

統計力學

馬上庚

V1.3

2026 年 7 月 10 日

序

本書是供研究所教學和參考之用。統計力學是一門基礎科學。近十幾年來，這門科學擴充得很快，是個研究熱門。本書的目的，不是在把這門學問作通盤介紹，而是把最基本的觀念陳述清楚，再用一些較新的題材，來作為應用例子。概念和應用並重。

今天的統計力學，已分科太細，應用太廣。讀者不可能讀一兩本教科書而成專家。教本的目的，只是幫忙讀者打穩基礎，把一些基本觀念弄清楚，學一兩手簡單的「招數」，以免以後自創門路時吃虧。目前市上教本甚多，不乏經典之作，但在觀念上，題材上，已略嫌陳舊。新書多偏於專門。時人多急於研究，少致力於教本。再者新知累積太快，寫一本長久性的教本，已是絕頂困難的事。此書是一本簡短的書，供一時之需。希望對今天的讀者有所助益。

統計力學是理論物理的一部門。它最出色之處，是它的應用。應用範圍包括物理、天文、化學、材料、以至於生物學。它是一個非常方便的工具，使我們能把物質的分子結構性質，和大尺度的熱力、電磁等性質，連接起來。就難易程度來說，統計力學的應用大致可分成「初等」和「高等」。初等部分大致是「理想氣體」，包括量子理想氣體。凡是粒子間交互作用不重要的情形，如自由電子模型，都包括了。其應用已非常廣泛。高等部分是對交互作用的討論，應用在交互作用很重要的情況，如變態現象。高等部分自然是困難得多。除了少數特殊情形，近似法和數值計算是僅有的解法。簡單、有效的近似法，往往是把問題簡化成某一種理想氣體模型。「平均力」近似法是一個重要的例子。

在我看來，高等統計力學是在固態物理興起之後的產物。雖然在四十年前統計力學和變態現象的關係已建立，但大多數的應用、發展，卻是近二十年的事，尤其是近十年來，更為蓬勃。大多數的應用，都是應固態物理之用。原因是固態物理現象繁多，實驗方法突飛猛進，而所觀測的物質，仍不似生物物體之複雜，因此理論的分析還大致可以配合。許多新的觀念，都是從固態物理得來。

本書的大部分篇幅，用在例子的討論。初等的例子用來澄清概念，高等例子用來討論現象和方法。事實上，基本觀念和應用是不能分開的。本書所有的例子，直接或間接，多少都是用來陳述一些基本觀念。應用例子的選擇，力求簡明，所以都是些極其簡單的模型。題材比較偏重於和固態物理有關的。我儘量選比較新的、有趣的、能激發讀者思考的題材。這本書應該可使讀者略窺統計力學的新貌。

我寫這本書的動機之一，是藉此發表一點自己的意見。我對一些基本觀念的看法，和傳統的看法不大一樣。我覺得統計力學是一門「頭重腳輕」的學問。也就是說，有很

多成功的應用，但對基本原理的了解，卻是很幼稚。但一般教本，常把統計力學看成一門完美無缺的學問。

大致說來，統計力學是以一些計算法則為中點，而後向上討論法則的應用，向下討論它的根源。（這些計算法則可以說是波次曼的求熵公式，或可以說是某形象發生機率和 $e^{-H/T}$ 成正比， H 是該形象的能量， T 是溫度）。應用方面的材料，琳琅滿目。但追溯根源的材料，相形之下太少，更少有適用於教本者。原因之一是多年來應用的成功，使人對這計算法則有了很強的信心。雖然對它的來源不清楚，只要會用它，也就不管清不清楚了。

還有一個原因是對根源的不了解。也就是說，至今仍不知道如何從力學觀點來了解這些計算法則。這些法則至今仍是一假設。許多書都是以計算法則為起點，不問根源，把這門學問看成一門純計算的學問。這種看法並無可厚非。糟的是，許多教本為了對學生有個交代，搞一些似通非通的花言巧語，企圖把這些法則說成一個已成立的「定律」。學生不懂，反正沒關係，只要到時會用法則帶公式解題目就行。這是我以前的學習經驗。

當然，許多成功的應用，並不需要深刻、正確的了解。這是科學發展的一大特色。不過，應用一推廣，遲早會出紕漏，進一步的了解就成了急務。今天，統計力學的發展，已到了必須追溯根源的時候。

這統計力學的假設，事實上是一個「獨立性」或「不規則」性的假設。如果能了解這假設，則有助於了解所有其他不規則現象，例如計算機的隨機數程式，反之亦然。

我以為對科學，或對一切學問，最基本的必要態度是「知之為知之，不知為不知。」所以，這本書很注重統計力學的弱點，計算法則的限度，及可疑的地方。雖然本書對重要的問題沒有解答，但儘量把問題說清楚。

從力學，電磁學的經驗，學生們總習慣於明確的定律。在此我卻會一直提出各種靠不住的地方。因此會帶來一種不安全的感覺。我希望這種不安全感會使讀者變得小心一點，養成懷疑的習慣。

本書分七篇，共三十章。這七篇是

- | | | |
|-----|----|-----------|
| 第一篇 | 平衡 | 第一至四章 |
| 第二篇 | 假設 | 第五至九章 |
| 第三篇 | 機率 | 第十至十三章 |
| 第四篇 | 應用 | 第十四至十九章 |
| 第五篇 | 變動 | 第二十至二十二章 |
| 第六篇 | 溯源 | 第二十三至二十六章 |
| 第七篇 | 凝結 | 第二十七至三十章 |

第一篇可以說是一個「準備活動」，複習一下常用的概念和名詞，將理想氣體（包括量子氣體）的種種溫習了。

第二、三、六篇着重在基本觀念的討論。統計力學是建立在一個大膽的假設上，這假設的含義並不是很明確。本書從分子運動的觀點來討論這假設，避免抽象的觀念，如「系集」。我的看法是，這系集觀念是不必要而且不合事實。機率在此是統計數字，一個

工具，不是一個原理。

第五篇討論一些不平衡的現象，目的是要討論平衡的維持。暫穩態、數值演象包括在這篇。

第四、七篇著重在現象的分析，即應用。包括一些較新的題材，如凍結雜質，超流性，二度空間的電荷氣體，等等。這些內容不是報道文獻中的成果，而可說是把我的一點研習感想，用最直截的方式，寫出來供讀者參考。我對這些題目的看法，並不一定是最正確的，而且可能偏見頗多。讀者善自斟酌。

本書的討論，不大嚴密，也就是說，許多結論都沒有嚴密的證明，而只用些簡單的例子來示範一下。這並不是說嚴密的證明不重要，而是它超出了我的知識範圍。本書的數學水準不高，用到的數學技巧也不多。可以說完全沒有複雜的計算。複雜的計算非常重要，但我以為只有讀者自己實地去計算才能學到計算方法。在書中講一大堆不會有太多好處。

有些十分重要的材料嫌太專門，沒有納入本書，例如臨界現象和「歸元羣」，（雖然變態現象頗佔了一些篇幅）。不平衡現象談得很少。應用例子偏重於簡單的固態物理問題。熱力學也講得很少。抽象的，形式上的東西儘量避免。有些材料，僅見於雜誌，而尚未見於其它書本，如第十四章講的均功係數和碰撞時間的關係，第二十四章講的重聚現象，二十五章的從軌跡求熵。許多重點、說法和一般教本不同，如強調觀測時間和平衡的關係，暫穩態的重要，及超流態和「繞圈數」之守恆的密切關係，等。

閱讀本書，並不需要很深的數學修養。大學量子力學所用的數學就夠了。物理方面，讀者需要有大學程度的力學、量子力學、熱力學、電磁學的常識。本書對讀者的要求，主要是謹慎，獨立的思考。統計力學在基本物理學中，是最難的一門。本書不是容易唸的。習題是內容中重要的一部分。不做習題，則不但應用技術學不到，基本觀念也不會學到。

讀者須牢記：這本書上說的，或其他書上說的，都不是您自己的見解。自己對統計力學的看法，是要自己去思考，去建立。這本書和其他的書，只是作您的參考，不是要牽着您走。

我寫這本書還有一個動機。有鑑於今天中文科學書籍之極度缺乏，這本書雖不足以有很大的作用，但至少有一點點幫助。我深信基礎科學，如不用本國文字，一定說不清。教本必須國人自寫。近百年來科學人員多習慣於用外文寫研究報告。請他用中文寫書，就說「我不能」。事實上是「不為」，非不能也。我自己國文程度甚差。寫此書，是一大膽嘗試。開始覺得生硬，但很快就順手了。到底科學不是文學。用本國語言寫科學書，只要有內容，文字絕無問題。本書如不易讀，主要是內容難懂。作者的國文差，是次要原因。

這本書的大部分，是在民國六十六年及民國七十年，我在清華大學執教時所寫。許多位教授和同學，給了我指示，幫助及鼓勵，特別是李怡嚴、單越、閻愛德、倪維斗、石育民、黃幸美、郎棣、顏晃徹、陳通等教授，及林其隆、楊芳鏗、陳俊良、林達觀等同學。在此向他們致謝。清華物理研究所的行政、文書同仁也給了我不少協助，特別是

列位所長及張月梅小姐，我也一併致謝。

我更要謝謝我父、母親。對我的工作，他們一向盡心盡力支持。這本書得以順利完成，也靠他們的鼓勵和支持。我對他們，卻少有孝敬。今以此書獻，以略慰慈心。

本書內容，待指正之處甚多。希望科學界人士不吝賜教。

民國七十一年春，馬上庚謹識

注意事項

1. 教學和閱讀

本書提供一學年（九個月課程）的教材。主要對象是物理、材料科學、化學的研究生。

大致上，前三篇較淺易，後四篇較深，每一章都是由淺而深。教材的取捨，當然是由教師斟酌學生的程度和需要，及教師自己的意見來決定。以下是幾點建議，並指出一些教學、閱讀該注意的事項。

（甲）請特別注意討論，分析不同的看法，不要用教條式的講法。頭三篇的材料，最好不削弱。第六篇是總論性的，亦不應略去。

（乙）數學式子的推導，不可忽略。本書避免了任何複雜的計算，目的是使學生可以把書中所有的式子推導做一遍。推導的主要功效是了解各種近似，假設的意義和效果。

（丙）每一章後，有討論問題。這些問題包括許多常見的練習題。但也有很多供討論用的，沒有「標準答案」，我自己也不知道如何回答的問題。此類問題，不應忽略。

（丁）本書所列參考資料，並非必要教材，而是供進一步研習參考之用，或僅指明圖表的來處。我以為，研究所教學，仍應以訓練學生自己的思考為主。先自己想，再去翻書刊，以查出某一項特別資料。自己觀念越清楚，參考資料越有用。當然，多看參考書，仍是有用的。見多則識廣。可惜的是，今天大部分科學文獻是外文書刊，不易吸收。（不過，如果基本觀念清楚，常識夠，外文學書刊並不很難讀。觀念不清，外文再好也沒用）。因此，教師的任務，也要包括介紹一點其他資料，以充實教材。統計力學的中文教本和參考書籍，為數亦不少。教師和學生應多涉獵。

（戊）學習時遭遇困難的原因，大多是初級的東西沒學好，或忘了，不是新資料太難，也不是缺乏參考書。常常複習初等的材料，是十分重要的。「溫故而知新」，真是再正確不過。

2. 名詞

今天的科學，有一特點，就是名詞和術語的泛濫。（西方的拼音文字，很適合於大量製造新字，只可惜除了幾個專家之外，沒人看得懂，過一段時間，字又被改了，或忘了）。因此有人誤以為學習科學，就是認些名詞，說幾句術語。這種誤解，中外都常見。

對一門基礎科學而言，名詞術語並不重要。教本的目的，是把一套基本觀念，分析方法說清楚。重點在解釋，並不需要很多術語或名詞，更不需要外國文字。

名詞、術語不是科學的本身，純是一種習慣，是一種表達工具。越少，越簡單，越好，但不能沒有。初等科學的名詞術語，早已通用於中學教本及常識書刊，本書亦沿用之。至於高等科學，由於中文書刊少，還沒有建立一套基本的名詞術語習慣。本書大致沿用教育部審定者，（見「科學大辭典」，自然科學文化事業公司，民國七十年版），即照英文名詞習慣直譯者。但英文名詞用法不合理之處甚多，習慣亦多有不合用於中文的。因此，本書自訂了少數名詞。例如，本書不用「罕米吞函數」，而用「總能函數」，或「能量函數」。我以為，像能量這樣常用的觀念，不該沿用英文人名的用法。還有幾個：不用「化學勢」，用「人口壓」。不用「玻色粒子」，「費米粒子」，而用「合羣粒子」，「不合羣粒子」，等。閱讀本書時，自然會了解這些名詞的用意。既然中文科學名詞還沒有一套習慣用法，本書的用法，可算是一點建議。希望讀者勿在名詞術語上花功夫。教本的內容，在討論和解釋，不在名詞和術語。更切忌把中文名詞翻成英文，發現見過這英文字，就自以為懂了。認得英文名詞和了解名詞的意義，完全是兩回事。

3. 單位和常數表

為求討論的方便，數學式子的簡短，本書把熱常數 k （即波次曼常數）設為 1，常見的 kT 只寫成 T 。溫度 T 看成一能量，能量亦可用溫度單位度量。量子常數 $\hbar$ （即普朗克常數除以 2π ），亦設為 1。不過在這些常數的角色不明顯時，還是寫出來。以下單位和常數表可以作換算之用。

熱常數 k = 每 1°K 的能量，即

$$\begin{aligned} k \times 1^\circ\text{K} &= 1.38 \times 10^{-16} \text{erg} \\ &= 8.62 \times 10^{-5} \text{eV}。 \end{aligned}$$

克分子數 N = 每克分子量物質中的分子數
 $= 6.02 \times 10^{23}$ 。

氣體常數 $R = kN = 1.98 \text{卡/克分子}$ 。

注意: $1\text{eV} \approx 10^4^\circ\text{K}$,

$1 \text{卡/克分子} \approx 0.5^\circ\text{K/分子}$ 。

量子常數 $\hbar = 1.05 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$ 。

$\hbar = 2\pi\hbar$ 。

$$1\text{eV}/h = 2.42 \times 10^{14} \text{sec}^{-1}.$$

$$\text{質子質量} = 1.67 \times 10^{-24} \text{ 克}.$$

$$\text{電子質量} = m = 9.11 \times 10^{-28} \text{ 克}.$$

$$\text{電子電荷} = -e,$$

$$e^2 = (4.80 \times 10^{-10})^2 \text{erg} \cdot \text{cm}.$$

$$\text{氫原子半徑 (波耳半徑)}$$

$$= a = 0.529 \text{ \AA}.$$

$$\text{氫原子電子束縛能量} = e^2/2a$$

$$= 13.6 \text{eV}.$$

$$\text{波耳磁矩} = \mu_B = e\hbar/2mc = 9.27 \times 10^{-21} \text{erg/G}$$

$$\text{G} = 1 \text{高斯}.$$

4. 常用數學資料表

以下列出幾個常用公式與數字，這並不能取代數學手冊，但在手邊沒有手冊時，可能會有幫助。

(甲) δ 函數

$$\theta(x) = 1, \quad x > 0,$$

$$= \frac{1}{2}, \quad x = 0,$$

$$= 0, \quad x < 0,$$

$$\frac{d}{dx}\theta(x) = \delta(x)$$

$$\int_a^b \delta(x) dx = \theta(b) - \theta(a)$$

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$$

$$\text{sgn} x = \frac{x}{|x|}$$

$$\frac{d}{dx} \text{sgn} x = 2\delta(x)$$

$$\delta(x-a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-a)}$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-a-nb) = \frac{1}{b} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{i2\pi m(x-a)/b}$$

(乙) 常用數據和公式

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-x} = \Gamma(n+1) = n!$$

$$\Gamma(1+n) = n\Gamma(n)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} = 1.772$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$\ln\Gamma(1+x) = -Cx + O(x^2)$$

$$C = 0.5772 = -\int_0^\infty dx e^{-x} \ln x$$

$$N! = N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} \left[1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \cdots \right]$$

$$\int_0^\infty \frac{dx}{e^x + 1} = \ln 2$$

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = \frac{3}{2}\zeta(3), \quad \zeta(3) = 1.202$$

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\zeta(3)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2/(2a^2)} e^{-ikx} = \sqrt{2\pi a^2} e^{-1/2 k^2 a^2}$$

$$\tanh^{-1} x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} = x + \frac{x^3}{3} + \cdots, \quad |x| < 1$$

$$\coth^{-1} x = \frac{1}{x} + \frac{1}{3x^3} + \cdots, \quad |x| > 1$$

(丙) 方便數字

$$\ln 2 = 0.693$$

$$\ln 10 = 2.30$$

$$\sqrt{\pi} = 1.77$$

$$6! = 720, \quad 9! = 362880, \quad 12! \approx 4.8 \times 10^8$$

$$2^{10} = 1024, \quad 2^{15} = 32768, \quad 2^{20} \approx 10^6$$

目录

1. 教學和閱讀	7
2. 名詞	8
3. 單位和常數表	8
4. 常用數學資料表	9
第一篇 平衡	17
第一章 平衡	21
1. 平衡和觀測時間	21
2. 平衡和分子運動	22
3. 大尺度改變和局部平衡	22
4. 物質的結構	23
5. 補充、結論	24
第二章 熱力學的基本觀念	27
1. 平衡態和可逆過程	27
2. 功和熱	27
3. 絕熱過程和熵	29
4. 絕對溫度和熵	32
5. 理想氣體	34
6. 熱力學第二定律	37
7. 熱機的效率 and 速率	37
第三章 細節平衡定律	43
1. 位子的能量分佈	43
2. 不合羣粒子的分佈	47
3. 守恆定律，人口壓和熵的常數項	49
4. 合羣粒子的分佈，熱輻射	51
5. 化學反應，濃度定律	53

第四章 金屬電子	57
1. 高密度理想氣體	57
2. 熱容率	59
3. 週期性結構的影響	62
4. 電子引起的結構改變	67
 第二篇 假設	 71
第五章 分子運動幅度和熵，基本假設	75
1. 運動幅度	75
2. 計算熵的假設	76
3. 不合羣粒子	77
4. 理想氣體	79
5. 高度空間的一些特徵	82
6. 尖峰積分和大數定律	83
7. 能量均分定律	84
8. 活動範圍面面觀	85
9. 軌跡和活動範圍	87
第六章 基本假設的初步應用	91
1. 部分和總體 分類和綜合	91
2. 振動	95
3. 底拜模型	97
4. 音子和第二音波	101
5. 一般結論，平均值和常態分佈	107
第七章 計算法則	113
1. 各種熱位能	113
2. 各式計算法則	116
第八章 示範例子	125
1. 時間尺度和活動範圍	125
2. 氫分子氣體	129
3. 一度空間模型	133
第九章 楊、李定理	141
1. 巨觀極限（即「熱力學極限」）	142
2. 定理的推廣	145

目錄	13
第三篇 機率	149
第十章 機率和統計	153
1. 機率的應用和濫用	153
2. 分佈和平均值的統計	154
3. 機率的一般定義	160
第十一章 獨立和紛亂	165
1. 獨立現象、定義和後果	165
2. 獨立的檢驗	169
3. 不規則數列	170
4. 散射實驗和相干函數的測定	172
第十二章 許多獨立變數之和	179
1. 常態分佈	179
2. 中央極限定理，簡單說法	180
3. 高次平均值和連接值	183
4. 連接值展開定理	185
5. 中央極限定理，廣義說法	187
6. 重複試驗和機率的測定	188
7. 不規則運動，擴散	190
8. 巨觀變數的起伏	192
9. 起伏和基本假設的延伸	193
第十三章 相干函數	199
1. 感應和起伏	199
2. 密度相干函數	202
3. 不合羣粒子氣體	206
4. 量子力學中的感應和相干函數	208
第四篇 應用	213
第十四章 理想氣體定律之修正	217
1. 分子間的作用力	217
2. 理想氣體定律之修正	219
3. 碰撞的逗留時間	220
4. 量子力學結果	223
5. 結合態，勒文生定理	225

第十五章 異態共存	229
1. 氣態和液態	229
2. 水珠的消長	232
3. 潛熱和分子作用能	234
4. 熔解, 林德曼公式	235
5. μ_1, μ_2 的定義	236
第十六章 磁性	241
1. 順磁性	241
2. 磁化效率	244
3. 帶電粒子的反磁性	245
4. 自轉的交互作用	251
第十七章 易形模型	257
1. 易形磁鐵, 一度空間	257
2. 二度空間, 易形鐵磁性的證明	259
3. 其它易形模型	264
第十八章 雜質和運動	267
1. 溶液和滲透壓	267
2. 有效作用能	268
3. 低密度情形	269
4. 走動雜質和固定雜質	271
5. 凝態	274
第十九章 靜電作用	279
1. 短距離和長距離都重要	279
2. 離子氣體和溶液	280
3. 金屬電子	282
4. 電子晶體	283
5. 二度空間的電荷氣體模型	284
第五篇 變動	291
第二十章 氣體運動方程式	295
1. 流動和碰撞	295
2. 沒有碰撞的情形, 離子振動	296
3. 零點音波	298

目 录	15
4. 碰撞和擴散	300
5. 碰撞和聲波，黏性和熱傳導	302
6. H -定理	306
第二十一章 擴散方程式	309
1. 簡單的應用例子	309
2. 暫穩態	313
3. 轉換成波動方程式	314
4. 擴散方程式的推導	315
5. 二態小集團模型	318
第二十二章 數值演象	325
1. 分子運動數值解	325
2. 隨機數列	326
3. 隨機數演象法	327
4. 該注意的觀念問題	329
第六篇 溯源	333
第二十三章 熱力學定律	337
1. 絕熱過程	337
2. 絕熱過程和熵	340
3. 熱力學第二定律	340
4. 熱力學第三定律	343
5. 凝聚態和第三定律	345
第二十四章 重聚現象	349
1. 黏液瓶示範	349
2. 示範的分析	351
3. 自轉重聚實驗	352
4. 離子氣體電荷重聚	354
第二十五章 從運動軌跡求熵	357
1. 巧合次數和區域大小	358
2. 物體各部之獨立性	360
3. 相干時間	361
4. 計算過程	361
5. 暫穩態的熵	363

6. 熱力學第三定律	364
第二十六章 基本假設的來源	369
1. 基本假設	369
2. 遍歷性和系集	370
3. 混合性和獨立性	372
4. 機率和實驗	374
5. 軌跡的不穩性	376
6. 一般獨立性問題	379
7. 應用方面的困難	379
第七篇 凝結	383
第二十七章 平均力解	387
1. 平均力	387
2. 總磁矩	389
3. 熱位能和異態共存	391
4. 易形格子氣體	393
5. 凡得瓦公式	396
6. 凝結現象的共同性質	398
第二十八章 分界面的起伏	405
1. 液面模型	405
2. 易形模型分界面	408
3. 晶體表面，電荷氣體模型	411
第二十九章 連續對稱模型	417
1. 平面向量模型	417
2. 晶體的密度起伏	419
3. 量子向量模型	421
4. 連續對稱和柔軟波	423
5. 凝結的缺陷	425
第三十章 超流性原理	433
1. 量子格子氣體	434
2. 基態和低溫模型	436
3. 流動狀態，繞圈數	438
4. 超流的穩定性	440

第一篇

平衡

本篇分四章，略述最基本的觀念，並討論些簡單例子。第一、二章複習平衡的觀念及熱力學的定律。特別強調平衡態非瞬時形態以及觀測時間的重要性。熱力學的最突出的特點是「熵」的出現。第三章討論細節平衡定律，強調分子間作用為平衡之本。第四章討論金屬電子，複習一些基本固態物理常識，及統計力學的初步計算方法。

這一篇可以說是一個準備工作，各種基本觀念，將在以後各篇重新分析。

第一章 平衡

本章討論平衡這個最基本的觀念，特別強調平衡和觀測時間的關係。從分子運動的時間尺度來看，平衡是一長時間觀測下的狀況，而非一瞬時形象。討論平衡，必須考慮觀測時間的大致長度。

1. 平衡和觀測時間

基本觀念的來源，總是一些簡單的現象。平衡是熱力學和統計力學最基本的觀念。現在用幾個簡單的例子，來說明平衡的意義。並且談一談它所牽涉到的一些問題。

平衡是指一種不變動和靜止的狀態。例如一張古畫掛在牆上，即是一種不變動的狀態。不過這種不變動的狀態只是一種近似，而不是絕對。這張古畫從它的產生到現在，已經過了不少的變動。例如，由於和空氣的化學作用，有些顏色已經不是以前早先的顏色了，紙也變黃了。所以講到平衡，我們必須牽涉到觀測時間的問題。如果觀測時間很短，譬如說「一秒鐘」、「半秒鐘」，或者「兩三天」，或者「一兩年」，這張畫都可以看成是在一種平衡狀態，因為在上述的觀測時間內，它的改變是相當微不足道的。不過假如現在用一段很長的時間做觀測時間的話，譬如一百年、兩百年，那麼這張畫便不能被看成是在平衡狀態了。因為它的改變已經是很顯著，不能被忽略了，且不提掛畫的釘子或牆壁的早已破損。多少是微不足道？多少是不能忽略？這當然是要看分析的目的來決定了。一般說來，討論平衡，必須在一定觀測時間內。這範圍的規定，要看觀測者的需要和興趣。

現在看另外一個例子。從一個熱水瓶裏面倒一些滾水在一個小茶杯內，幾秒鐘之後杯中的水便成爲一種靜止不變的狀態。這狀態就是平衡狀態。杯中水的容積，可以從水的高度及杯子的口徑量出。水的溫度則可以用溫度計量出。在一兩秒鐘之內，這些測量值大致都是不變的，也就是說，觀測時間必須小於一兩秒鐘。如果時間太長，則溫度的改變已經顯著，水就不能被看成是在一平衡狀態。反之，一個鐘頭之後，水的溫度已經和室溫一樣了。如果室溫在數小時內不變，水的溫度也因此不會改變，所以這時的觀測時間只要是在數小時範圍之內，這杯水都可以算成是在平衡狀態了。不過水分子因不斷的從水面上蒸發出去，雖然在數小時之內，水的容積不會改變很多，但如果時間太長，比如兩三天之後，水就慢慢乾掉了，所以觀測時間長過兩三天，這杯水就不能算是在平衡狀態中。過了好幾天後，水完全乾了，這個乾杯子又可以算做是在一種平衡狀態中。

這個空杯子並不是在一種絕對不變的狀態下，因為杯子的分子也是在不斷的蒸發中，雖然在幾年之內並沒有顯著的改變。

這些例子指出，觀測的時間不能太長，否則平衡就沒有意義。世界上沒有絕對不變的東西，不過我們可以用各種不同的器具使平衡的時間範圍延長。譬如我們可以把古畫放在鏡框裡，把水放在熱水瓶裡。不過絕對的封閉是不可能的，總會有一些能量流入流出。注意：沒有一種容器是可以永遠不壞的，任何在張力或切力下的物質，都是在一種暫穩的狀態之中，而不是絕對的穩定。只要觀測時間不是很長，物體沒有什麼明顯變化，這種狀態，我們就叫它做平衡，這樣的定義是相當模糊的，比較明確的定義和進一步的了解，要等我們分析過很多例子之後。

2. 平衡和分子運動

平衡這個現象，是從一個大尺度的觀點來看的一個現象。大尺度就是比分子大小大很多的尺度，也就是所謂「巨觀」尺度。以上討論的時間也是一種巨觀的時間。也就是說，比分子運動之時間尺度大很多的时间。從「微觀」的觀點看，也就是說從一個分子大小尺度的觀點來看，那張古畫是由許多許多分子所構成的，這些分子不斷的振動，前述那一杯水中的水分子也是不斷做非常複雜的運動，沒有一個分子是靜止不動的。大尺度的現象和性質，是這些非常複雜的分子的運動，在觀測時間內的平均。從小尺度的觀點來看，平衡是一個非常特殊的運動狀況。這個運動狀況的特點是：在某觀測時間範圍內，大尺度的性質不變。統計力學的目的，就是要了解分子運動和平衡的關係。

平衡既然是靜止不變的狀態，則所有因時間而變的現象，都可以稱為是不平衡的現象。熱、電的傳導，聲音的傳播，以至於刮風、下雨都是例子。不平衡現象的了解，也是須要從分子運動來著手。要了解平衡必須分析維持平衡的種種因素，也須要討論產生變化的種種因素。所以，研究平衡，免不了要牽涉到不平衡的問題。

以上我們強調平衡和觀測時間的密切關係，主要原因是使讀者對統計力學的應用範圍有較正確的印象。一般教科書多從「絕對平衡」的觀念著手。所謂「絕對平衡」是理想化的，它是指絕對封閉的物系，在無限長的時間觀測下的狀態。或也有用更抽象的觀念作為平衡的定義。這樣的做法，並無可厚非，且開始時，使討論比較簡明，但是讀者的思想會比較受限制。許多統計力學可以分析的問題，在這理想化的定義下，都成了「不平衡」的問題。我們從頭開始就把時間放在平衡的定義裡，這看來像是增加麻煩，但以後讀者在應用統計力學時，會靈活得多。

3. 大尺度改變和局部平衡

以上我們強調，平衡是一大尺度的現象。從分子尺度看來，它不是一個瞬時性質，而是一個長時間觀測下的性質。從大尺度看來，觀測時間不能太長，否則難以維持不變。現在我們用流體力學的公式為例，來更進一步地強調大小尺度的重要性。

大尺度的氣體的運動，多可以用以下方程式解釋：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= 0, \\ \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} &= -\nabla p.\end{aligned}\quad (1)$$

式中 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 是在位置 $\mathbf{r}$ ，時刻 t 的質量密度， $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 是氣流速度， $p(\mathbf{r}, t)$ 是氣壓， $\rho \mathbf{v}$ 是氣流量，也是動量密度。第一式指出質量不減，第二式表明牛頓定律，即動量改變等於所受之力。我們把氣體的黏性略去了，以求簡明。

[(1) 的意義，用積分式看得更清楚

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \int \rho d^3 \mathbf{r} + \int d\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v} \rho &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \int \rho \mathbf{v} d^3 \mathbf{r} + \int (d\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} &= - \int d\boldsymbol{\sigma} p.\end{aligned}$$

$d^3 \mathbf{r}$ 的積分包括某區域內的點， $d\boldsymbol{\sigma}$ 積分包括該區的表面。]

注意 (1) 中的時間，空間尺度都是巨觀尺度，微分量 dt 是看成一個相當長的巨觀的觀測時間。

$$dt \gg \tau. \quad (2)$$

τ 是分子運動時間尺度，在此大約是「平均自由時間」即一個分子在兩次碰撞間的自由飛行時間。空間的微分 $d^3 \mathbf{r} = dx dy dz$ 是很大的空間，比分子運動空間尺度大很多

$$dx \gg \lambda. \quad (3)$$

λ 是「平均自由距離」， $\lambda \sim \tau v$ ， v 是分子平均速度。在觀測時間 dt 內，容積 $d^3 \mathbf{r}$ 內的氣體大致是一平衡態，是為「局部平衡」。不過如時間比 dt 長很多，空間比 $d^3 \mathbf{r}$ 大很多，則有變化而不平衡。這變化可由 (1) 描述。

(2) 和 (3) 指出了 (1) 的應用範圍， p 、 $\mathbf{v}$ 、 ρ 各量的改變必須相當平緩， τ 和 λ 的大小要看情形。

有一點該特別注意：(2) 和 (3) 並不是很明確， dt ， dx 都是越大越好，其最低限度是什麼？ 10τ ， 10λ 還是 1000τ ， 1000λ ？原則上這些問題可以用微觀的分析來回答。也就是說，原則上可以從分子運動觀點導出大尺度運動方程式，但事實上這些問題是極其困難的問題，以後我們會討論這些特殊情形，以指出這困難的程度。

4. 物質的結構

在不同的環境下，物質會有不同的平衡性質。所謂環境是指溫度、壓力、磁場，等因素。這些環境因素在某些限度內，可以在實驗室內製造和控制。所謂平衡性質，是指物體的結構以及熱力、電磁、彈性，等性質。統計力學面臨的問題是如何從分子的運動來分析、了解這些性質。現在簡單的複習一下物質結構的一些特徵。一般物質都可以看

做是一大堆核子、電子的合成物。不同的合成、運動方式，造成不同的結構和性質。如果一個或數個核子吸住幾個電子而結合成一個體（即原子或分子），且各個體間不結合，各自運動，則成流體。如果核子不能東跑西跑，則成固體。如果作不規則排列，則成「凝滯體」或「玻璃體」，如果作整齊排列，則為「晶體」。固體中若有自由來往的電子，則為導體，否則為「絕緣體」。低溫的氦液（近於絕對零度）是「超流體」，一點黏性也沒有。許多金屬、合金，在低溫時是「超導體」，一點電阻也沒有。

每個電子都具有自轉，形成磁二極，或「磁針」。在磁場內，衆二極順着磁場排列，是為「順磁性」。如果這種排列不需要外加磁場，則是「鐵磁性」。如果磁針的排列是規則的一上一下，則為「反鐵磁性」。如果磁針排列是混亂的，則為「凝滯磁性」或「玻璃磁性」。

以上只是略提幾個不同的結構特點。不同的分子，不同的晶體，不同的膠體，何止幾千萬種。今天材料科學興盛，人工合成的物質更是與日俱增。*

物質的結構，和其他性質隨溫度、壓力和其它環境因素而改變。這些改變可說是種類繁多。現在把一些較熟知的例子列在表 1。從冰點 273°K （即絕對溫度 273° 度）向上看：水在 373°K ，一大氣壓下，沸騰氣化，鐵的磁性在 1043°K 消失。鐵在 1808°K 熔為液態，鎢在 3653°K 熔解。從冰點往下看，氧氣在 90°K 液化，二氧化碳在 78.5°K 由氣體結合成固體（乾冰），鉛在 7.19°K 變成超導體，氦在 2.17°K 變成超流體。以上例子是一些隨溫度升降的突然的改變，即所謂「變態」或「變相」。突變發生時的溫度稱為「變態溫度」。不在變態溫度時，小幅度的溫度變更，只會引起小幅度的物性改變。

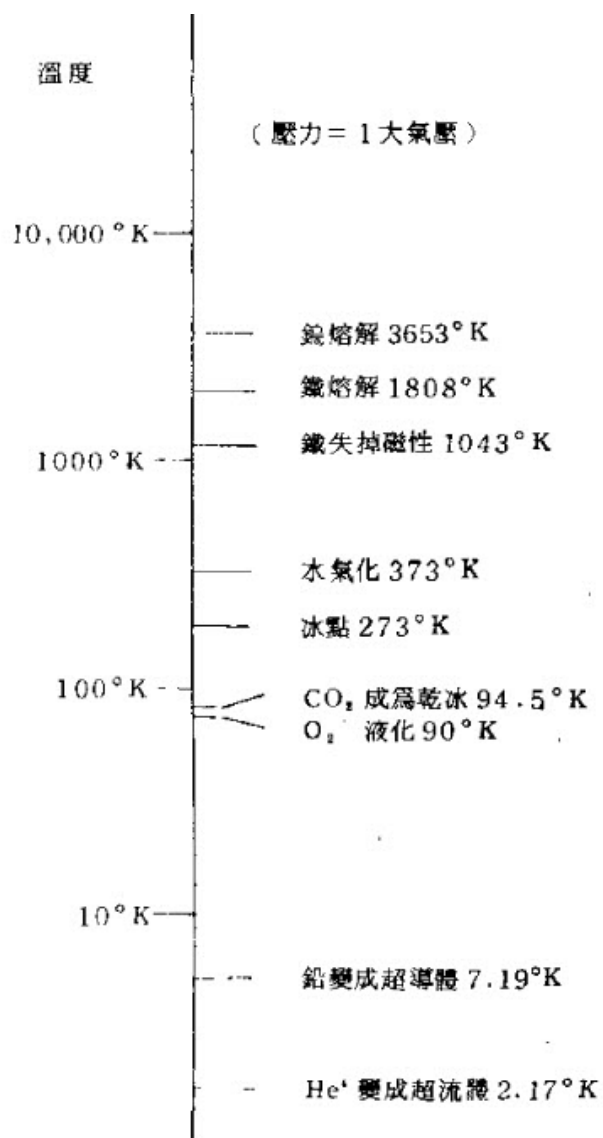
5. 補充、結論

現在總結一下，並作幾點補充：

- ① 從分子運動觀點來看，「平衡」不是指某一時刻各分子的位置和速度，而是指一段長時間的運動狀況。平衡的觀測不是瞬時的，而是長時間的。
- ② 這觀測時間的長度，是由觀測者決定。平衡性質是指各種量在這時間內的平均值。例如晶體結構是由諸核子的位置所確立。這結構是一平衡性質。此地所指的「位置」，是一核子位置在觀測時間內的平均位置。每個核子都在振動，其瞬時位置一直在改變。
- ③ 平衡的特徵是：這些平均值不隨觀測時間的長度而異。例如，觀測時間加倍或減半，各平均值不變。但是，如果觀測時間改變太多，超出了某一範圍，則這些平均值就變了。這物體的狀態就是不平衡了。這範圍愈小平衡性質愈模糊。
- ④ 我們把所有的這些平均值都看作平衡性質，不僅是幾個大尺度的性質。例如，固體中每一分子的平均位置都是一平衡性質。晶體中固定的雜質、裂縫都是平衡性質。

*見材料科學書籍，如唐江濤（1971）

表 1: 物性隨溫度改變的一些例子



- ⑤ 有些平衡性質和分子運動的關係不大明顯。例如溫度，和以後要仔細討論的「熵」。
- ⑥ 以上對平衡的討論當然不完全，更明確的定義和更深的了解需要談到許多別的特性，例如「細節平衡」，及物體各部運動的「獨立性」等。再者，所謂大小尺度的分野，有時不一定很清楚。也就是說「巨觀」和「微觀」之間，有時並沒有明確的界限。

總言之，我們需要分析的，不總是一些清清楚楚的題目，而常是一些複雜而含糊的現象。

討論問題一

1，炭有兩種常見的晶體結構，即石墨和鑽石。在日常時間尺度下，兩者都有很明確的平衡性質。

問：在無限長的時間尺度下，那個比較穩定？（答：石墨比鑽石穩定。讀者可參考固態物理資料，找出兩者的能量。）

2，硫的晶體有許多種，它的液體、氣體的構造都十分有趣。讀者去找本化學書或有關硫的書去看看。

3，圖 1 示一杯子，封在一低溫盒子裏，杯中裝了液態氦，如果溫度降低到 2.18°K 以下，杯中的液氦就會流到杯外，直到杯內外液面高度相同為止。請閱參考書，了解這現象。

4，如果溫度比 2.18°K 高些，杯中的液氦是不是有辦法跑出來？

5，杯子裡是水，溫度是室溫，情形又如何？



圖 1

暗示：4、5 和 3 的主要不同處在時間尺度。

第二章 熱力學的基本觀念

熱力學的討論對象，主要是能量的交易（功和熱）及平衡性質。它不考慮物質的結構，只分析巨觀的變化。本章只是對基本的假設和觀念作一複習，以作為討論統計力學的準備。

1. 平衡態和可逆過程

熱力學的基本假設是：在一定環境之下，物體有一定的平衡性質。環境由溫度、壓力、磁場等外力所確定，一旦這些因素定了，平衡形態也定了。這假設在很多情況下，頗與經驗相合，但例外情形也不少。

這假設有一重要的結果，即「可逆」過程的存在，也就是說，把環境因素改了，再改回來，則物體的形態也會回到原來的形態。如果不回到原來形態，則同一環境下就可以有不同的形態了。例如，把一瓶室溫的水加到高溫，再冷回室溫，這瓶水又回到原來形態，所以這些過程是可逆的。但把一塊鐵加熱到很高的溫度，再突然冷卻下來，這塊鐵的許多性質會改變。不同的加熱冷卻速度可以導致不同的結構。所以這些過程不是可逆的。要了解這些過程和鐵的性質，必須要討論詳細結構的改變。

我們現在只討論可逆過程。一般說來，平緩的改變過程多是可逆的，而突然劇烈的改變常為不可逆。當然，平緩和突然要看是照什麼時間標準。大致說來，改變過程經過的時間，必須比分子運動的時間尺度要長很多，這種過程才是平緩。

2. 功和熱

一個物體的能量，可由外界因素來改變，如把物體拉長，或壓縮，或加以磁場等。這些外力都可以對這物做功，而增加物體的能量。「力」乘上「位移」，（即座標之改變），即得所作之功。例如，以拉力 f 把一鐵棒子拉長 dx ，便對它做功 dW ，

$$dW = f dx. \quad (1)$$

符號 d 上多加一橫，表示 dW 並非一函數“ W ”之微分，而只是表示一小量而已。如果在磁場 h 中，總磁矩增加 dM ，則物體能量增加為

$$dW = h dM. \quad (2)$$

如果定棒子一端，而加轉矩 η 於另一端，扭轉 $d\theta$ 角，則能量增加

$$dW = \eta d\theta. \quad (3)$$

再舉兩個力和坐標的例子：壓力 p 是改變容積 V 的力，它所做的功是

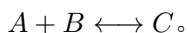
$$dW = -pdV. \quad (4)$$

式中 $-dV$ 是被壓縮了的容積。另外，如「粒子壓」或「人口壓」 μ 是改變粒子數 N 的力。例如，一碗水中溶有氣，其數為 N 。水面上空氣的氧分子，對水面下的氧分子來說，是具有人口壓的環境，如果壓進去 dN 個分子，則 μ 做的功為

$$dW = \mu dN. \quad (5)$$

同樣，空氣中的氮氣，水蒸氣也對這碗水有人口壓。 μ' ， μ'' 分別是能改變水中氮分子數 N' 和水分子數 N'' 的力，每一種不同的粒子都具有人口壓。

人口壓大概不是個熟知的觀念，因此我們補幾句。人口壓是增加人口的力量，在討論化學反應時，十分重要。各種分子的人口壓決定反應進行的方向，例如分子 A ， B 合成 C ，或 C 分解為 A, B 的反應



分子 C 的存在，對 A 、 B 人口加壓，反之， A ， B 對 C 的人口加壓，在平衡時，兩邊人口壓抵消

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C.$$

以後講化學反應時，會再講這些。

此地人口壓和社會科學中講的人口壓有相同意義，早婚、多子、長壽都會增加人口壓。增加就業機會，改善生活環境會減少人口壓。都市興起，就業機會多，人口壓落到鄉村之下，於是人口涌向都市，但人一多，環境開始惡化，職業減少，都市人口壓上升，於是人口的流動就會慢下來。

長度 X ，磁矩 M ，扭轉角 θ ，粒子數 N ， N' ， N'' 都是計量物體的形象、狀態的坐標。它們都可稱作「總體坐標」。而拉力 f ，磁力 h ，轉矩 η ，人口壓 μ ， μ' ， μ'' ，都是外力，是改變坐標而做功的力量。

這些總體坐標是大尺度坐標，或稱為「熱力學坐標」。至於計量詳細分子結構的小尺度坐標，則不在熱力學內出現。當然，小尺度的分子運動不但存在，而且十分重要。能量可以從物體內流出或由物體外流入，而以上各總體坐標可以不變。這就是所謂熱流，是小尺度運動的結果。小尺度運動是絕對不能忽略的。但我們並不需要把每個分子的坐標拿出來分析。熱力學最突出的特點是：它另加了一個新的總體坐標來總計這些小尺度運動的程度。這新的總體坐標就是「熵」，我們用符號 S 代表，增加這新坐標的「力」就是絕對溫度，它所加的能量是

$$dQ = TdS. \quad (6)$$

爲什麼“ T ”剛好是絕對溫度？這可以說是巧合，也可以說是一種選擇。現在來仔細討論這個問題，並複習一些名詞和定義。

我們稱 (1) 至 (5) 這些能量的改變的總和爲「功能」 dW ，是因爲大尺度坐標改變而來，是外力對物體所作之功。稱 (6) 爲「熱能」 dQ ，是因小尺度分子運動之改變而來，是由外界流入之能量。總能量的改變爲二者之和。

$$dE = dW + dQ. \quad (7)$$

這是熱力學第一定律。這定律陳述能量不滅定律，指出功和熱兩種不同的改變能量的方式。

3. 絕熱過程和熵

如果 $dQ = 0$ ，即在改變過程中沒有熱流出入，則此過程稱爲「絕熱過程」。絕對的絕熱不大可能。照經驗，有些材料比較能絕熱，如石頭、棉被。有些很差，如金屬。如果改變過程快，則熱量出入少。時間越長，越不易絕熱。以絕熱過程爲出發點，我們可以一步步訂出「熵」這個觀念。爲求簡明，我們先考慮某物體的一個座標 X 。圖 1 中的橫軸是 X ，縱軸爲該物之總能量 E 。 (X, E) 平面上每一點代表一平衡態，從平衡態 A ，經由絕熱過程，可以把形態改變到 B ，或用其他絕熱過程，亦可達到同一曲線上任一點。同樣，我們可以從 A' 開始，用絕熱過程達到 B' ，或曲線 $A'B'$ 上的諸點。從一曲線到另一曲線，則必須加熱或放熱。

圖 1 上的各曲線，都是這樣由絕熱過程畫出。這羣曲線，可以用一函數 $g(X, E)$ 的等值線表示：

$$g(X, E) = \sigma. \quad (8)$$

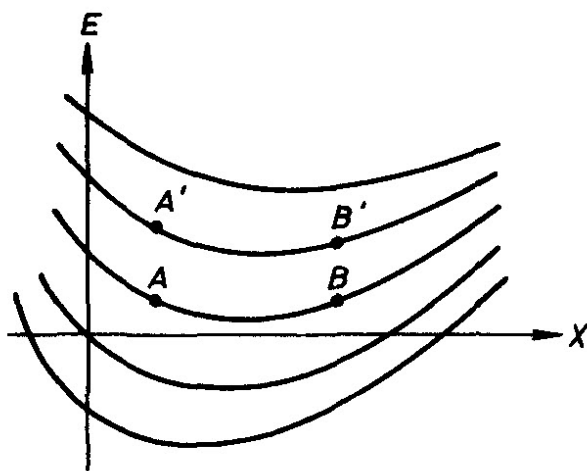


圖 1

每一曲線有一常數 σ 。這情形和地圖上的等高線一樣，同一高度的點，可連成一曲線。反之，平面上任一羣曲線，都可以想做某地勢圖的等高線。 $g(X, E)$ 為 (X, E) 地點的「高度」。當然，我們可以用其他函數來表示這羣曲線，只要這函數的值在同一曲線上不變，例如取 $g(X, E)^3 = \sigma$ 也可以。這些曲線當然都是微分方程 $dE = f dx$ 的解， σ 是積分常數，每個 σ 定一曲線。以上討論的結論是：我們有了一個新的量 σ ，稱之曰「熵」，不過它的定義仍有些選擇餘地。

從 (8) 把 E 解出，得

$$E = E(X, \sigma)。(9)$$

也就是說，物體的能量是座標 X 和熵 σ 的函數。如果熵為一定，(9) 就是一條絕熱過程畫出的曲線。如果 X 不變，則能量的改變等於流入之熱：

$$\begin{aligned} dQ &= dE \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_X d\sigma。 \end{aligned} \quad (10)$$

把這結果併入熱力學第一定律，得

$$\begin{aligned} dE &= f dx + \tau d\sigma, \\ f &= \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_\sigma \\ \tau &= \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_X \\ d\sigma &= \frac{dQ}{\tau}。 \end{aligned} \quad (11)$$

以上的分析，可以稍加推廣，以包括其他各坐標的改變：

$$\begin{aligned} dE &= \sum_k f_k dX_k + \tau d\sigma, \\ f_k &= \left(\frac{\partial E}{\partial X_k} \right)_\sigma, \\ \tau &= \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{X_1, X_2, \dots}。 \end{aligned} \quad (12)$$

其中 f_k ， X_k ，是指 (1) 至 (5) 例舉的力和坐標。

因此，熵可以算作是一個新「坐標」和 X_k 並列， τ 是一個新的「力」和 f_k 並列。

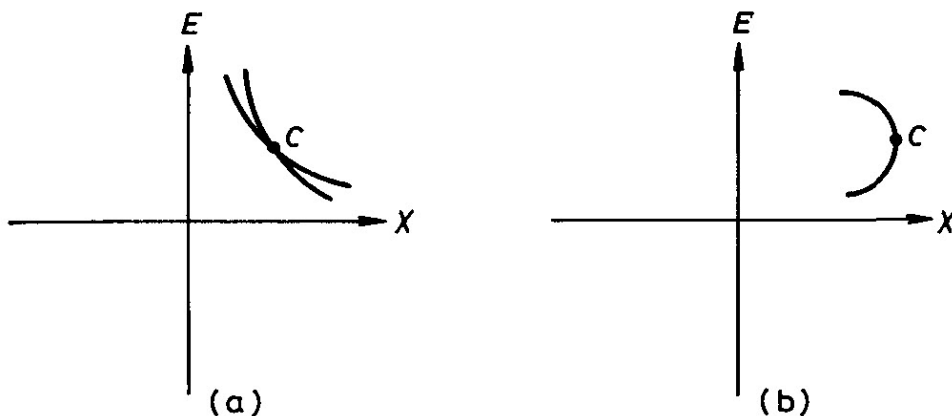


圖 2

有兩個問題還須要討論：

- ① 圖 1 上畫的曲線，都不相交。事實上我們已假定交叉點不存在。如果有交叉點，如圖 2(a) 中的 C 點，則在 C 點 f 有兩個不同的值。因為 $f = dE/dx$ 是曲線的斜度， f 是平衡下的外力，也是物體內支撐住外力的力。例如壓力 p 是外加於物體的力，也是物體內的壓力，抵住外力而成平衡。如果說同一平衡態可以產生兩個不同的 f 值，則實在是與經驗不合。如果每一平衡態的 f 只有一個值，則圖 2(a) 中的交點是不可能的。打回頭的曲線，如圖 2(b) 所示，亦不可能，因為在 C 點的 f 值將為 $+\infty$ 及 $-\infty$ 。因此，我們總可以把熵選作隨 E 而增加的函數。

注意：熱力學的基本假設（即平衡態可以由少數坐標完全確定）至為重要。如果有其他坐標未被考慮，他們改變了而我們不知道，則圖 2(a) 和 (b) 的情形都屬可能，以上熵的定義步驟，也不可靠了。這基本假設是否正確，要看所應用的問題。熱力學的隱憂是：到底要考慮多少坐標才能確定一平衡態？如何才能知道有沒有漏掉一個？

- ② 以上熵的定義，尚有些選擇餘地。如果我們找到 $g(X, E)$ ，則由 (8) 定之為 σ ，則另一定義 $\bar{\sigma}$

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= A(\sigma), \\ \bar{\tau} &= \tau / \left(\frac{d\bar{\sigma}}{d\sigma} \right), \\ dQ &= \bar{\tau} d\bar{\sigma},\end{aligned}\tag{13}$$

也可以適用， $A(\sigma)$ 可以任意選擇，唯一的條件是它必須隨 σ 增加。這條件很寬，所以我們頗可以選個合意的東西來做熵。

4. 絕對溫度和熵

在上節，由絕熱過程畫出的衆曲線（見圖 1），引入一個新「坐標」和一個新的「力」。即熵 σ 及 $\tau = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_X$ ，見 (9)~(12)。讀者或許會問，為什麼不乾脆用溫度來做一坐標？為什麼要搞個熵出來？其實，各坐標加上溫度，是可以用來確定平衡態。原則上用溫度作一新坐標並無不可，我們可以用定溫過程畫曲線，以代替圖 1 的曲線。但是如此「功」和「熱」的分辨就比較不清楚。再則，如以溫度為一「坐標」，則熵免不了會以一個「力」的姿態出現。現在我們把平衡的一些特性考慮進去，調整一下熵的定義，把 τ 改裝成絕對溫度 T ，把 σ 改裝成一般用的熵。把 T 當做「力」，把熵當做「坐標」，是一方便的想法。

平衡中的物體有一個重要的特點：它的每一部分也是在平衡中。若把某部分看成一物體，則其它部分就成了它的環境。因此所謂「環境因素」，也必須是物體各部的性質。最重要的環境因素是溫度，因為不管物體的結構是多複雜，多不均勻，平衡中的物體各部分都會有同樣的溫度。（當然，如果某部分是和其他各部分隔開的，使熱能不能交流，則溫度可以不同）。這各部等溫的現象，對 σ 和 τ 的性質，有何指示？請看下面。

現在把一物體看成兩部分，1 和 2 之組合。照上節的辦法，定出物體的 σ 和 τ ，同時也為這兩部分分別定出 σ_1, τ_1 ，及 σ_2, τ_2 。因為平衡態可由溫度及各坐標確定，所以 $\sigma, \tau, \sigma_1, \tau_1, \sigma_2, \tau_2$ 都是溫度 θ 和各坐標的函數。我們現在用 θ 來表示某一測量標準下的溫度，攝氏、華氏，什麼標準都可以。令 X_{1k} ， $k = 1, 2, 3, \dots$ 為第 1 部分的各坐標。同樣，令 X_{2k} 為第 2 部分的各坐標。如果在某過程中，有熱 dQ 流入此物體。其中 dQ_1 流入第一部分， dQ_2 流入第二部分，則 $dQ = dQ_1 + dQ_2$ ，即

$$\tau d\sigma = \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2. \quad (14)$$

這個微分式指出 σ 是 σ_1 和 σ_2 的函數，也就是說， σ 雖是隨 X_{1k} ， X_{2k} 和 θ 而改變，但其改變是通過 σ_1 和 σ_2 的改變來決定（ σ_1 和 σ_2 分別是 X_{1k} 和 X_{2k} 的函數，也是 θ 的函數），所以我們可以說

$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2). \quad (15)$$

括號內不再有其他變數了。當然， σ 對 σ_1 ， σ_2 的微分也只能是 σ_1 和 σ_2 的函數：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1}\right)_{\sigma_2} &= \frac{\tau_1}{\tau} = U_1(\sigma_1, \sigma_2), \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2}\right)_{\sigma_1} &= \frac{\tau_2}{\tau} = U_2(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned} \quad (16)$$

τ_1 只是 X_{1k} 和 θ 的函數，和 X_{2k} 無關。所以 $\tau = \tau_1/U_1(\sigma_1, \sigma_2)$ 和 X_{2k} 的關係是透過 σ_2 。同理由 (16) 的第二式，我們知道 τ_2 和 X_{1k} 的關係是透過 σ_1 ，所以說

$$\tau = \tau(\theta, \sigma_1, \sigma_2). \quad (17)$$

把這結果代入 (16)，我們發現 τ_1 , τ_2 是 σ_1 , σ_2 和 θ 的函數。所以

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \tau_1(\sigma_1, \theta), \\ \tau_2 &= \tau_2(\sigma_2, \theta).\end{aligned}\quad (18)$$

τ_1 不能是 σ_2 的函數，因為 τ_1 只和 X_{1k} 有關。(18) 也指出

$$\tau = \tau(\sigma, \theta). \quad (19)$$

因為每部分有的特質，總體也有。(我們可以把差不多整個物體定為第 1 部分)。

現在留意，(16) 中的比值 τ_1/τ , τ_2/τ ，並不以 θ 為變數，而 τ_1 , τ_2 , τ 本身都和 θ 有直接關係。惟一的可能性是

$$\begin{aligned}\tau_1 &= T(\theta)S'_1(\sigma_1), \\ \tau_2 &= T(\theta)S'_2(\sigma_2), \\ \tau &= T(\theta)S'(\sigma).\end{aligned}\quad (20)$$

也就是說他們和 θ 的關係是透過某一函數 $T(\theta)$ 。 S'_1 , S'_2 和 S' 可以是不同的函數，但是 τ_1 , τ_2 , τ 都有相同的 $T(\theta)$ ，如此 τ_1/τ , τ_2/τ 這些比值就不會以 θ 為變數了。因為任何兩個物體都可以放在一起成一個大物體，所以 $T(\theta)$ 一旦測出，就可以普遍通用於任何物體。

現在我們把熵的定義調整。依照 (13) 定 $S(\sigma)$ 為熵: $\bar{\sigma} = S$, $dA/d\sigma = S'(\sigma)$,

$$\begin{aligned}S(\sigma) &= \int S'(\sigma)d\sigma, \\ dQ &= \tau d\sigma = TdS,\end{aligned}\quad (21)$$

並定 $T(\theta)$ 為「絕對溫度」。 $T(\theta)$ 的單位仍可任意選擇，因為在 (20) 中，若以常數 C 乘 $T(\theta)$ ，再以 C 除 S'_1 , S'_2 , S' ，則原式不變，我們可以定冰點溫度為 $T = 273^\circ\text{K}$ ，是為一般的「絕對溫度」。也可以用其他單位。一旦 T 的單位定了， S 的單位也定了。但 S 仍有一積分常數未定，以後再討論它。

用 T , S 代 (14) 中的 τ , σ 即得

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (22a)$$

兩邊的 T 已被約去。

這結果立即可以推廣: 把物質分成 m 部分，則

$$dS = \sum_{i=1}^m dS_i. \quad (22b)$$

每個 dS_i 積分可得 S_i ，但有一未定積分常數。這積分常數該如何選擇呢？既然 dS 是個總和量，即總體的 dS 是各部 dS_i 之和，最好 S 也是個總和量，即

$$S = \sum_{i=1}^m S_i. \quad (22c)$$

要使 S 成為總和量，每個 dS_i 的積分常數就不能完全隨意選擇了。我們現在把 (22c) 當作一個要求，這個要求在計算上很容易滿足，但也有些細節需要特別留意，下節會舉例說明。熵的總和性，並不是理所當然或顯而易見。以上對熵的分析是十分抽象，現在來看個例子。

5. 理想氣體

現在我們把以上的分析，應用到理想氣體上。目的不是要導出理想氣體的性質，只是要把以上抽象的討論，作一簡單示範。

理想氣體的壓力 p 和總能量 E 和容積 V 之間，有一個簡單的關係，即

$$p = \frac{2E}{3V}。 \quad (23)$$

它的由來如下：令 $\mathbf{v}$ 為一氣體分子的速度， v_x 為其垂直於容器某一牆壁的分量。每次碰壁的動量改變（衝量）是 $2mv_x$ ，壓力是牆上每秒每平方公分所得的衝量：

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_x 2mv_x \\ &= \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) mv_x^2 \\ &= \frac{2}{3} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) \frac{1}{2} mv^2 \\ &= \frac{2E}{3V}。 \end{aligned} \quad (24)$$

式中 $d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v})$ 是速度為 $\mathbf{v}$ 的分子密度， $d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_x$ 則為其在 X 方向的流量。開頭有 $\frac{1}{2}$ ，是因為平均而言只有一半分子是朝這牆走，其它離牆而去，不產生壓力。速度方向分佈是均勻的，所以積分下的 v_x^2 可換成 $\frac{1}{3}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{3}v^2$ 。(24) 之成立，和 $f(\mathbf{v})$ 的詳情無關。

假定分子數 N 不變，則容積 V 是唯一的坐標，（還沒有把熵算進去）絕熱過程畫出的曲線是由

$$dE = -pdV \quad (25)$$

決定。將 (24) 代入，得

$$\frac{dE}{E} + \frac{2}{3} \frac{dV}{V} = 0, \quad (26)$$

解之得

$$EV^{2/3} = \sigma。 \quad (27)$$

σ 是一積分常數，每個 σ 的值，確立一條在 (V, E) 平面上的曲線（見 (8)），我們可以令 σ 為熵，則

$$\tau = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_V = V^{-2/3}。 \quad (28)$$

現在我們有了坐標 V 和 σ ，它們的值確定這理想氣體的平衡態。氣體的能量是 $E = \sigma V^{-2/3}$ 。溫度的觀念尚未出現。上節的討論指出：只要有了測定的溫度 θ ，絕對溫度 $T(\theta)$ 就定了。不過，我們得先有 θ 才行。壓力和能量卻是明確的力學觀念，所以我們能找出他們的關係 (24)。但溫度卻不然，它的測定雖然容易，但它和分子運動的關係，卻不清楚。好在我們可以利用實驗結果。根據實驗，稀疏的氣體的壓力 p ，乘上容積 V ，再除以分子數目 N ，在一定的溫度下不變，即在不同的 p 、 V 、 N 情況下

$$\frac{pV}{N} = f(\theta), \quad (29)$$

只和溫度有關，溫度 θ 用什麼標準都可以。 $f(\theta)$ 可以用實驗測定。

上一節討論指出， τ 必是絕對溫度 $T(\theta)$ 乘上一個 σ 的函數 $S'(\sigma)$ ，(見 (20))。所以，從 (28) 的 τ ，和理想氣體的實驗結果 (29)，我們可以求出絕對溫度來。步驟如下：從 (27) 和 (23) 求出 pV ，代入 (29)，得

$$f(\theta) = \frac{2\sigma}{3N} V^{-2/3}. \quad (30)$$

因此，(28) 可寫成

$$\tau = f(\theta) \frac{3N}{2\sigma}. \quad (31)$$

現在定絕對溫度 $f(\theta)/k = T(\theta)$ ，即

$$kT = \frac{pV}{N},$$

$$S'(\sigma) = \frac{3Nk}{2\sigma}. \quad (32)$$

如此，絕對溫度可以由 p 、 V 和 N 來測定。已有的溫度標準和 T 的關係，因此由 $f(\theta)$ 訂出， k 是一常數，由 T 的單位決定。 $\frac{pV}{N}$ 的單位是能量單位，如果 T 是一般的度數，則

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{erg/K}^\circ, \quad (33)$$

是為「波次曼」常數，簡稱「熱常數」。如果乾脆用能量的單位來量 T ，則

$$k = 1. \quad (34)$$

我們以後用 $k = 1$ ，省很多麻煩。 k 的選擇只是單位的選擇，隨時可以更改。

從 (32) 得

$$S = \int S'(\sigma) d\sigma = \frac{3}{2} N \ln \sigma + \text{常數}. \quad (35)$$

式中的常數，可以是 N 的函數。因為 (25) 沒有把 dN 算進去，所以 N 一直是個不變數。把 (27) 代入 (35)，並把 (35) 的常數寫成

$$N \ln \left[\frac{C^{3/2}}{N^{5/2}} \right],$$

得

$$S = N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{CE}{N} \right)^{3/2} \right]. \quad (36)$$

是為理想氣態的熵， $\frac{E}{N}$ 是每個粒子的平均能量， $\frac{N}{V}$ 是密度， C 是一個不隨 N 變的常數，因為 S 須是一總和量，在溫度和密度一定時，必須和 N 成正比。

現在提一下所謂「混合熵」的問題。兩個同溫，同壓的氣體，各有 N_1, N_2 個分子，各佔容積 V_1, V_2 。現在把他們之間通條管子，兩氣體就互相混合。混合前後的總壓力，溫度都一樣。其實我們看不出有任何變化，（假設氣體有相同的顏色。）令

$$V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2, \quad E = E_1 + E_2.$$

混合前二氣體的熵可由 (36) 算出

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{3}{2} N_1 \ln \varepsilon C + N_1 \ln \frac{V_1}{N_1}, \\ S_2 &= \frac{3}{2} N_2 \ln \varepsilon C + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2}, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E}{N}, \\ \frac{V_1}{N_1} &= \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}. \end{aligned}$$

二熵之和是

$$S = S_1 + S_2 = \frac{3}{2} N \ln \varepsilon C + N \ln \frac{V}{N}. \quad (38)$$

混合後，氣體能量不變，但各氣體一同佔有兩個容器，容積是 V ，所以他們的熵是

$$\begin{aligned} S'_1 &= \frac{3}{2} N_1 \ln \varepsilon C + N_1 \ln \frac{V}{N_1}, \\ S'_2 &= \frac{3}{2} N_2 \ln \varepsilon C + N_2 \ln \frac{V}{N_2}. \end{aligned} \quad (39)$$

它們的和 $S' = S'_1 + S'_2$ 要比 S 大些：

$$S' - S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (40)$$

是所謂「混合熵」，由混合而來。

以前曾說過，任一物體可分成幾個部分，我們可以分別計算熵，再相加，得物體之熵。這混合熵的例子，叫我們要特別小心，如果一氣體是同一種分子組成，我們就不可以把分子分成兩組，用 (39) 分別計算熵再相加。如果只有一種分子，答案是 (38)，因為同一種分子是沒有什麼好混合的了。這一點在我們討論物體各部分的「獨立性時」會再考慮。

6. 熱力學第二定律

這個定律和一般守恆定律，牛頓定律、電學定律都不一樣，可以說是物理學中最特殊的定律。它說，沒有一個機器可以不斷地把物質的內能抽出來做功。舉個例子：造一個輪船引擎，取海水分子的能量，來推動輪船。不用油，不用蒸汽，不用核能，那多好？但熱力學第二定律說這辦不到。也就是說，沒有一個機器，其唯一作用是把內能改成功能。當然，一般的引擎是把內能改成功能，如蒸汽機，把水蒸氣的能量來作功。但他們都有副作用，都要浪費一些能量，而且必須要把溫度加高（比環境高），才能用。

這定律可以說是由經驗建立。到現在為止，還沒有被違反過。但也沒有真正地被證明過。

從這定律，立刻可以得到一些結論，例如：

把熱能從低溫處移到高溫，必須做功。如不必做功，則可以把海水能量送到蒸汽機裏，再由蒸汽機做功。如此則違反了第二定律。又例如：一個物體不會自己變成一半冷，一半熱。

最重要的一個結論是：一個絕熱的物體之熵，不會減少。如果會減少我們就可以加熱，使熵增加，提高溫度，再由絕熱過程做功，把熱能用掉，再讓它的熵減少，如此可以不斷地把熱轉換成功，違反了第二定律。以上每一個結論，都可以看成第二定律的一個說法。內容都一樣。

因此，一個平衡的物體，不能對外做功，它的熵值必是極大。以後我們會再討論這定律。

7. 熱機的效率 and 速率

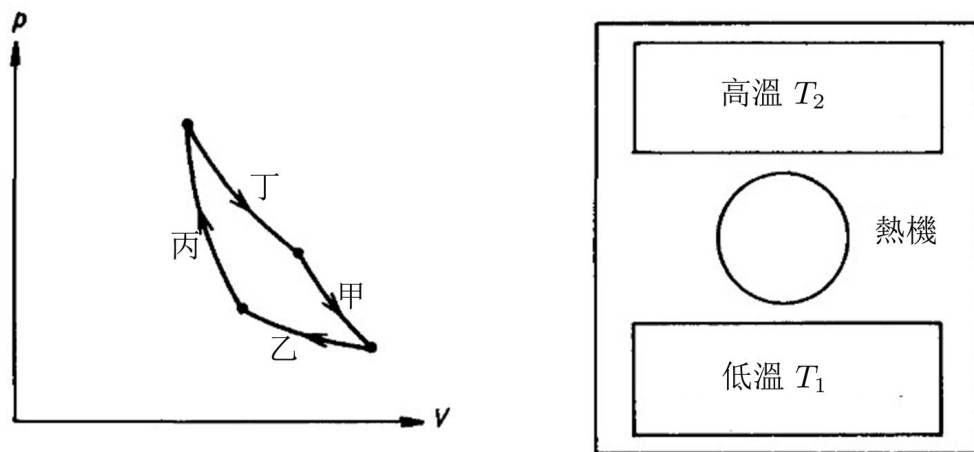


圖 3

先複習一下「理想熱機」即「卡諾熱機」。假設一個氣缸裏裝了理想氣體。這熱機

有四個過程：見圖 3。

(甲) 絕熱膨脹，做功。

(乙) 等溫壓縮，放熱，並受功，(和低溫環境接觸，溫度 T_1)。

(丙) 絕熱壓縮，受功。

(丁) 等溫膨脹，吸熱，並做功，(和高溫環境接觸，溫度 T_2)。

所謂「理想」，是指吸熱、放熱過程十分緩慢，機器和高溫環境接觸時，機內外溫度看成一樣 T_2 ，熱慢慢流入。和低溫環境接觸時，內外溫度是 T_1 ，熱慢慢流出。

每次循環，淨作之功為

$$W = Q_2 - Q_1, \quad (41)$$

即吸入熱減去放出熱。熱機的效率的定義是

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (42)$$

Q_1 是浪費掉的熱能，根據第二定律，以上的循環過程必使環境之總熵增加。我們現在把高低溫環境看作一個絕熱的大物體（即圖 3 中的大框框）。總熵之增加為

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_2 - W}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0. \quad (43)$$

因此

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (44)$$

對理想熱機而言， $Q_1 = T_1 \Delta S$ ， $Q_2 = T_2 \Delta S$ ，(見圖 4)。 $\Delta S = S'' - S'$ 。因此， $\eta = 1 - T_1/T_2$ 。理想熱機之效率，是最高效率。

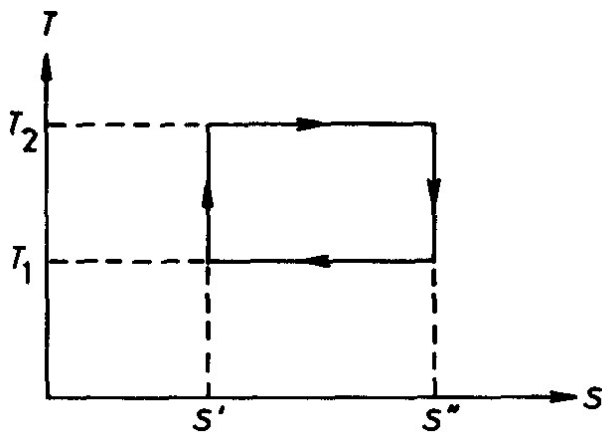


圖 4

如果熱機在吸熱和放熱時，溫度和環境相同，則吸熱和放熱的速率必為零。因此，要達到最高效率，熱機就得是無限慢的機器。從這一觀點，當然非常不理想。為了增加速度，必須犧牲一點效率。如何才是最好的折衷辦法？這當然要看實用的情況。以下我們粗略地估計一下速度和效率的關係。

令 T'_1 為熱機和低溫環境接觸時的溫度， T'_2 為它和高溫環境接觸時的溫度。當然 $T_2 > T'_2 > T'_1 > T_1$ ，是必要條件。令

$$\begin{aligned}\alpha_1 &\equiv \frac{T'_1}{T_1}, \\ \alpha_2 &\equiv \frac{T_2}{T'_2}.\end{aligned}\quad (45)$$

熱機的效率是

$$\eta = 1 - \frac{T'_1}{T'_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \alpha_1 \alpha_2. \quad (46)$$

每次循環所費的時間約是放熱、吸熱時間之和：

$$t \sim \frac{Q_2}{T_2 - T'_2} + \frac{Q_1}{T'_1 - T_1}. \quad (47)$$

以上假設熱流量和溫差成正比。

因為 $Q_2 \propto T'_2$ ， $Q_1 \propto T'_1$ ，因此

$$\begin{aligned}t &\sim \frac{T'_2}{T_2 - T'_2} + \frac{T'_1}{T'_1 - T_1} \\ &= \frac{\alpha_1 \alpha_2 - 1}{(\alpha_1 - 1)(\alpha_2 - 1)}.\end{aligned}\quad (48)$$

圖 5 示 α^2 的函數 η 及 $1/t$ ，即假設 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ 時引擎的效率以及循環頻率。

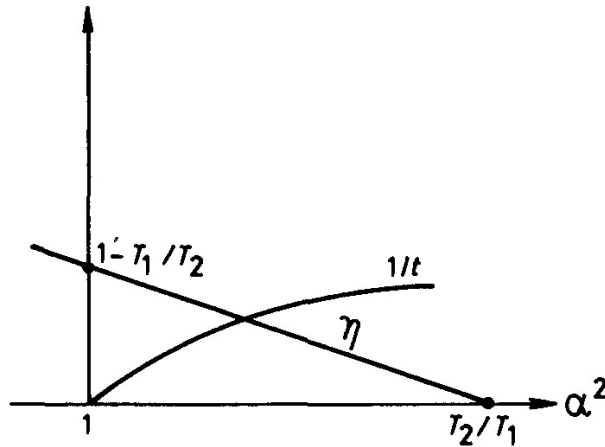


圖 5

如果 T_1/T_2 很小，即本來理想效率很高，則 η/t 之極大值約在 $\alpha = (T_2/T_1)^{1/3}$ ，在此值的效率是

$$\eta \approx 1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/3}. \quad (49)$$

因此，效率大受影響。如果 T_1/T_2 接近 1，即本來理想效率就不高，則 η/t 之極大值約在 $\alpha \approx 1 + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$ ， η 之值為

$$\eta \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right), \quad (50)$$

即理想值之一半。以上這些結果只是一粗略估計。 η/t 之值並不一定是越大越合適。但這些結果的確指出實用熱機效率比理想熱機效率差得很遠。

以上各節只是把熱力學的幾個基本觀念作了個簡單的介紹，指出各「坐標」和「力」的概念，並把熵和溫度歸納到這組概念中。熱力學的討論，當然不是到此為止。進一步的討論，將分散在以後各章節，和統計力學混在一起講。

討論問題二

1. 拉力即負的壓力，讀者以前可能學到過壓力必須為正值的熱力學定理。在第一章已提過，在長時間下，拉力下的物體為不穩定，但在短時間內，拉力可以為正，熱力學性質仍很明確，各彈性係數都是很有用的熱力學性質。

讀者應複習熱力學講穩定性的部分。

2. 第 3, 4 節的內容，大致是所謂「Caratheodory 定理」及其後果。吳大猷（1979），Wannier（1966）書中都有類似討論。讀者應把第 3, 4 節中所有數學步驟自己推演一次。

3. 兩個絕熱流體 1 和 2，體積固定，熱容率和溫度各為 C_1 、 T_1 和 C_2 、 T_2 ($T_1 > T_2$)。若以一卡諾熱機，從 1 取熱、排熱於 2，直到 1, 2 均達相同的溫度 T_0 。

(A) 試計算 T_0 和卡諾熱機所作的功。

(B) 若熱量可直接由 1 流至 2，則達平衡時，溫度為何？熵的變化若干？

(C) 若 C_1 , C_2 均為正，試證熵值增大。

以上假定 C_1 , C_2 大致不隨溫度改變。

4. 導出 (48)。如果熱流量不和溫度成正比，結果就不一樣了。令流量為 $A(\Delta T) + B(\Delta T)^2$ ，其中 ΔT 為溫差，A, B 為常數，如 B 項較 A 項小很多，求 (48)–(50) 的修正。

5. 物態方程式代表變數間的一個關係，這些變數包括熱力學中的力和座標。例如 $pV = NT$ 是理想氣體的物態方程式。物態方程式可以直接由實驗測定。

某磁體的物態方程式是

$$M = \frac{Ah}{T},$$

M 為磁矩， h 為外加磁場， A 為一常數。求熵和 h 的關係。（提示：由 $dE = TdS + h dM$ 可得 $\frac{\partial S}{\partial h} = \frac{\partial m}{\partial T}$ ）。

6. 熱力學的「隱憂」是：不知道要有多少坐標或力才能確定平衡態。一定的環境下，不一定有確定的平衡態。這在第一節就談過。例如鋼的性質要看碳原子在鐵中如何排列。知道有多少碳，多少鐵，不足以定平衡態。熱力學不是一門完整的學問，應用時必須考慮很多其他細節。

有兩個銅球，一樣重，溫度相同，同在一大氣壓下，但一個比另一個大 10 倍，為什麼？

答：大的中間是空的。

這並非開玩笑的問題，讀者多想想，坐標，時間尺度，等等。

第三章 細節平衡定律

分子運動可以看作一連串的反應，反應就是改變。分子碰撞，使各個動量改變，就是一種反應。如果分子結構因反應而改變，則為化學反應。細節平衡的意思是：在平衡中，每個反應發生次數和反方向的反應次數相同。也就是說，不但有巨觀尺度的平衡，而且每一個微觀尺度的反應都平衡。細節平衡可以從時間正反對稱的觀點來了解，如果時光倒流，分子的運動定律是不變的。平衡是一個不變的狀態。無論時光正流或倒流，看起來是完全一樣，正，反方向的反應次數也就必須一樣。

細節平衡可以直接用來分析理想氣體，包括高密度的量子氣體。所謂量子氣體，是指因密度太高，氣體粒子的波動性必須考慮進去。理想氣體中的反應很容易分析。加一些看來十分合理的假設，即可由細節平衡求出粒子的能量分佈，並闡明溫度、人口壓和各反應守恒量的關係。細節平衡還可以反過來用，即從已知的粒子分佈來決定反應的一些特性。這些是本章的主要內容。

細節平衡可以用來做統計力學的出發點。原則上它可以用來分析任何平衡物體。現在通用的「隨機數演象法」就是以細節平衡為基礎的計算法則，這方法用計算機的數值計算來模擬各種反應。我們會在第二十二章講它。

細節平衡並不能取代第五章的基本假設，因為我們對較複雜的反應尚無法作仔細分析。即使理想氣體的分析，也必須假設各反應為獨立，在應用細節平衡時，我們免不了會引入基本假設，其出現方式不同而已。

1. 位子的能量分佈

「位子」也就是「軌道」。例如，原子模型中的電子位子，是最熟知的。每個位子由一組量子數 (n, l, m, σ) 指定。位子的能量是：

$$-\frac{Z^2 R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

$$R = 13.6\text{eV}.$$

Z 是核子電荷，（以電子荷 e 為單位）。 l, m 的意義是角動量及其在某方向之投影， σ 是電子自轉在某方向之投影。

每個位子只能容納一個電子，因為電子是「不合羣」粒子。自然界中粒子可分兩類，一為合羣，一為不合羣，後者必須遵守「獨佔定律」，即每個粒子不能和同樣的粒子同佔

一位子。前者不受此限。以上的原子模型，是把 Z 個電子放在能量最低的 Z 個位子中，原子中的電子位子是由核子的靜電位能決定。一般問題中的粒子位子要由位能決定，我們複習一下最簡單的情形，並計算位子的能量分佈。

(甲) 能量分佈的統計

先看一個自由粒子的諸位子。這粒子是在一個容積為 L^3 的立方容器內，並有「循環邊界」，也就是說 $x = 0$ 和 $x = L$ 是同一面， y, z 方向亦然。這容器因此實在是沒有邊界的，是個三度空間的「環式」容器。量子力學的分析結果是：粒子的形象或形態可以由三個整數 $(n_x, n_y, n_z) = \mathbf{n}$ 指定。(暫不考慮粒子自轉或其他內在形態) $\mathbf{n}$ 的能量是

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{p}} &= \frac{p^2}{2m}, \\ \mathbf{p} &= \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \\ n_x, n_y, n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}\quad (2)$$

形象 $\mathbf{n}$ 的「波函數」是一個平面波

$$\varphi_{\mathbf{n}} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3)$$

(我們把 $\hbar$ 當做 1，以簡化式子，需要時再指明)。每形象是一位子。各位子的能量分佈是

$$L^3 g(\varepsilon) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \delta \left[\varepsilon - \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right], \quad (4)$$

如果 L 很大， ε 不小，(4) 式收集的形象都有很大的 n_x, n_y, n_z ，則 n_x, n_y, n_z 可當做連續變數， $\sum$ 可用積分代替

$$\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} = \int dn_x \int dn_y \int dn_z. \quad (5)$$

最後，對 $\mathbf{n}$ 的積分可改做對 $\mathbf{p}$ 的，[見 (2)] 因此 (4) 變成了

$$\begin{aligned}L^3 g(\varepsilon) &= \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{p} \delta \left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} \right) \\ &= \frac{L^3}{2\pi^2} m \sqrt{2m\varepsilon}.\end{aligned}\quad (6)$$

注意：如果以上不用循環邊界，而用「硬壁邊界」，則波函數 $\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ 在邊界須為零，則 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ，

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathbf{n}} &= \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin(xp_x) \sin(yp_y) \sin(zp_z), \\ \mathbf{p} &= \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \\ \varepsilon_{\mathbf{p}} &= \frac{p^2}{2m}, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots\end{aligned}\quad (7)$$

(7) 和 (2) 不大一樣。

讀者試證: 用 (7) 算出的 $g(\varepsilon)$ 和 (6) 一樣, 只要 L 很大, 邊界條件對 $g(\varepsilon)$ 沒有影響。

(乙) 短波近似下的能量統計

在短波近似法 (WKB 近似法) 中, 粒子的軌道可用古典力學求出, 但每個軌道必須適合一「量子條件」。先看一個粒子, 一度空間的情形為例, 這量子條件是:

$$\oint p(x)dx = nh, \quad (8)$$

$$\varepsilon_n = \frac{p(x)^2}{2m} + U(x), \quad (9)$$

式中 $U(x)$ 是粒子的勢能, $p(x)$ 是動量, h 是量子常數, n 是一整數。(8) 的積分是沿著形象空間的軌道做, 見圖 1.

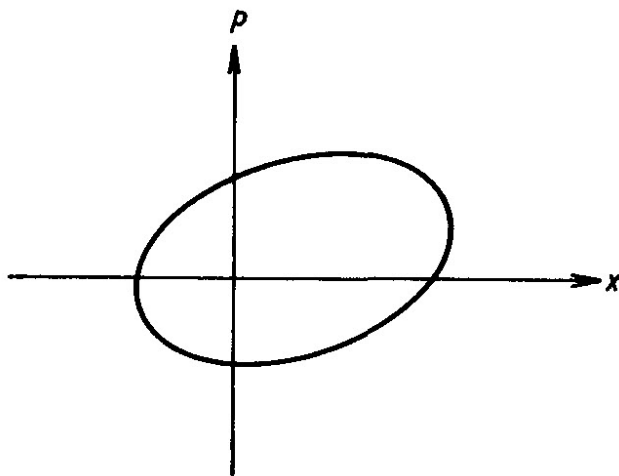


圖 1

量子條件 (8) 決定此粒子的各能量 ε_n 和各軌道, 每一整數指明一軌道, 每一軌道是一形象。這方法只合用於短波情形, 即在 $\frac{h}{p}$ 這段距離內, $U(x)$ 改變得很少。 $\frac{h}{p}$ 是粒子的波長。(8) 的積分恰好是軌道包圍的面積。

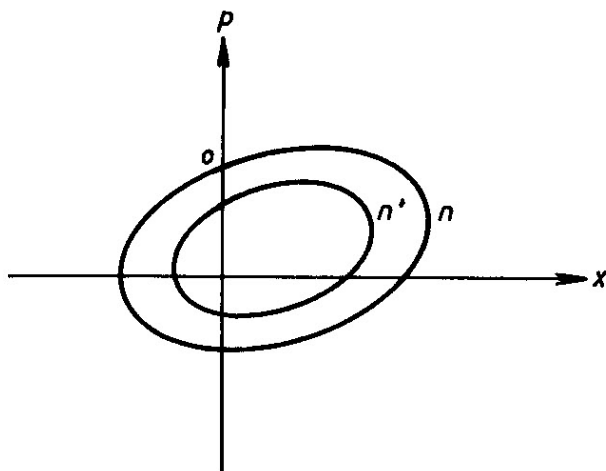


圖 2

圖 2 中的環形區域，是由兩軌道 n 和 n' 劃定，這兩軌道之間有 $n - n'$ 個軌道在這區域內，依照 (8)

$$n - n' = \frac{1}{h} \int dp dx. \quad (10)$$

也就是說，區域面積除以 h 就得區域中的軌道數。因此，若要統計形象，我們只須求面積再除以 h ，同時我們也可以把諸形象想象成均勻地分佈於形象空間的點，其密度為 $1/h$ 。所以 *

$$Lg(\varepsilon) = \frac{1}{h} \int dp dx \delta \left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - U(x) \right). \quad (11)$$

(11) 這積分，並不需要把軌道解出，不必從 (8) 求出每個 ε_n ，只要知道 $U(x)$ 就行了，所以短波近似法用起來十分方便，但讀者須牢記它的可用範圍。 $U(x)$ 必須在距離 h/p 之內幾乎不變，一般說來，這近似法只合用於高能量形象。

如果是三度空間，則 (11) 可以推廣為

$$L^3 g(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \int d^3 p d^3 r \delta \left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - U(\mathbf{r}) \right). \quad (12)$$

如果粒子自轉非 0，則需要加一個自轉量子數來指定位子。合羣粒子的自轉為整數（以 $\hbar$ 為單位），不合羣粒子的自轉為半整數（整數加 $\frac{1}{2}$ ）。

最常討論的不合羣粒子是電子，其自轉為 $\frac{1}{2}$ ，合羣粒子有光子（自轉為 1）、 He^4 （自轉為 0 等）。

有些固體中或液體中的小幅度運動可以用特別的「粒子」來描述。例如音子（描述晶格振動），自轉波（或稱「磁子」，描述磁矩振動）等。這些粒子多是合羣性的。（注意，因為這些「粒子」在真空中並不存在，而是以物質為傳播介質。一般物質並非均勻，或有晶體結構，所以「自轉」這觀念必須由物質結構的各種對稱性取代）。

*原文左边为 L^3 。

2. 不合羣粒子的分佈

現在用細節平衡定律來求得粒子的能量分佈，一方面說明這定律的內容，一方面強調碰撞是理想氣體的基本性質，沒有碰撞，就沒有熱力學的特性。

理想氣體之為「理想」，是指碰撞時間（即粒子接觸時間）很短，接觸半徑小，（即粒子作用有效距離小）。

每次碰撞就是一次反應，我們假設各反應為獨立的事件，不考慮各反應之間的關聯。這是一個相當有效的假設，使理論分析大為簡化。

假想一不合羣粒子氣體，令 f_k 為 k 位子的平均人口。 k 指粒子的動量和自轉。由於碰撞，各粒子不斷地換位子。例如

$$1 + 2 \longleftrightarrow 3 + 4, \quad (13)$$

即在 1, 2 的二粒子相互作用而跳到 3, 4 二位子。這反應的速率是

$$f_1 f_2 (1 - f_3)(1 - f_4) R. \quad (14)$$

f_1, f_2 是位子 1, 2 都有粒子的機率， $(1 - f_3)(1 - f_4)$ 為 3, 4 位子都沒有粒子的機率，因為粒子不合羣，如果 3, 4 有一個是滿的，則反應不能進行。這速率必須和反方向的反應速率相同，即

$$f_1 f_2 (1 - f_3)(1 - f_4) R = f_3 f_4 (1 - f_1)(1 - f_2) R'. \quad (15)$$

根據量子力學的計算， $R = R'$ 。這是因為量子力學方程式在時間倒流下不變，

$$\begin{aligned} R &= |M|^2, \\ R' &= |M^*|^2 = R. \end{aligned} \quad (16)$$

M 是散射算符在 $|1, 2\rangle$ 和 $|3, 4\rangle$ 形態間的作用幅度，如果時間倒流， $|1, 2\rangle$ 和 $|3, 4\rangle$ 對換， M 即成 M^* 。從 (15) 得

$$\frac{f_1}{1 - f_1} \times \frac{f_2}{1 - f_2} = \frac{f_3}{1 - f_3} \times \frac{f_4}{1 - f_4}. \quad (17)$$

如果有三個粒子作用

$$1 + 2 + 3 \longleftrightarrow 4 + 5 + 6,$$

細節平衡的條件導致和 (17) 類似的結果

$$\frac{f_1}{1 - f_1} \times \frac{f_2}{1 - f_2} \times \frac{f_3}{1 - f_3} = \frac{f_4}{1 - f_4} \times \frac{f_5}{1 - f_5} \times \frac{f_6}{1 - f_6}. \quad (18)$$

(17) 和 (18) 是非常苛刻的條件，所有的 f_k 必須適合。我們可從 (17)，(18) 找出 f_k 來。當然，如果所有的 f_k 都合乎

$$\frac{f_k}{1 - f_k} = \text{常數}, \quad (19)$$

則 (17), (18) 都適合了, 但這表示每個 $f_{\mathbf{k}}$ 都一樣, 無論位子的能量多高。這是不合理的。要解 (17), (18), 我們還得考慮反應的守恒量。(17), (18) 的反應前後, 能量和粒子數是守恒的:

$$(17): \text{粒子數} = 2, \text{能量} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4,$$

$$(18): \text{粒子數} = 3, \text{能量} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6. \quad (20)$$

因此, (17), (18) 還有一解, 即

$$\frac{f_{\mathbf{k}}}{1 - f_{\mathbf{k}}} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\mathbf{k}}}, \quad (21)$$

α, β 為常數。證明很簡單, 將 (21) 代入 (17), (18), 並用 (20), 即得

$$\begin{aligned} e^{-2\alpha - \beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} &= e^{-2\alpha - \beta(\varepsilon_3 + \varepsilon_4)}, \\ e^{-3\alpha - \beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} &= e^{-3\alpha - \beta(\varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6)}. \end{aligned} \quad (22)$$

(21) 當然就是

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} + 1}. \quad (23)$$

這是適合細節平衡條件的粒子分佈。 α, β 為眾粒子所共有, 應該和溫度及人口壓有關。總能量 E 及總人口 N 和 $f_{\mathbf{k}}$ 的關係是

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = V \int d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1}, \\ N &= \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = V \int d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1}. \end{aligned} \quad (24)$$

如果氣體很稀, 即 $f_{\mathbf{k}} \ll 1$, 則

$$f_{\mathbf{k}} \approx e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (25)$$

這是熟知的理想氣體結果, 即「波次曼分佈」, 由位子能量可以立即算出。因為 $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ (見 (5)), 得

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2\beta} \quad (26)$$

我們發現 $1/\beta$ 即是溫度 T , 因為我們從熱力學就知道 $E/N = \frac{3}{2}T$ 。 α 可以由 (24) 求得。用 (25) 作 f , 得

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= e^{-\alpha} \int d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} \\ &= e^{-\alpha} (2s+1) (2\pi m T)^{3/2} / h^2, \end{aligned} \quad (27)$$

即

$$\alpha = \ln \left((2s+1) (2\pi m T)^{3/2} \frac{V}{N h^2} \right). \quad (28)$$

s 為粒子自轉。理想氣體之人口壓 μ 可以由熱力學結果 (2.36) 得來

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = \ln \frac{V}{N} \left(\frac{CE}{N} \right)^{3/2} - \frac{5}{2} \\ &= \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{3}{2} TC \right)^{3/2} - \frac{5}{2}. \end{aligned} \quad (29)$$

(28) 和 (29) 全等，除了常數 C 未定外。我們可以定義

$$\frac{\mu}{T} = -\alpha, \quad (30)$$

因而決定 C 之值。(2.36) 變成

$$S = N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^3} \right)^{3/2} (2s+1) \right) + \frac{5}{2} N. \quad (31)$$

把 (30) 代入 (23) 則得常見的「費米」分佈：

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/T} + 1}. \quad (32)$$

注意，以上我們用已知的理想氣體性質來決定 α , β 的意義，但 (32) 在任何溫度都可以用。理想氣體可看作一個溫度計及人口壓計。說得更明白些：把氣體容器的一角落的位能 $U(\mathbf{r})$ 加的很高使氣體在這角落的密度變得非常低，而使理想氣體的公式可用。但 μ , T 為氣體所有部分共有，因為各反應牽連到所有粒子。因此，一旦測得這角落的 T 和 μ ，則知全氣體的 T 和 μ 。

一般密度時的熵可以由熱容率積分得來

$$S = \int^T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T}. \quad (33)$$

積分常數可以由 $T \rightarrow \infty$ 之值，即理想氣體 (31) 式決定。

因此，從細節平衡，及第二章熱力學的結果，我們決定了不合羣粒子氣體的粒子分佈及所有的平衡性質。熵的定義中的常數 C 由 (30) 決定了，這是一個方便的選擇。我們在下節末還要討論這一問題。最重要的不合羣粒子是電子，我們在下一章討論。

3. 守恆定律，人口壓和熵的常數項

以上的分析很明顯地指出守恆定律的影響。(21) 式是由粒子人口及能量守恆律得來，因此 T 和 μ 是用以限定總能量和總人口的「力」。

如果還有別的不變量，則 (17), (18) 還可以有其他的解。例如，動量守恆，即

$$\begin{aligned} (17) \text{ 的 } \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 &= \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4, \\ (18) \text{ 的 } \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 &= \mathbf{p}_4 + \mathbf{p}_5 + \mathbf{p}_6. \end{aligned} \quad (34)$$

這個守恆律容許

$$\frac{f_{\mathbf{k}}}{1 - f_{\mathbf{k}}} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\mathbf{k}} + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{k}}} \quad (35)$$

爲 (17), (18) 之解, 則

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{k}} - \mu)/T} + 1} \quad (36)$$

$\mathbf{v}$ 是整個氣體的流速, 但如果物體的容器不動, 則和器壁碰撞會使粒子動量不守恆, $\mathbf{v}$ 必須是 0。

如果碰撞前後總自轉不變, 則

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu - \mathbf{s} \cdot \mathbf{h})/T} + 1} \quad (37)$$

$\mathbf{h}$ 可看作維持總自轉的外力, 如果 $s = \frac{1}{2}$, 則 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{h} = \pm \frac{1}{2}h$ 。

總之, 每一個守恆律會引出一個「力」來。以上的 $1/T$, $-\mu/T$, $\mathbf{v}/T$, $\mathbf{h}/T$ 都是明顯的例子。反過來, 每一個守恆律被破壞, 則會使一個力爲零, 例如容器壁使動量不守恆, 故 $\mathbf{v} = 0$ 。如果粒子人口不守恆, 即可因反應增減, 則 μ 必是 0, 比較複雜的例子是化學反應, 例如有三個分子 A , B , C 混合在一起而有反應



A , B , C 之人口不守恆, 但不是完全獨立。把細節平衡用到 (38), 則 (17) 之推廣爲

$$\frac{f_A}{1 - f_A} \times \frac{f_B}{1 - f_B} = \frac{f_C}{1 - f_C}. \quad (39)$$

(21) 式子仍可用, 只是各 α 須適合

$$\alpha_A + \alpha_B = \alpha_C, \quad (40)$$

由 (30), 得

$$\mu_A + \mu_B - \mu_C = 0. \quad (41)$$

三個本來爲獨立人口壓, 因 (38) 反應, 只剩下兩個, 其他一個由 (41) 決定了。每一種化學反應會導致一個各人口壓之間的關係。

(41) 這結果, 還可以從別的角度來了解。在平衡時, 化學反應 (38) 不能做功, 即

$$\mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C = 0. \quad (42)$$

但根據 (38), $dN_A = dN_B = -dN_C$, 即得 (41)。這是一個熱力學的結果, 並不需要由 (39) 得來。

由此可見, (30) 實在是一個十分理想的選擇, 如果我們不用 (30), 而用

$$\mu/T = -\alpha + \eta, \quad (43)$$

η 爲一常數，則由 (40)(41) 可見 η 不能是任何常數而必須適合

$$\eta_A + \eta_B = \eta_C. \quad (44)$$

不單如此，分子 A, B, C 及所有和它們有化學反應的分子，都必須同時考慮。每一個化學反應都有類似 (41) 的一個關係，每個 η 都要適合這些關係，當然，要選擇這樣的 η 只有從守恆律著手。所有化學反應，核子反應所共同遵守的是核粒子（質子或中子）的總數的守恆，因此， η_A 必須選爲

$$\eta_A = \text{常數} \times (A \text{ 分子的核粒子數}) \quad (45)$$

這「常數」必須爲所有分子共有。如果我們要把熵的定義擴充到核粒子數都不一定守恆的情況下，唯一的選擇是把所有的 η 全選爲零。

因此，從細節平衡，及量子力學中的位子觀念，我們得到 α, β 及分佈函數 (23)。由位子的統計，量子常數 h 就跑進了 α ，（見 (28)）。再由守恆律的考慮， h 自然地進入了熵，完成熵的定義。

4. 合羣粒子的分佈，熱輻射

合羣粒子不受獨佔定律的限制。因此它的反應率也不同。(14) 中的 $(1-f_3)(1-f_4)$ 是獨佔定律的結果，不適用於合羣粒子。根據量子力學的計算，(13) 的反應率該是

$$f_1 f_2 (1+f_3)(1+f_4) R, \quad (46)$$

也就是，把 (14) 的負號改成正號便是。這結果並不是很明顯，須要費些周章才能得出，在此我們把它當作已知。(46) 表示，若 3、4 位子中已經有了人，別人會更喜歡去。

現在，我們只要把 (14)–(18) 的負號改成正號，結果就是合羣粒子的式子。(32) 現在變成

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/T} - 1}. \quad (47)$$

無論合不合羣，在低密度的情況下， $f_{\mathbf{k}}$ 都大約是「波次曼分佈」

$$f_{\mathbf{k}} \approx e^{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}})/T}. \quad (48)$$

這可以稱爲「古典分佈」。(47) 和 (32) 都是「量子分佈」。上一節的所有結果，都可以推廣到合羣粒子。

光子是合羣粒子，平衡態中的光子氣體曰「熱輻射」。光子不斷地被容器壁射入容器內，也不斷地被器壁吸收，如果器內還有其他分子，則這些分子也可以吸光放光。光子數因此不守恆，故人口壓爲零。光子分佈是

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1}. \quad (49)$$

式中 $\omega_{\mathbf{k}}$ 是頻率。也就是光子能量, ($\hbar = 1$), $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ 。光子位子的能量分佈可以用第 1 節的方法求出, 只要把 (6) 的 $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ 改成 $\varepsilon_p = cp$ 就是, c 是光速, 並計入 2 偏振方向:

$$g(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3p \delta(\omega - cp) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}。 \quad (50)$$

因此熱輻射能量的頻率分佈為

$$\varepsilon(\omega) = g(\omega) \frac{\omega}{e^{\omega/T} - 1} = \frac{\omega^3 / \pi^2 c^3}{e^{\omega/T} - 1}。 \quad (51)$$

這就是「普朗克」分佈, 這個分佈的發現是量子力學誕生的前奏。它比 (46) 這類反應率的計算要早。事實上, 愛因斯坦曾用它和細節平衡來推斷光的吸收率和放射率的一些特性。我們稍提一下:

令某類分子 A 可以吸收頻率 ω 的光而變成激動態 A^* 。 A^* 的能量要比 A 高出 ω , 在平衡中, A 的人口 N 和 A^* 的人口 N^* 之比為,

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\omega/T}。 \quad (52)$$

此式可由細節平衡導出 (見問題 10)。光的吸收率是和 N 及 $\varepsilon(\omega)$ 成正比, 放射率是和 N^* 成正比。它們必須相等, 因此

$$RN\varepsilon(\omega) = R'N^* \quad (53)$$

R' 是一個 A^* 的放射率, R 是一個 A 和一個 ω 能量光子相互作用時的吸收率, 從 (52) 和 (53) 得

$$\begin{aligned} R' &= R \frac{N}{N^*} \varepsilon(\omega) = R \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{e^{\omega/T}}{e^{\omega/T} - 1} \\ &= R \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} [1 + f(\omega)] \\ &= R \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} + R\varepsilon(\omega)。 \end{aligned} \quad (54)$$

這 $1 + f$ 自然和 (46) 的 $1 + f$ 一樣。

(54) 指出:

- ① 即使 $\varepsilon(\omega) = 0$, 即在沒有光子的情況下, A^* 會自動放射而成 A , 放射率為

$$r = R \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3}, \quad (55)$$

也就是說 A^* 的「半衰期」為 $\frac{\ln 2}{r}$ 。

- ② $f \neq 0$ 使 A^* 放射的更快, 是為「被刺激」的放射。這是合羣粒子的特性。

- ③ 吸收和放射率的大小由一個數字 R 決定。 R 決定於分子結構及其和光子作用細節。

這些結果都是有關光和分子作用的。從細節平衡加上普朗克分佈而得到這些結果, 可以說是出乎意料, 詳細的量子力學計算必須把 A , A^* 及光子都用量子分析, 才能得到 (54) 的結果, (及 R 的值)。

5. 化學反應，濃度定律

在第 3 節講守恆定律時，曾提到化學反應，每一種化學反應，減少了一個守恆律，而導致一個人口壓間的關係，如 (41)。在此我們利用 (41) 這類關係，來求出各分子濃度間的關係。

我們就從反應 (38) 開始，假定分子 A, B, C 混成一個理想氣體，人口分佈都循古典分佈 (48)。每個分子的能量除了動能之外還有內在運動的能量，如轉動，振動：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}} &= \frac{p_{\mathbf{k}}^2}{2m} + \omega_{\mathbf{k}}, \\ f_{\mathbf{k}} &= e^{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}})/T}.\end{aligned}\quad (56)$$

A 分子的總人口是

$$\begin{aligned}N_A &= \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}A} \\ &= V e^{\mu_A/T} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} e^{-p^2/2m_A T} \sum_{\alpha} e^{-\omega_{A\alpha}/T} \\ &\equiv V e^{\mu_A/T} e^{-\phi_A/T}.\end{aligned}\quad (57)$$

ϕ_A 是溫度的函數，和分子的質量 m_A 以及各內形態能量 $\omega_{A\alpha}$ 有關。

令 $n_A \equiv N_A/V$ 為 A 分子的人口密度或「濃度」，則

$$\begin{aligned}\mu_A &= \phi_A + T \ln n_A, \\ \mu_B &= \phi_B + T \ln n_B, \\ \mu_C &= \phi_C + T \ln n_C.\end{aligned}\quad (58)$$

由 (41) 得

$$0 = \phi_A + \phi_B - \phi_C + T \ln \frac{n_A n_B}{n_C},$$

或

$$\frac{n_A n_B}{n_C} = e^{-(\phi_A + \phi_B - \phi_C)/T}.\quad (59)$$

這就是平衡濃度定理。(59) 的右邊是可以由分子特性計算的，而且只是溫度的函數。如果知道分子結構，就可以計算有關濃度的資料。這對化學工程師來說，是十分的有用。若是各分子濃度可以測得而分子結構並不清楚，則 (59) 可以用來推斷分子結構，讀者可參閱化學書籍，以求對這方面的更深入了解。

討論問題三

1. 分佈函數

「分佈」是最常見的統計資料，如「年齡分佈」，「所得分佈」，學生「考試成績」等等。一個分佈，可用一條曲線表示，圖 3 是國民年齡分佈。 $f(x)$ （以萬為單位）

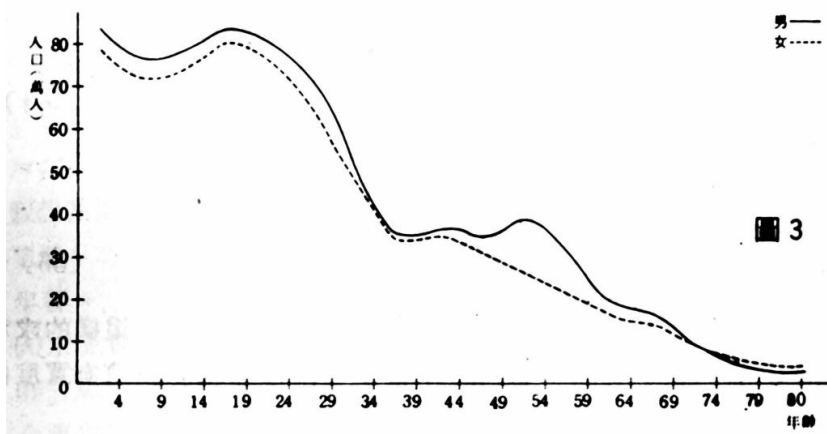


圖 3

這曲線下的總面積是總人數:

$$\int_0^{\infty} f(x)dx = \text{總人數}。 \quad (60)$$

年紀小於 x' 的人數 $N(x')$ 是 $x = x'$ 之左，曲線下的面積:

$$N(x') = \int_0^{x'} f(x)dx, \quad (61)$$

$$f(x) = \frac{dN(x)}{dx}。 \quad (62)$$

這分佈函數的意義是: $f(x)dx$ 是年齡在 x 和 dx 之間的人數，要統計年紀小於 x' 的人數，我們可以去查全國名冊，收集年紀小於 x' 的名字，再計人數:

$$N(x') = \sum_s \theta(x' - x(s))。 \quad (63)$$

s 是人名， $x(s)$ 是 s 先生或女士的年紀，他若比 x' 小， $\theta(x' - x(s))$ 就是 1，否則就不計，(63) 表示這統計的過程，年齡分佈 $f(x')$ 形式上是 N 的微分（見 (62)）:

$$\begin{aligned} f(x') &= \frac{dN(x')}{dx'} \\ &= \sum_s \delta(x' - x(s))。 \end{aligned} \quad (64)$$

在一小段年紀 $\Delta x'$ 內的人數是

$$f(x')\Delta x' = \sum_s \int_{x'}^{x'+\Delta x'} dx \delta(x - x(s))。 \quad (65)$$

分佈的定義需以 (65) 為準，我們以後見到 (64) 這樣的求和式，就該立即想它的積分，或者把 δ 函數想成一個稍有寬度的尖峯。

2. 試求自由粒子的位子的能量分佈:

(A) 在 2 度空間。

(B) 在 1 度空間。

(C) 在 3 度空間的結果。

3. 用 (12) 式求位子能量分佈，假定

(A) $U(r) = \frac{1}{2}Kr^2$,

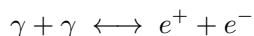
(B) $U(r) = -Ze^2/r$ 。

用 (B) 可以大致估計重原子 (大 Z) 的能量。讀者不妨試試。

4. 細節平衡來自時間方向的對稱性。這對稱性是平衡態的一大特徵。有些狀態，雖然看來持久不變，但沒有對稱性，我們可稱之為不平衡。例如有熱流通過的物體，雖然熱流維持不變，但不算是平衡態。但是作等速直線運動的物體，或等速轉動的物體，是可以算作平衡。讀者仔細分析一下這些情況。

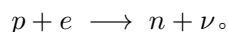
5. 第 2, 3 節指出熵和量子力學中的「位子」觀念有密切的關係。更指出各反應守恆量的重要。讀者試從 (2.36), (30) 求出 (31)。

6. 某星球中有以下反應進行:



γ 為光子, $e^\pm$ 為正子及電子, 求平衡下的 e^+ , e^- 人口。

某高密度原子、電子、中子氣體有以下反應進行



ν 為微中子, 產生後就跑掉了。電子壓 (即電子人口壓) $\mu_e \gg mc^2$, m = 電子質量, 求平衡的 p , e , n 人口 (中子量)。

7. 假想某星球在時刻 $t = 0$ 時爆炸。假設此星球為一質子與電子的混合氣體。有一探測器在距離 R 遠處偵測電子和質子的流量。 $R \gg$ 星球半徑。

(A) 求流量和時間的關係。這關係和粒子的速度分佈有關。

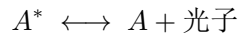
(B) 若爆炸後溫度為 T , 求流量。

8. 合羣粒子的理想氣體可以用 (47) 分析。(A) 求 μ 和 N/V 的關係。

注意, 當溫度低過某臨界溫度 T_c 時, $\mu = 0$, f_0 (即 $k = 0$ 位子的人口) 變成和 V 成正比, 即有大量粒子佔到最低位子去。這現象一般稱為「波士-愛因斯坦」凝結現象。

(B) 求臨界溫度 T_c 。

- (C) 求 f_0 和溫度的關係。
- (D) 求熱容率。
- (E) 證明在一度、二度空間內，此凝結現象不存在。
9. (38) 式至 (45) 式的討論並不限於不合羣粒子。事實上 (38) 式的分子 C 必須是一合羣粒子，（兩個不合羣粒子只能合成一合羣粒子）。
試將第 3 節的討論推廣，以包括合羣粒子。
10. 從反應



導出 (52)。此結果和 A 的合羣性無關。

第四章 金屬電子

金屬電子自然是固態物理中的一大部門。在這一章我們挑出一點最簡單的題目，來作為上節理論的應用例子。先把自由電子模型略為介紹，再談眾所熟知的熱容率。對自由電子影響最大的是晶體的結構。我們用一度空間的模型來略窺電子和晶體結構的相互影響。「派若氏的不穩定現象」（即一度空間的金屬性為不穩定）雖是專指一度空間而言，但頗能指出一些重要的道理，在此將予以仔細討論。

1. 高密度理想氣體

一般金屬，密度都很高，原子排成晶體，原子的內層電子都被核子緊緊吸住。外圍電子則遊蕩於各原子之間。許多金屬的特性都是由這些遊蕩的電子的運動而定。現在我們把這些電子看作一理想不合羣氣體。是為「自由電子模型」。這樣簡單的看法，有意料不到的好成績。先看看一些這理想氣體模型的結果：

我們用 $\mathbf{k}$ 來指定各電子位子， $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 為 $\mathbf{k}$ 位子的能量。令 μ 為電子壓，即電子的人口壓（也就是日常所說的「電壓」乘以電子電荷）。每個位子至多可以容一個電子。令 $f_{\mathbf{k}}$ 為位子 $\mathbf{k}$ 的平均人口，（見 (3.32)）：

$$f_{\mathbf{k}} = f(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu), \quad (1)$$

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\varepsilon/T} + 1}. \quad (2)$$

位子的能量分佈是個重要的資料。令

$$g(\varepsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_0)), \quad (3)$$
$$\mu_0 \equiv \mu(T = 0).$$

$g(\varepsilon)$ 為單位容積的位子能量分佈，可簡稱為「能位密度」。 ε 是以 μ_0 為準的能量尺度， $g(\varepsilon)$ 的計算，在第三章第 1 節曾有詳細介紹。

$$g(\varepsilon) = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \delta\left(\varepsilon + \mu_0 - \frac{p^2}{2m}\right) \quad (4)$$
$$= \frac{m}{\pi^2} [2m(\varepsilon + \mu_0)]^{1/2}.$$

這模型的熱力性質，多可以用 f 與 g 表示。例如電子密度 N/V 及能量密度 E/V 為

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu), \\ \frac{E}{V} &= \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) (\varepsilon + \mu_0).\end{aligned}\quad (5)$$

如果溫度 $T = 0$ ，則能量較低之位子全被填滿，滿到所有位子都有了電子。這最後的一批位子是所謂「費米」層面。此層以上的位子全空。這費米層面可以稱作「頂層面」。這層面的能量為 μ_0 ，即 $T = 0$ 時的人口壓，常以 ε_F 表示

$$\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0) = \mu_0. \quad (6)$$

頂層面可想作電子動量空間中的一個球面。球半徑為 p_F ，曰頂層動量，或「費米」動量。

$$\frac{p_F^2}{2m} = \varepsilon_F. \quad (7)$$

能量比 ε_F 小的位子共有 N 個

$$\frac{4\pi}{3} p_F^3 \times V \times \frac{2}{(2\pi)^3} = N, \quad (8)$$

即 (球體積) $\times$ (體積) $\times$ (自轉形態數($= 2$)) $\div (2\pi\hbar)^3$ ， $\hbar = 1$ 。因此

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (9)$$

$n \equiv \frac{N}{V}$ ， $a \equiv \hbar/p_F$ 約是電子間的平均距離，

$$\varepsilon_F \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (10)$$

約為每電子的零點能量。這零點能量是電子波動性的結果，亦可說是「測不準原理」的必然結果。要把電子塞到大小為 a 的空間，則必有 $\hbar/a$ 的動量。

一般金屬電子間距離約為 10^{-8}cm ， $\varepsilon_F \sim 1\text{eV} \sim 10^4^\circ\text{K}$ ，(見表 1)。因此在一般的溫度下， $T \ll \varepsilon_F$ ，即溫度「很低」。只有在頂層面附近的電子有機會跳到外層，大多數的電子都停留在層下，不能做任何改變。

$$\begin{aligned}\varepsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \\ k_F &= \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = \frac{p_F}{\hbar}, \\ v_F &= \frac{p_F}{m}, \\ T_F &= \frac{\varepsilon_F}{k}.\end{aligned}$$

表 1: 頂層電子的性質

	電子密度 $N/V, \text{cm}^{-3}$	動量 k_F, cm^{-1}	速度 $v_F, \text{cm/sec}$	能量 ε_F, eV	$T_F = \varepsilon_F/k$ K
Li	4.6×10^{22}	1.1×10^8	1.3×10^8	4.7	5.5×10^4
Na	2.5	0.90	1.1	3.1	3.7
K	1.34	0.73	0.85	2.1	2.4
Rb	1.08	0.68	0.79	1.8	2.1
Cs	0.86	0.63	0.73	1.5	1.8
Cu	8.50	1.35	1.56	7.0	8.2
Ag	5.76	1.19	1.38	5.5	6.4
Au	5.90	1.20	1.39	5.5	6.4

取自 Kittel(1966),p.208

注意, ε_F 高的原因是電子的質量很小。密度高也是一原因。這電子氣體模型和 H_2 , O_2 之類的稀疏、常見分子氣體是完全不同的。在 $T \rightarrow 0$ 時, 這電子氣體的總能量是

$$\begin{aligned}
 E(0) &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \\
 &= \frac{3N}{10m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \propto V^{-2/3}.
 \end{aligned} \tag{11}$$

產生的壓力, 是為「零點壓力」:

$$p(0) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F. \tag{12}$$

如果和理想氣體的 $p = \frac{N}{V} T$ 比較, 我們發現這 $P(0)$ 相當於溫度 $2\varepsilon_F/5$, 且 N/V 比一般氣體密度大很多。因此它是一個非常大的壓力, 這壓力把一塊金屬像吹氣球似的往外脹。全靠原子間的內聚力, 使它不炸開, 這內聚力的來源自然是電子的負電和離子的正電, 內聚力的計算頗是一門學問, 讀者可參考固態物理的書。

2. 熱容率

受到溫度影響的只是一小部分電子。因此空位子或「空子」的觀念就應需要而生。頂層下的位子幾乎全滿, 空位子少, 我們稱一空位子為一「空子」。現在這模型成了一個空子和外層電子的新混合氣體。(頂層以上曰「外層」, 以下曰「內」。) 空子之動量小於 p_F , 外電子的大於 p_F 。 T 越低, 則此新氣體越疏。在 $T = 0$ 時, 這氣體就消失了。這是一非常方便的想法。

令 $T = 0$ 時的總能量為零, 即無空子亦無外電子的狀態。空子也是不合羣的, 因為每位子至多有一空子。因此, 能量為 $-\varepsilon'$ 的位子, 可能產生能量為 ε' 的空子。空子的

平均人口爲（每位子）：

$$1 - f(-\varepsilon' - \mu) = f(\varepsilon' + \mu). \quad (13)$$

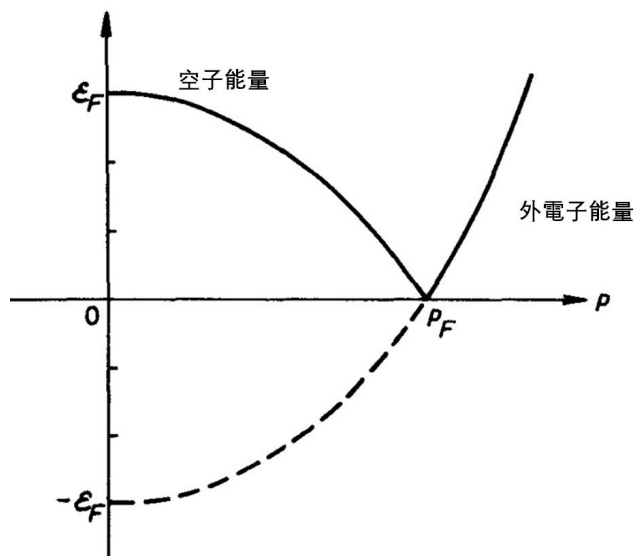


圖 1

現在能量的原點是頂層面的能量，即 $\mu_0 = 0$ 。空子的能量是把一電子從內層提到頂層所需的能量（見圖 1）。既然 $T \ll \varepsilon_F$ ，空子的能量和外電子的能量都不大可能太大於 T 。在這段能量範圍內， $g(\varepsilon)$ 大致不變，即

$$g(\varepsilon) \approx g(0) = \frac{mp_F}{\pi^2}. \quad (14)$$

如此，空子、外電子的能量分佈一樣，因此 $\mu \approx 0$ ，各種計算也可以簡化不少。例如，總能量是

$$\frac{1}{V}[E(T) - E(0)] = \int_0^\infty d\varepsilon 2g(0)f(\varepsilon)\varepsilon. \quad (15)$$

$2g(0)$ 是空子加外電子的能位密度。空子的能量不會超過 ε_F 。但 $\varepsilon_F \gg T$ ，所以 (15) 的積分上限可作 ∞ 。這積分很容易：

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon)\varepsilon = T^2 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12} T^2. \quad (16)$$

代入 (15)，微分一次得熱容率：

$$\frac{1}{V}C = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} g(0)T. \quad (17)$$

這結果和稀疏的理想氣體的 $C = \frac{3}{2}N$ 大不相同。在那情形下，每個分子都供給熱容率 $\frac{3}{2}$ 。在此情況下，只有小部分電子參與運動，參與的電子數約爲 NT/ε_F ，

$$Vg(0) \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \sim \frac{NT}{\varepsilon_F}, \quad (18)$$

每參與電子供給的 C 約為 1，故 $C \sim N(T/\varepsilon_F)$ 。由 (17) 得

$$C = N \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{\varepsilon_F}. \quad (19)$$

研究金屬的初期，常把電子當成一稀疏理想氣體，但實驗發現 C 比 $\frac{3}{2}N$ 小太多。直到不合羣被發現，這熱容率問題才有滿意的解釋。

(19) 只是 T 的一次項。下一項是什麼？如果 $g(\varepsilon) = g(0)$ ，就不會有下一項。因此，我們把 $g(\varepsilon)$ 展開到 $O(\varepsilon)$ ，來求下一項：

$$\begin{aligned} g_+(\varepsilon) &\approx g(0) + \varepsilon g'(0), \\ g_-(\varepsilon) &\approx g(0) - \varepsilon g'(0). \end{aligned} \quad (20)$$

g_+ 是外層電子的能位密度， g_- 是空子的。 g_+ 既不等於 g_- ， $T \neq 0$ 時的人口壓亦非零，外電子和空子的每位子人口為

$$\begin{aligned} &f(\varepsilon - \mu), \\ \text{及} \quad &1 - f(-\varepsilon - \mu) = f(\varepsilon + \mu), \end{aligned} \quad (21)$$

μ 很容易求出，因為空子人口和外電子人口相等：

$$\int_0^\infty d\varepsilon g_+(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) = \int_0^\infty d\varepsilon g_-(\varepsilon) f(\varepsilon + \mu). \quad (22)$$

μ 和 $g'(0)$ 均為小值。將 (22) 展開，解 μ 得

$$\mu = -\frac{T^2 \pi^2 g'(0)}{6g(0)}. \quad (23)$$

因為 $g'(0)/g(0) = 1/2\varepsilon_F$ ，所以 $\mu \sim -T^2/\varepsilon_F$ 。除了 μ 之外， $g'(0)$ 對能量 (15) 還可能有直接的修正，(15) 該是

$$\frac{1}{V} [E(T) - E(0)] = \int_0^\infty d\varepsilon g_+(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) \varepsilon + \int_0^\infty d\varepsilon g_-(\varepsilon) f(\varepsilon + \mu) \varepsilon$$

如果展開，則 $g'(0)$ 各項全消去了。因此，(17) 或 (19) 的結果是不含 T^2 項的。所以

$$C = N \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{\varepsilon_F} \left(1 + O\left(\frac{T^2}{\varepsilon_F^2}\right) \right), \quad (24)$$

修正項來自 $g''(0)$ ，及 $g'(0)^2$ 。

除了電子熱容率之外，金屬的原子振動也供給熱容率。在室溫以上約為 $3N$ ，大佔優勢。金屬的底拜溫度 θ_D 多在 100°K 至 400°K 左右。晶體振動的熱容率在 $T > \theta_D$ 時約為 $3N$ (這些待第六章再詳談，此地且先引用結果。) 在溫度很低時，即 $T \ll \theta_D$ ，則為 $N(T/\theta_D)^3$ 。因為 $\varepsilon_F \gg \theta_D$ ，所以這 T^3 項比 (24) 的修正項要大很多，因此，在低溫時，總熱容率為

$$C/N = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right) + \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (25)$$

讀者請注意: (20) 至 (24) 的分析非常重要。它指出電子熱容率中沒有 T^2 這一項, 只有 T 和 T^3 。否則 (25) 就會多一項 T^2 。

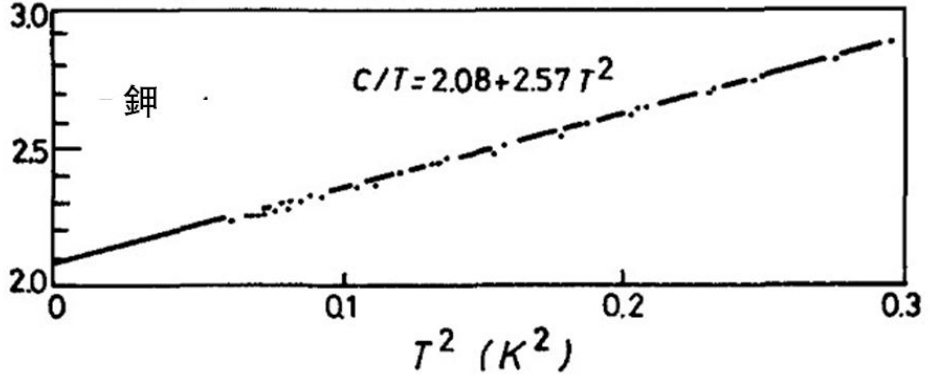


圖 2. 鉀的低溫熱容率 $/T(10^4 \text{ erg/K}^2/\text{克分子})$ 。取自 W. H. Lien and N. E. Phillips, Phys. Rev. 133A 1370(1964)。

圖 2 是 $(C/T, T^2)$ 的圖, 根據 (25) 該是一直線, 這實驗是對自由電子模型的一次重要的考驗。從實驗結果可以測定 (25) 中 T 和 T^3 的係數。 T 的係數是

$$r \equiv \frac{\pi^2 m}{p_F^2} = \frac{\pi^2 k^2 m}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad (26)$$

我們把 $k, \hbar$ 放進去了。 n 是電子密度。實驗求得的 r 比 (26) 的值要大些。原因並不很清楚。當然, 自由電子模型實在過分簡略, 能做到這麼多, 已是預料不到的。電子和雜質, 和晶體振動的作用, 加上晶體的週期性結構, 都尚未考慮進去。

一般所謂的金屬性, 就是類似自由電子的特性, 也可以說是頂層面附近 $g(\varepsilon)$ 大致不變的後果。如果 $g(\varepsilon)$ 受到影響, 則金屬性亦受影響。

3. 週期性結構的影響

以上的討論指出能位密度 $g(\varepsilon)$ 的重要性。固體中有很多因素會影響 $g(\varepsilon)$ 。晶體的結構自然是一主要因素。以下用一個最簡單的一度空間模型來談一下週期性原子排列的影響。

電子位子的能量 ε 必須從波動方程式解出

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x) \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (27)$$

$U(x)$ 是一周期函數

$$U(x) = U(x + a) \quad (a \text{ 爲晶格長度}), \quad (28)$$

代表原子排列對電子的影響。為求簡單，假設 U 十分微弱，並假設

$$\int_0^L U(x)dx = 0, \quad (29)$$

L 為物體總長。如果略去 U ，則 (27) 的解自然簡單：

$$\begin{aligned} \psi_p &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx}, \\ \varepsilon_p &= \frac{p^2}{2m}. \end{aligned} \quad (30)$$

現在來計算 U 對 ε_p 的修正，量子力學的展開法告訴我們 ε_p 的一次修正為：

$$\langle \psi | U \psi \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L U(x)dx = 0. \quad (31)$$

不過這答案不完全合用，因為此式只合用於不接近重疊的能量。在 (30)，有重疊發生，即 ψ_p 和 ψ_{-p} 的能量重疊，都是 $p^2/2m$ 。 $U(x)$ 可寫成

$$\begin{aligned} U(x) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n e^{inqx} \\ q &\equiv 2\pi/a. \end{aligned} \quad (32)$$

$U(x)$ 在 $|p\rangle$ 和 $|p+nq\rangle$ 之間有作用：

$$\langle p | U | p' \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n \delta_{p, p+nq}, \quad (33)$$

因此，如果

$$p \approx -p + nq,$$

即

$$p \approx \frac{n}{2}q, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (34)$$

則 (31) 的結果無效。現在看看 $n = \pm 1$ 的情形，令

$$\begin{aligned} p_1 &\equiv \frac{1}{2}q + k, \\ p_2 &\equiv -\frac{1}{2}q + k, \quad k \ll q. \end{aligned} \quad (35)$$

量子力學告訴我們要把這兩個形態一同考慮，才能求得正確的一次修正項。能量算符在這兩態的空間內是以方陣 H 表示：

$$\begin{aligned} H &= \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & H_{12}^* \\ H_{12} & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \\ H_{12} &= U_1, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{1}{2m} \left(\frac{q^2}{4} + k^2 + qk \right), \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{2m} \left(\frac{q^2}{4} + k^2 - qk \right).\end{aligned}\quad (37)$$

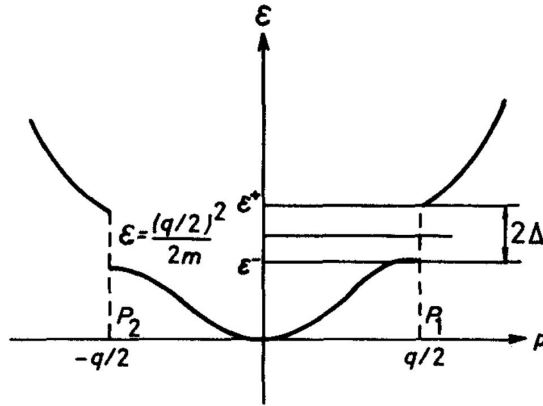


圖 3

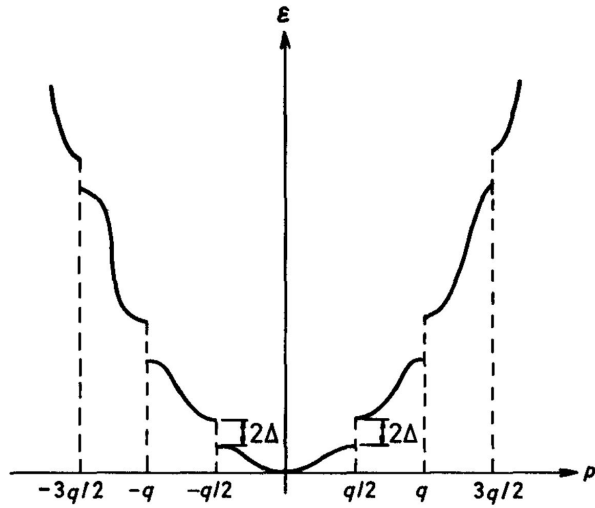


圖 4

H 的本徵值是

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\pm} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{q^2}{4} + k^2 \right) \pm \sqrt{\frac{q^2 k^2}{4m^2} + \Delta^2}, \\ \Delta &\equiv |U_1|.\end{aligned}\quad (38)$$

圖 3 畫出這結果，在 $k = 0$ ，即 $p = \pm q/2$ 時， $\varepsilon_+ - \varepsilon_- = 2\Delta$ ， $n = \pm 2, \pm 3, \dots$ 等的情

況亦類似。即能位密度在能量為

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (39)$$

處，發生一小段空白（見圖 4）。這是週期性位能的最重要的效果。

令電子的總數為 N 。如果

$$N = \frac{L}{a}, \quad (40)$$

即平均每格一電子，則 p_F 是什麼？因為每個 p 有兩位子，（兩自轉方向），所以

$$\begin{aligned} N &= \frac{2L}{2\pi} \int_{-p_F}^{p_F} dp = \frac{2p_F L}{\pi}, \\ \therefore \quad p_F &= \frac{\pi}{2a} = \frac{q}{4}, \end{aligned} \quad (41)$$

即「頂層面」是 $p = p_F$ 及 $p = -p_F$ 兩點，因為空白在 $p = \pm q/2$ ，距 p_F 尚遠，所以只要 $T/\varepsilon_F \ll 1$ ，上節的一些金屬性質都會有。

如果每格子有兩個電子，則

$$p_F = \frac{\pi}{a} = \frac{q}{2}, \quad (42)$$

$\frac{q}{2}$ 和 $-\frac{q}{2}$ 之間的位子就全佔滿了，電子如要激發，必先跳上一層樓，必須要有 2Δ 以上的能量。我們可以略算一下 $g(\varepsilon)$ 及熱容率。

我們把能量原點定在空白的正當中，得

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{2}{2\pi} \int dp \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \\ &\approx \left(\frac{2ma}{\pi^2} \right) \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}}, \quad \varepsilon^2 > \Delta^2. \end{aligned} \quad (43)$$

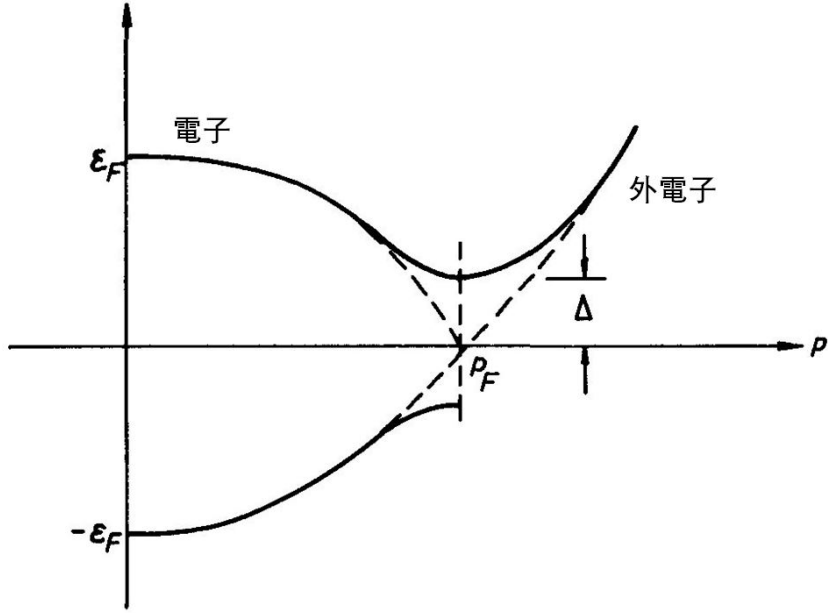


圖 5

以上假設 $\varepsilon \ll \varepsilon_F$ 。我們再用上節的空子想法來求出總能量，空子為內層的空位子，在空白之下。（見圖 5）空子和外電子數目相等且 (43) 的 $g(\varepsilon) \approx g(-\varepsilon)$ 。所以 $\mu = 0$ ，總能量和熱容率是

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}[E(T) - E(0)] &= \frac{L}{N} \int_0^\infty d\varepsilon 2g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\varepsilon/T} + 1} \\ &\approx 4ma^2\pi^{-3/2}\Delta^{3/2}\sqrt{2T}e^{-\Delta/T}, \\ \frac{1}{N}C &\approx 4\sqrt{2}ma^2\pi^{-3/2}\Delta^{5/2}T^{-3/2}e^{-\Delta/T}. \end{aligned} \quad (44)$$

以上假設 $T \ll \Delta$ 。

這個結果自然和 (19) 的情形完全不同。這能量空白使內層電子難以出去。 $e^{-\Delta/T}$ 是個最重要的因子。空子和外電子的人口和物體的導電性有直接的關係，如果 Δ 不很大，這人口可以用溫度來作有效的控制。這物體成了一種半導體。如果 Δ 很大，這人口很小，即成了絕緣體。

4. 電子引起的結構改變

晶體結構，造成了電子能量的一段空白。上節例子中，如 $N = \frac{2L}{a}$ ，則這空白的影響非常之大。我們已看到 Δ 對 C 的影響，現在來看看它對零點能量的影響。

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}[E(\Delta) - E(\Delta = 0)] &\approx a \int_{-\varepsilon_F}^{-\Delta} d\varepsilon (g(\varepsilon) - g_0(\varepsilon)) \varepsilon \\ &\approx -\pi^{-2} m a^2 \Delta^2 \ln(\varepsilon_F / \Delta) < 0, \\ \varepsilon_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\pi^2}{2ma^2}. \end{aligned} \quad (45)$$

這結果是用近似式 (43) 來計算。更精確的計算結果，也差不多。此地的主要結論是 $E(0)$ 因這空白而降低了。

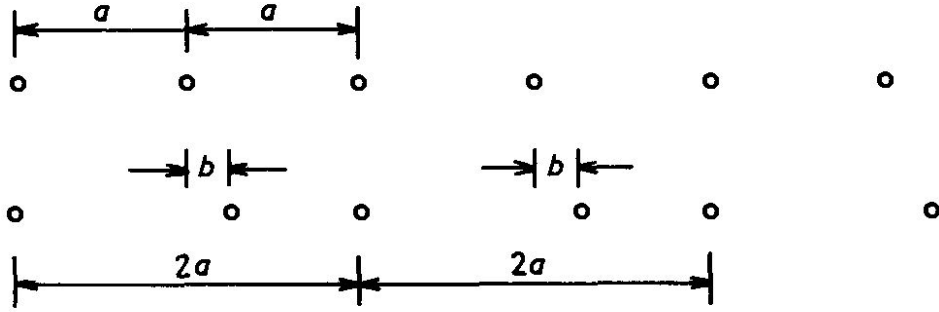


圖 6

現在我們回到 $N = L/a$ 的情形，即 $p_F = \frac{1}{4}q$ 。在這情形， ε_F 距空白很遠。我們提過，這情形下的結果和沒有 $U(x)$ 的情形差不多，但是，晶體的原子是可以移動的，如果每隔一個原子移動 b （如圖 6），則週期由 a 變成了 $2a$ 。如果 b 不很大，則晶體的能量的增加和 b^2 成正比，因為 $b = 0$ 是平衡位置：

$$\frac{1}{N}[E(b) - E(b = 0)] = \frac{1}{2}Kb^2, \quad (46)$$

K 為彈性係數。但移動後，電子所見的 $U(x)$ 位能也改了。新的位能的週期是 $2a$ ，所以

$$\begin{aligned} U(x, b) &= U(x, b = 0) + b \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inq'x} U'_n + O(b^2), \\ q' &= \frac{2\pi}{2a} = \frac{q}{2}. \end{aligned} \quad (47)$$

因此，我們有了新的 bU'_1 ，

$$|bU'_1| = \Delta'. \quad (48)$$

這個 bU'_1 和以上的 U_1 的效果一樣，生出一段空白，只是空白發生在

$$p = \pm \frac{q'}{2} = \pm \frac{q}{4}, \quad (49)$$

也就是說，發生在現在的 $\pm p_F$ 。這新的空白會把電子能量減低，減低的量可以把 Δ' 代 (45) 的 Δ ， $2a$ 代 a ，而求得

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}[E(b) - E(b=0)] = & -4ma^2\pi^{-2}b^2|U'_1|^2\ln\left(\frac{\varepsilon_F}{b|U'_1|}\right) \\ & + \frac{1}{2}Kb^2. \end{aligned} \quad (50)$$

最後一項為 (46) 的結果。如果 b^2 很小，則 $\ln(1/b)$ 就很大，所以，只要 b 夠小，這能量的改變就會是負的。 $E(b)$ 極小值可以由 $\frac{\partial E(b)}{\partial b} = 0$ 求出， b 的平衡值為

$$b \sim \frac{\varepsilon_F}{|U'_1|} e^{-1/\lambda}, \quad \lambda = 8\pi^{-2}ma^2|U'_1|^2/K. \quad (51)$$

結論是，週期為 a 的結構是不穩定的。由於電子和晶體的作用，週期為 $2a$ 的結構能量較低，且有能量空白出現於 $p = \pm p_F$ 。原先的金屬性質因此失去，這是派若氏指出的不穩定現象*。

以上的分析的最重要結論是：晶體的結構和電子的運動是互為因果，必須同時考慮。

這分析雖然十分簡單，但卻明白地指出：一度空間的晶體不可以有金屬性。也就是說，在 $p = \pm p_F$ 一定會有能量空白出現。注意：以上的計算是用 $p_F = q/4$ ， $q/2$ ，讀者不難看出， p_F 可以是任何值，即使 p_F 和 q 為不可通分的，以上的結論都不變：晶體的結構週期必是 $2\pi/(2p_F)$ 。

當然，這模型沒有考慮晶體的振動，一度空間的振動有很大的振幅。（見第十三章末節）。再者，電子間的作用亦未考慮，因此，以上的這個結論仍頗有商榷的餘地。實驗室中的「一度空間」物體，必是某物體的一部分。例如某些晶體的電子特別容易在某方向 x 運動而不容易朝 y ， z 方向運動，這種物體可想成由一束一度空間晶體組成。不過此類物體比以上模型複雜的很多，以上的結果只可供參考，不能立即直接應用。無論在理論上，或在實驗上，一度空間的電子運動的許多問題，還尚待解決。

討論問題四

1. 本章計算成分較大，讀者須導出每一結果。尤其是最後兩節，如不自己做一遍，就完全不能體會其中含義。
2. 試證低溫的電子壓力是

$$p(T) = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right].$$

這是低溫的物態方程式。

*Peierls (1955)

3. 高密度電子氣體也在天文學中出現，例如「白暗星」(或「白矮星」)的理論。大致說來，此類星為一團高溫高壓的氦核子及電子。

求電子壓力和星球半徑的關係。電子速度接近光速，須用相對論分析。

這題目在黃氏書中有詳細討論。(Huang (1963), P.230)。

4. 令 ϕ 為金屬電子入口壓 μ 和金屬外界位能差，(見圖 7)。假定溫度 T 相當低， $T \ll \phi, \epsilon_F$ 。

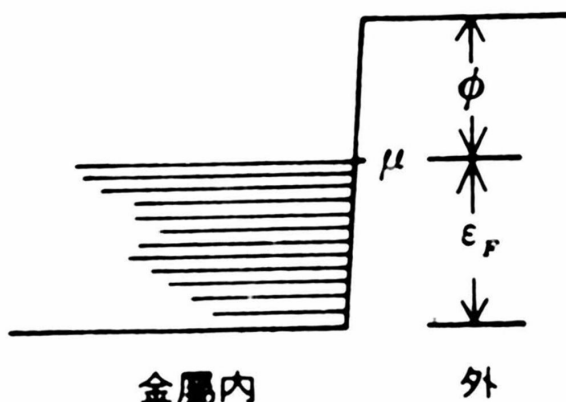


圖 7

用光照射金屬表面，可以打出電子來，是為「光電現象」。令 I 為每光子產生的跳出電子。

(A) 在 $T = 0$ 時， I 和光的頻率 ω 有何關係？

(B) 在 $T \neq 0$ ，求 $I(\omega)$ ，注意，在 $T \neq 0$ 時，即使沒有光射入，也會有電子跳出，是為熱電子輻射現象。

5. 假如金屬中有條裂縫，則縫中電子密度為何？

注意，圖 7 是個極其簡化的金屬表面模型，和真正金屬表面相去甚遠。

6. 第 4 節談的是一度空間模型。二、三度空間的情形複雜的多，但原則上是類似的。晶體和電子的作用產生新的週期性的密度。可稱「密度波」，亦稱「電荷密度波」。

第二篇

假設

統計力學是建立在一個大膽的假設上，即波次曼的求熵公式

$$S = \ln \Gamma$$

Γ 是「活動範圍」的體積。這活動範圍代表物體中分子整體形象之變化範圍， Γ 度量各運動幅度之積。

本篇分五章。先把這假設的動機和內容作一簡介，再用些例子說明它的用法，（第五、六章）。第七、八章是進一步的推演及更多例子，討論重點在假設的含義，及平衡觀測時間，反應速率和活動範圍的關係。第九章討論「巨觀極限」或「熱力極限」的數學問題。我們用「楊、李定理」之一作為討論中心。

本篇目的在把統計力學的基本假設的功用及它的含糊之處同時指出，使讀者大致知道如何用它，而不致盲目地被它牽着走。

所有的統計力學結果，都可以從這假設及所謂「大數定律」導出，不需要其他新觀念。讀者須注意，這假設並沒有被證明過，我們對它的瞭解，並不完全。

第五章 分子運動幅度和熵，基本假設

在熱力學中，熵是對小尺度分子運動的一種度量。在上一章我們強調這一點，並把熵看作一個「座標」，和容積、粒子數、磁矩等其他力學、電磁學坐標一樣待遇。到底熵是怎樣度量分子運動？統計力學對這問題提供了答案。這是它最重要的成就。這個答案並不是從什麼基本原則一步步推導出來，而是一個大膽的假設。直到今天，它的由來和定義仍不是完全清楚。本章討論這個假設所必須涉及的各種觀念和計算問題，包括假設的動機，形象的統計，大數定律，高度空間的特性等。

1. 運動幅度

熵和分子運動的關係在第二章討論理想氣體時，已經露了一點線索。我們再看 (2.36)

$$S = N \ln \left(\left(\frac{CE}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right), \quad (1)$$

N 是分子總數， $\frac{E}{N}$ 是每分子的平均能量， $\frac{V}{N}$ 是每分子平均所佔的容積，令

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta p)^2}{2m} &\equiv \frac{E}{N}, \\ (\Delta x)^3 &\equiv \frac{V}{N}. \end{aligned} \quad (2)$$

m 是每分子的質量。由於不斷地碰撞，各分子的動量和位置，都不斷地改變。大致說來， Δp 是各分子動量改變的幅度， Δx 是各分子位置改變的幅度。讀者大概會問：每個分子都可以到容器任一點， $(\Delta x)^3$ 是 V ，為什麼用 V/N ？原因是：每個分子大致跑不出 V/N 這個範圍：跑出去了，另一個跑進來，就和沒跑出去，另一個沒跑進來一樣。

現在可以把 (1) 寫成

$$\begin{aligned} S &= N \ln \left(\frac{\Delta x \Delta p}{w} \right)^3 = \ln \Gamma, \\ \Gamma &\equiv \left(\frac{\Delta x \Delta p}{w} \right)^{3N}. \end{aligned} \quad (3)$$

$w = \frac{2m}{C}$ 是一常數。 Γ 是一個 $6N$ 度空間區域的容積（以 w^{3N} 為單位）。這區域有 $3N$ 個方向的長度為 Δx ， $3N$ 個為 Δp 。

這個區域可以說是代表這 N 個分子活動的程度，它的每一方向的長度都代表一個運動變數的改變幅度，共有 $6N$ 個變數，即 $3N$ 個位置座標及 $3N$ 個動量， $(x_k, y_k, z_k, p_{xk}, p_{yk}, p_{zk}, k = 1, 2, \dots, N)$ 。

所以，熵和運動幅度的關係，在這理想氣體的例子中，已是非常的明顯了。

2. 計算熵的假設

當然，理想氣體是一個十分簡單的特殊情形。它的熵在上一節得來十分容易，一般物體就不是這樣簡單了。不過理想氣體的結果，已明確地指出，了解熵的意義，須從分子運動幅度方面著手。現在我們把 (3) 推廣。

在任一時刻， N 個分子的位置和動量可由上述 $6N$ 度空間的一點代表。這一點叫做這羣體在該時刻的「形象」，或「形態」，這空間叫做「形象空間」或「象空間」。形象隨時間的改變，在這空間內劃出一道「軌跡」來。所以，軌跡是真正出現的形象之集。在一段相當長的觀測時間內，這軌跡就成了一條很長的曲線，蜿蜒曲折地散布在形象空間的一個區域裏。這個區域在 $6N$ 個方向的大小，就是 $6N$ 個運動變數的改變幅度。我們稱這區域為「軌跡分佈範圍」或「形象活動範圍」。令 Γ 為此區域的容積，並假設熵為 Γ 之對數

$$S = \ln \Gamma. \quad (4)$$

這是統計力學的基本假設*。它不是從什麼已知的定律推導出來。在此我們把它看作 (3) 的建議。到底 (4) 中的 S 是否就是熱力學的熵，則要由它在熱力學上的應用來證實。以上 Γ 的定義並不完全，我們只取了些名字，說了些話，到底這活動範圍怎麼從分子運動求出？這問題非常困難，不過我們暫時避開它，以後再談。現在只用以下假設來搪塞一下。

基本假設的補充：形象活動範圍，等於觀測時間內的不變量所允許的範圍。

這確實是一個大膽的假設，但並非難以捉摸。我們看一個簡單的例子，就可以體會到這假設的含義。一隻在房間裏飛來飛去的蒼蠅有十分複雜的軌跡，它的位置不停地改變。如果觀測時間比蒼蠅從房間一邊飛到另一邊的時間長很多，我們可以問：蒼蠅位置的改變幅度是什麼？蒼蠅的位置是由三個坐標 (x, y, z) 代表。我們用不著去分析軌跡，就可以說 x, y, z 的改變幅度是由地板、天花板和四壁決定，這些是「不變量」。活動範圍就是這房間，房間的容積是各改變幅度之積。

我們現在要把 (x, y, z) 空間推廣到 $6N$ 個運動變數所定義的形象空間，這些牆壁、天花板的位置推廣到各種不變量。無論分子運動多複雜，形象空間裏的活動範圍應該可以由這些不變量決定，這就是這假設的含義。

有一點要特別強調：必須要有運動，有改變，才能有活動範圍，這是「活動」二字的用意。蒼蠅如不飛，則房間不能代表它的活動範圍。各分子必須運動，不但運動，還要不斷地碰撞，以改變其動量。這假設的成立，全仗著不斷地變動。

*這假設是波次曼先生 (Boltzmann 1844–1906) 不朽之作。

對一個氣體來說，不變量只有總能量、容積、和分子總數。固體的情形比較複雜，除了能量，總分子數之外，可能還有各種結構上的不變量，如凍結住了的雜原子的位置等。凡是不變量容許的形象，一概包括在範圍內。這個補充假設非常了不起，它把一個複雜的軌跡問題，換成一個比較簡單的範圍計算問題。當然這假設是否正確，要由軌跡的分析結果決定。這補充假設是看成基本假設的一部分。

現在且澄清一下一個重要問題，這個問題是：該用什麼變數來定義形象空間？在剛才的討論中，我們以各分子的位置和動量為變數。為什麼不用位置的平方和能量為變數？這是一個重要的問題，因為用不同的變數，就會有不同的容積。因此，變數不確定， Γ 就沒有意義了。現在舉例說明這一點，且先看一個粒子的動量 p 和能量 $E = p^2/2m$ 。令某區域的定義為 $0 < E < E_0$ ，或 $|p| < \sqrt{2mE_0}$ 。如以 p 為變數，此區域的容積是

$$\Gamma = 2\sqrt{2m}\sqrt{E_0}. \quad (5)$$

如果以 E 為變數，則容積是

$$\Gamma' = E_0. \quad (6)$$

常數 $2\sqrt{2m}$ 和單位並不重要，重要的是 $\Gamma \propto \sqrt{E_0}$ 而 $\Gamma' \propto E_0$ 。在計算容積時，能量高的部分在 Γ 中佔的份量較小，而在 Γ' 中佔的較多。所以，這變數問題就是一個權衡範圍中各部分的份量的問題，也就是一個統計份量的問題。我們現在把這假設加上一條硬性規定，以避免這一問題。這規定的制定如下：

凡是有連續變數，統計份量的問題總是弄不清楚，根本解決之道只有放棄連續變數，退而改用分立值的變數。量子力學供給了這一條退路，形象空間該想作一羣分立的點，每一點代表一形象。我們現在就規定：

Γ 是活動範圍內形象的總數，也就是說每形象的份量算是 1。

現在我們求熵的方法原則已大致齊備，我們從理想氣體的熵 (3) 開始，指出它和運動幅度的關係，再提出了活動範圍的觀念，最後用一個假設，把熵的計算問題換成一個統計問題，即計算活動範圍內形象數目。我們必須記住，這假設只是一個假設，並沒有經過證明，它的含義和正確性，有待進一步的分析。

現在，我們先討論一下技術方面的問題，作為計算熵的準備。

3. 不合羣粒子

這基本假設的含義，不是幾句話或一兩個例子所能說清楚。其實這本書的主要目的就是要澄清這假設的含義。我們用最簡單的例子開始。

在第三章，我們已經用細節平衡定律，討論了理想氣體，包括量子氣體。粒子間的碰撞或反應，是分析的關鍵。現在我們從基本假設著手，來看同一問題。

令 L 個位子有相同的能量 ε 。其中有 N 個位子被不合羣粒子佔住。如果有某種原因，使這些粒子不斷地改換位子，則熵是多少？

要用基本假設求熵，必先求得 Γ ，即不變量容許的形象總數。此地的不變量是 N ， L ， ε 。因此， Γ 是把 N 個粒子放在 L 個位子的放法的總數。每位子至多放一個。這總數是

$$\Gamma = \frac{L!}{N!(L-N)!}。 \quad (7)$$

根據基本假設，熵是 $S = \ln \Gamma$ 。

但是 (7) 式中的一些階乘，如不乘出來，是沒什麼用的。事實上，基本假設只合用於多粒子的羣體，即 $N, L \gg 1$ 。熵本來就是羣體的性質。如果 L, N ，都很大，(7) 可以用大數定律簡化。這定律的推導在本章第 6 節。現在我們用它的結果，暫不談推導，以求討論的連貫。如 $N \gg 1$ ，則

$$N! \approx N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} [1 + O(1/N)]。 \quad (8)$$

用這結果代入 (7)，簡化，得

$$S = L \left(\frac{N}{L} \ln \frac{L}{N} + \frac{L-N}{L} \ln \frac{L}{L-N} \right) + \frac{1}{2} \ln \frac{L}{2\pi(L-N)N}。 \quad (9)$$

假定 L, N 為同一數量級，即 N/L 為 $O(1)$ ，則 $S = O(L)$ ，(9) 的最後一項為 $O(\ln L)$ ，可以略去。因為每位子的能量都是 ε ，故總能量為

$$E = \varepsilon N。 \quad (10)$$

我們現在把 (9) 的結果對 N 微分一下，得

$$dS = \ln \frac{L-N}{N} dN。 \quad (11)$$

根據熱力學，熵的微分和溫度 T ，人口壓 μ 有關，即

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN \\ &= \frac{\varepsilon - \mu}{T} dN。 \end{aligned} \quad (12)$$

以上的 dE 即是 εdN ，(見 (10))。(12) 和 (11) 全等，因此

$$\ln \frac{L-N}{N} = \frac{\varepsilon - \mu}{T}，$$

故

$$f \equiv \frac{N}{L} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}。 \quad (13)$$

這結果當然就是第三章的結果， f 是平均每位子的人口。

讀者會問：這物體是不是太簡化？每位子能量都是 ε ，而真正物體內諸位子的能量都不一樣。答案是：這物體可以看作某大物體的一部分，即把能量和 ε 差不多的位子之

集看成此例中的物體。現在最重要的要求是，大物體的每一部分都有相同的溫度 T 和人口壓 μ 。這個要求其實是基本假設的最重要的成果。也就是說，如果基本假設成立，我們可以證明 T 和 μ 在物體各部都有同值。這個證明，留到下一章，我們先細看一個有不同能量粒子的情形。

4. 理想氣體

現在我們來看一個比較複雜的例子，即把一理想氣體的所有的粒子全考慮進去，用基本假設求熵。

令理想氣體有 N 個分子，坐標和動量為 $\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k, k = 1, 2, \dots, N$ 。在第三章，第 1 節，已經求得單粒子形象的統計公式：

$$\int d\Gamma = \frac{1}{h^3} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}, \quad (14)$$

即在 $d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}$ 的容積中有 $d\Gamma$ 個形象。現在將 (14) 推廣到 N 粒子形象的統計：

$$\begin{aligned} \int d\Gamma &= \int d\Gamma_1 d\Gamma_2 \cdots d\Gamma_N \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \cdots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N, \end{aligned} \quad (15)$$

即在 $6N$ 度空間的容積 $d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N$ 中的形象數。

要計算 Γ ，必須考慮各不變量的限制。此地的限制是：① 容積不變，各分子的位置必須在容積內，和 ② 總能量不變，為一定值 E 。

① 使 $\mathbf{r}_k$ 積分限於

$$0 < x_k, y_k, z_k < L, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (16)$$

容器的容積是 $V = L^3$ 。

② 可以用一個 δ 函數 $\delta(E - H)$ 來達成， H 是全能函數

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m}. \quad (17)$$

(16) 和 (17) 的限制還不夠，還要把統計結果除以 $N!$ 才行，因為每粒子都一樣，交換任一對粒子的號碼不會改變形象。(16)，(17) 並未限制號碼，因此把形象多算了 $N!$ 倍。這一點在本章開始時略談過一下。如果每粒子都不一樣，是不是就不除以 $N!$ 了？這問題待本節末再談。

現在用 (15) 來求 Γ ，加入 (16)，(17) 的限制。得

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} W(E), \\ W(E) &= \int d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \cdots d^3\mathbf{p}_N \delta(E - H). \end{aligned} \quad (18)$$

$W(E)$ 可以看成一個 $3N$ 度空間裏的球面積，球的半徑是由 $H = E$ 規定：[†]

$$\sum_{k=1}^N p_k^2 = 2mE. \quad (19)$$

在這球面上的點合乎 (19)。計算球面積是一個有趣的數學問題，我們把它放在下一節裏，結果見 (39)，(31)。現在先把答案寫下：

$$S = \ln \Gamma = N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^3} \right) + \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + O \left(\frac{1}{N} \ln N \right) \right]. \quad (20)$$

有了這結果，其它各量就可以用微分求出，因為 $dE = -pdV + TdS$ ，所以

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{E}, \\ p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = T \frac{N}{V}. \end{aligned} \quad (21)$$

其他的性質，如熱容率，膨脹係數等都可以計算出來。

我們曾強調過：基本假設如要成立，各變數必須要不斷地變動。這理想氣體的各變數是如何的變動呢？位置變動是因為各分子有速度，分子動量的改變則要靠碰撞，或與容器壁，或與其他分子。如果分子和容器壁碰撞時，常有能量的交換，則即使各分子間不碰撞，分子動量的大小、方向都常改變。如果總是沒有能量交換，則動量的方向雖改變，但大小不變，這基本假設就不能成立。如果分子間互相碰撞，則動量改變就不缺乏了。令 λ 為分子的「平均自由距離」，即每分子在兩次碰撞間的距離，則

$$\tau = \frac{\lambda}{v} \quad (22)$$

為「平均自由時間」， v 為平均速度。如果

$$L \gg \lambda, \quad (23)$$

即分子碰撞頻繁，則觀測時間 t 必須合乎

$$t \gg \tau \quad (24)$$

的條件，基本假設才可能成立。如果 $L \ll \lambda$ ，即分子間極少碰撞，則

$$t \gg L/v \quad (25)$$

為必須條件，空氣分子在常溫常壓下的平均自由距離是 $\lambda \sim 10^{-5} \text{cm} = 1000 \text{\AA}$ ， $v \sim 5 \times 10^4 \text{cm/秒}$ ， $\tau \sim 10^{-9} \text{秒}$ ，注意

$$\lambda \sim \frac{1}{n\sigma}.$$

[†]原公式有誤。

n 是密度, $\sigma \sim 10\text{\AA}^2$ 是分子碰撞有效面積。空氣分子間的平均距離是 $n^{1/3} \sim 30\text{\AA}$ 。其它溫度和壓力下的 λ 和 τ 可以由 $v \propto \sqrt{T}$ 並以 T/p 代 n 求出。

當然, 分子間的碰撞是由交互作用引起, (17) 式並沒有包括交互作用的能量。因此, 我們一方面利用交互作用引起的碰撞, 來滿足基本假設的應用條件, 另一方面在算熵時又忽略交互作用的能量。這並不會引起矛盾, 因為分子和分子接觸的時間非常短, 作用能量只在接觸時發生。碰撞的主要效果是使前後動量不同。從活動範圍的定義 (16), (17) 到各種性質的求出, 只是一連串的數學計算, 原則上不需要新的觀念介入。這基本假設一般的用法, 也大致如此, 只是計算細節會不一樣, 而且複雜得多。

一旦活動範圍定了, 接下來的數學計算往往是非常複雜的難題。這類難題本身就是十分有趣, 有各種解決的方法。我們將逐步討論, 並引出新的觀念, 以幫助我們了解。

有一點必須再三強調: 活動的範圍的確定, 是第一步, 是最重要的一步, 並且常常是最不清楚, 最困難的一步。

以上的結果 (20) 是由基本假設算出來的熵, 它和第三章的 (3.31) 是一樣的。在第三章, 我們指出, 人口壓 μ 的定義一旦決定, 熵也定了。人口壓的定義並沒有什麼選擇的餘地。從守恒定律和化學反應的分析就把它定了。如果不用第三章的定義, 則各公式中的 μ 必須改寫為 $\mu + c$, c 是一個常數, 但每一種物質都將有一個不同的 c , 非常不便。基本假設所定的熵, 並沒有把任何物質的結構和性質列入定義步驟中, 因此, 由這假設算出的熵和人口壓, 不對則已, 如對, 則 μ 中的常數 c 必是零。(20) 和 (3.31) 完全一樣, 並非巧合。

我們再回過頭來討論 (15) 式中的 $N!$ 。如果各分子都不一樣, 是否把這 $N!$ 丟了就行? 當然, 這只是紙上談兵, 要把 N 個不同種的分子放在一起, 而 $N \gg 1$, 恐非易事。即使有這樣多種分子存在, 放在一起大概也不是理想氣體。但討論這問題是有原因的。如果各分子不一樣, 我們該問, 在觀測時間內, 一個分子可以跑多遠? 如果密度很稀, 容器很小, 則每個分子可以來往各壁之間多次, 因此, 活動範圍仍以 (16), (17) 定義, 只要把 (15), (18) 的 $N!$ 拿掉就行了。但如果密度大, 相互碰撞多, 在觀測時間內一個分子走不了多遠。如此, (16) 的限制不夠, 還得加上時間有限所引起的限制。如果這時間的限制不能有夠明確的定義, 則基本假設就無法使用了。我們以後會常討論時間的限制和基本假設的應用問題。

當然, 如果 $N!$ 拿掉, 則 S 就不和 N 成正比, 即非總和量。這是小容器, 分子不互撞的情形, 不和 N 成正比並沒有不對。各分子既不同且來往於四壁之間, 則無法分成有多個同樣性質的部分。如果把容器隔成兩半, 則一邊的分子就不能跑到另一邊去, 和不分割的情況不一樣了, 熵也就不一樣了。

(15), (18) 不但合用於氣體, 而且合用於稀溶液中的溶質分子, 只是下列條件要遵守: 溶質分子必須動得快, 即在觀測時間內所跑的距離遠大於溶質分子之間的平均距離。這些式子不合用於散佈在固體中的, 凍結住的雜分子。凍住的分子的位置是不變的。這些將在講雜質時 (第十八章) 詳細分析。注意, 如果分子是凍住的, 則各分子是否同類就不是問題。(15) 式中的每個 $\mathbf{r}_k$ 積分都會限制在一定的凍結位置附近。不管分子是否

同種， $N!$ 都不能要。

總之，活動範圍的劃定，必須由分子運動決定。每一個因數都有其意義，不能隨便丟掉或湊入。

5. 高度空間的一些特徵

在第 3 節的簡例中，形象空間共有 2^L 個形象，也就是說， L 個位子，每位子可以有兩個形象。活動範圍是在這空間中的一部分，由總粒子數決定。

在上一節，形象空間是用一 $6N$ 度空間中的一些點來定義。每一點是一形象。點的密度是 $1/h^{3N}$ ，平均分佈在這 $6N$ 度空間內，活動範圍是由 $E = H$ ，即 (18) 中的 $\delta(E - H)$ 決定。（ N 已經定了）。活動範圍可看成一球面。在第 3 節的例子，形象空間可看成 L 度空間中的立方體的 2^N 個頂點，活動範圍的幾何意義就不太清楚了。

嚴格說來，一羣有限個分立的點，是沒有幾何意義的。上節的形象，也可以用各粒子位子的人口表示， $6N$ 度空間的表示法，並非必要。不過，點數既多，幾何的觀念常常很有用，上節用的 $6N$ 度空間，是一個很好的例子。羣體的特點是運動變數繁多，形象空間因此和高度數的空間性質有些關係。

在這一節，我們介紹一些高度空間的幾合性質，並討論「大數定律」。

令 $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ 代表 N 度向量空間的點， x 的「長度」定義是

$$|x| = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right)^{1/2}。 \quad (26)$$

假定 N 是一個很大的數字，像 10^{20} 之類。如果至少有一部分的 x_i 不是零，則

$$|x| \sim N^{1/2}。 \quad (27)$$

這是一個大數。如果每個 x_i 都稍稍改變一些， $\Delta x_i \sim \varepsilon$ ，則

$$|\Delta x| \sim \varepsilon N^{1/2}。 \quad (28)$$

即使 ε 不大， $|\Delta x|$ 還可以很大，倒過來說，雖然在這空間走了一段長距離，每個 x_i 的改變仍可以是非常的小。

最特別的是高度空間裏的容積，現在看一個球體的容積。令球半徑為 R ，容積為 $Q(R) = CR^N$ ，球的表面積便為 $Q'(R) = NCR^{N-1}$ 。常數 C 可以利用以下的積分求出。令

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_N e^{-\frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_N^2)} \\ &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} \right]^N \\ &= (2\pi)^{N/2}。 \end{aligned} \quad (29)$$

如果改用球形坐標，得

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^\infty dR Q'(R) e^{-\frac{1}{2}R^2} \\
 &= NC \int_0^\infty dR R^{N-1} e^{-\frac{1}{2}R^2} \\
 &= 2^{N/2} C \left(\frac{N}{2}\right)!.
 \end{aligned} \tag{30}$$

比較 (29) 和 (30)，即得 C ，所以球的容積是

$$Q(R) = \pi^{N/2} R^N / \left(\frac{N}{2}\right)!。 \tag{31}$$

如果半徑由 R 增加到 $(1 + \varepsilon)R$ ，則 $Q(R)$ 增加到

$$Q(R)(1 + \varepsilon)^N。 \tag{32}$$

即使 ε 不大， $(1 + \varepsilon)^N$ 可以是個驚人大數。因此一個厚度為 ε 的圓殼的體積

$$Q(R)[(1 + \varepsilon)^N - 1] \tag{33}$$

和球體積 (32) 相差微不足道，所以球的體積是集中在表層上。

大致說來，高度空間的長度是大數，但容積是「特大數」。

$$\begin{aligned}
 \text{長度} &\sim a\sqrt{N}, \\
 \text{容積} &\sim a^N.
 \end{aligned} \tag{34}$$

a 是一個尺度標準。以上這些奇特的性質是因為這空間有極多的方向。

6. 尖峯積分和大數定律

以下用大數定律的推導為例，說明一點常用的數學技巧，我們把 $N!$ 寫成一積分

$$\begin{aligned}
 N! &= \int_0^\infty dX e^{-X} X^N \\
 &= \int_0^\infty dX e^{S(X)}, \\
 S(X) &\equiv N \ln X - X.
 \end{aligned} \tag{35}$$

如果 N 是大數， X^N 隨 X 之增加而劇增， e^{-X} 則劇減。 $e^{S(X)}$ 除了在其極大值附近外都很小，極大值很容易求出：

$$\frac{\partial S}{\partial X} = \frac{N}{X} - 1 = 0, \tag{36}$$

其解為 $X_c = N$ ，在 X_c 附近

$$\begin{aligned}
 S(X) &= S(X_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right)_c (X - X_c)^2 + \dots \\
 &\approx N \ln N - N - \frac{1}{2N} (X - X_c)^2.
 \end{aligned} \tag{37}$$

因此

$$\begin{aligned} N! &\approx e^{N \ln N - N} \int_{-N}^{\infty} dx' e^{-\frac{1}{2N} x'^2} \\ &= N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} (1 + O(1/N)). \end{aligned} \quad (38)$$

大致上， $X^N e^{-N}$ 是一尖峯，中心在 $X_c = N$ ，峯寬是 $\sqrt{2\pi N}$ ，這寬度比 N 要小很多。所以 x' 的積分下限可以算是 $-\infty$ 。式中的 $O(1/N)$ 項，需要更仔細的計算才能確定。(38) 就是所謂「大數定律」。以上的積分法，合用於尖峯形的積分函數。

用 (38)，球容積 $Q(R)$ (31) 和球面積 $Q'(R)$ 可以簡化成

$$\begin{aligned} Q(R) &\approx e^{\frac{N}{2} \left(\ln \frac{2\pi R^2}{N} + 1 - \frac{1}{N} \ln \pi N \right)}, \\ Q'(R) &\approx e^{\frac{N}{2} \left(\ln \frac{2\pi R^2}{N} + 1 - \frac{1}{N} \ln \pi N + \frac{2}{N} \ln \frac{N}{R} \right)}. \end{aligned} \quad (39)$$

因此，當 $N \gg 1$ 時，

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln Q(R) &\approx \frac{1}{N} \ln Q'(R) \\ &\approx \frac{1}{2} \left(\ln \frac{2\pi R^2}{N} + 1 \right) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right). \end{aligned} \quad (40)$$

7. 能量均分定律

我們再看一個示範例子，即「能量均分定律」，這定律的內容是：如果全能函數是 M 個平方項之和

$$H = \sum_{i=1}^M A_i q_i^2 \quad (41)$$

q_i 是坐標或動量。 A_i 為正值常數，則總能量 E 和溫度 T 的關係是

$$\frac{E}{M} = \frac{1}{2} T \quad (42)$$

也就是說，平均每一變數 q_i 的運動，分配到能量 $\frac{1}{2}T$ 。

現在回到理想氣體的結果 (21)，即

$$\frac{E}{3N} = \frac{1}{2} T. \quad (43)$$

再看總能量 H (見 (17)) 是 $3N$ 項之和 (每個 p_k^2 實是三項 $p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2$)。因此，(41) 指出每一項的平均能量是 $\frac{1}{2}T$ ，這就是能量均分定律的一例。

另一例是一羣單擺，即簡諧振動單元，其總能量為

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 x_i^2 \right). \quad (44)$$

此地每個 p_i 算一個變數。 H 共有 $2N$ 項，每項能量，照以上定律，為 $\frac{1}{2}T$ ，故總能量值為

$$E = \left(\frac{1}{2}T\right) \times 2N = NT. \quad (45)$$

這定律的推導十分簡單。 $\Gamma(E)$ 的計算和理想氣體的大同小異

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \frac{1}{h^M} \int dq_1 dq_2 \cdots dq_M \delta(E - H) \\ &= \frac{1}{h^M} (A_1 A_2 \cdots A_M)^{-\frac{1}{2}} \int dx_1 dx_2 \cdots dx_M \delta(E - x_1^2 - x_2^2 \cdots - x_M^2), \end{aligned} \quad (46)$$

$$x_i \equiv \sqrt{A_i} q_i.$$

(46) 的積分又是一個球面積，用 (40)，得

$$\begin{aligned} S(E) = \ln \Gamma(E) &= \frac{M}{2} \left(\ln \frac{2\pi E}{M h^2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \ln A_i, \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{T} = \frac{M}{2} \cdot \frac{1}{E}. \end{aligned} \quad (47)$$

T 只和 $(M/2)\ln E$ 這項有關。

8. 活動範圍面面觀

從這一章開始，我們就強調：活動範圍的意義，是代表各變數的改變幅度。以上繁複的技術性的討論，很可能使讀者忘了這意義。在這一節我們從幾何的投影觀點來分析，使這意義更為扎實。

我們先穿插一段有關「投影」的常識。「投影」在日常生活中是再熟悉不過了。我們看到的東西，都是三度空間在網膜上的投影，工程師畫的圖，也是三度空間物體投在二度空間的影，也就是一種從各方向的透視。同理， n 度向量空間中的點，都可投影到 n' 度的「底面空間」裏，底面空間是 n' 個軸撐開的空間，（當然 $n' < n$ ）它是這 n 度空間的「一面」或「一方面」。當然，一個點在每一面的投影都是一點，我們要看的是一羣點在各方面的投影，看這些點在這些投影裏的分佈。

投影裏的分佈密度的計算法，可以用一個例子說明：假設一 3 度空間的球面上

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad (48)$$

均勻地密佈著很多點，這些點在 XY 平面上的投影密度是什麼？答案是

$$\begin{aligned} \gamma(x, y) &= \frac{\Gamma}{4\pi R^2} \int dz \delta(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - R) \\ &= \frac{\Gamma}{2\pi R} \frac{\theta(R^2 - x^2 - y^2)}{\sqrt{R^2 - x^2 - y^2}}. \end{aligned} \quad (49)$$

式中 Γ 是點的總數，球面的投影是一圓盤子，點的密度在盤子邊附近很高，讀者可自己找出原因。要得到在 X 軸上的投影密度，只需再積分一次。

$$\begin{aligned}\gamma(x) &= \frac{\Gamma}{4\pi R^2} \int dz dy \delta(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - R) \\ &= \frac{\Gamma}{2R} \theta(R - |x|).\end{aligned}\quad (50)$$

這些積分的意義，是把垂直於投影面的各方向的點數加起來。

一般說來，在 n 度空間的球面上的均勻分佈，投影在 n' 度空間的密度是

$$\begin{aligned}\gamma(x_1, x_2, \dots, x_{n'}) &\propto \theta(R - r) (R^2 - r^2)^{\frac{n-n'}{2}-1} \\ r^2 &= x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{n'}^2.\end{aligned}\quad (51)$$

如果 $n \gg n'$ ，則密度集中在中心，因為

$$(R^2 - r^2)^{\frac{M}{2}} \approx R^M e^{-\frac{Mr^2}{2R^2}}, \quad (52)$$

只要 M 是一大數，這樣的分佈大致集中在

$$r \sim \frac{R}{\sqrt{M}}$$

之內，這和 (49) 和 (50) 的情形大不相同。(52) 是一個「常態分佈」或「高斯分佈」。這種分佈，在第 6 節討論尖峯積分時出現過，以後會再常常出現。

理想氣體的形象活動範圍，是一個在 $6N$ 度空間裏的球面，各形象可由分立的點代表，點的分佈密度是均勻的，這活動範圍在各方向的大小就是各運動變數的改變幅度，這些幅度該是怎麼樣量出來呢？最直接的辦法是把這活動範圍向各方面投影，從投影上點的分佈，可以得到答案。

現在把活動範圍內的點投影到 $\mathbf{p}_1$ 空間裏，投影上的點的密度分佈是

$$\gamma(\mathbf{p}_1) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^3 \mathbf{p}_2 \cdots d^3 \mathbf{p}_N \delta\left(E - \frac{p_1^2}{2m} - H'\right) \quad (53)$$

$$H' = \sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad H = \frac{p_1^2}{2m} + H'. \quad (54)$$

(53) 中， $\mathbf{p}_1$ 沒有被積分，而是固定的。 $\gamma(\mathbf{p}_1) d^3 p_1$ 是第一粒子動量在 $d^3 p_1$ 內的各形象的總數。 H' 是除去了第一粒子後的能量。所以依照 $\Gamma(N, E)$ 的定義 (18)

$$\begin{aligned}\gamma(\mathbf{p}) &= \frac{V}{N h^3} \Gamma\left(N-1, E - \frac{p^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{N h^3} e^{S(N-1, E - \frac{p^2}{2m})} \\ &= \frac{V}{N h^3} e^{S(N, E) + \frac{\mu}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{p^2}{2m}\right) + O\left(\frac{1}{N}\right)} \propto e^{\frac{\mu}{T} - \frac{p^2}{2mT}}.\end{aligned}\quad (55)$$

這結果其實就是 (52), $2mE = R^2$, $p^2 = r^2$, $T = R^2/N$ 。(55) 式中各符號的意義該很清楚,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E. \quad (56)$$

人口壓 μ 和 S 的關係, 可以從第二章的功、熱討論得出

$$dE = \mu dN + T dS. \quad (57)$$

(其他的微分未考慮), S 對 N 、 E 的二次微分都是 $\frac{1}{N}$ 級數量, 因此, 活動範圍在 $\mathbf{p}_1$ 方面, 或任一 $\mathbf{p}_i$ 方面的投影, 是一個常態分佈, 這分佈範圍的大小大致是

$$\Delta p = \sqrt{mT}. \quad (58)$$

這可算是分子動量改變幅度的一個估計。

我們也可以用大一點的空間作投影面, 例如 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ 空間, 或更大的空間, 以上的分析只須稍稍推廣, 即得投影點密度分佈:

$$\gamma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_n) \propto e^{-\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \frac{p_k^2}{2m}} e^{\frac{\mu n}{T}}. \quad (59)$$

只要 $n \ll N$, 這結果就成立。

一般說來, 所謂「投影」就是「分類收集」「分類統計」, 把同一類型的形象收集起來, 計其數目而已。

以上的投影分析告訴我們活動範圍往各方面看去是什麼樣子, 有多大, 這些當然都是基本假設的後果。從這裏, 我們可以回到本章的第 1 節, 把本節的討論和第 1 節的互相印證比較。

9. 軌跡和活動範圍

現在我們對活動範圍的幾何性質, 略有了一點概念。在第 2 節, 我們用蒼蠅在一房間飛的例子, 來說明活動範圍的意義。蒼蠅的軌跡分佈在房間裏。

不過, N 個分子的形象空間和蒼蠅的房間不大一樣, 因為 N 是大數, 不是 3。形象空間的容積是 e^N 數量級的大數。軌跡是在觀測時間內發生的形象。有多少形象發生? 大致是

$$n \sim N \frac{T}{\tau}. \quad (60)$$

τ 是平均自由時間, T/τ 是每分子在時間 T 內碰撞的次數。每撞一次, 形象改一次。 n 是一個 N 級大數。(當然, 不碰撞時, 分子位置亦變, 故 n 比 (60) 要大些, 但仍是 N 級大數)。 N 量級比 e^N 量級差得太遠了。也就是說軌跡在活動範圍中是一條微乎其微的細絲。活動範圍, 必須由軌跡定義, 但這條細絲, 何以能撐起這廣大的容積? 乍看起來, 這細絲只能留在一個極小的區域中。這問題很難回答。在第廿五章我們會作更詳細的分析。在此我們由幾何觀點, 來作一粗略分析。

令 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \equiv \mathbf{p}$ 為 N 個氣體分子的動量。 $\mathbf{p}$ 的空間是一個 $3N$ 度空間。為求簡明，我們不討論位置空間。

如果兩分子碰撞，(例如分子 1, 2) 則此二分子的動量由 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ 改成 $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ 。令

$$\mathbf{q}_{12} \equiv (\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}_1, \mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}_2, 0, 0, 0, \dots, 0)。 \quad (61)$$

也就是說，形象由 $\mathbf{p}$ 移動到 $\mathbf{p} + \mathbf{q}_{12}$ 。令下一次的碰撞為分子 i 和 j 的碰撞。則形象移到 $\mathbf{p} + \mathbf{q}_{12} + \mathbf{q}_{ij}$ ，在 n 次碰撞之後，有 n 個 $\mathbf{q}$ 向量。各個 $\mathbf{q}$ 的長度大小不一。它們的平均就是各分子的動量改變的幅度，即活動範圍的各邊長度。

現在注意，如果 $\mathbf{q}_{12}$ 和 $\mathbf{q}_{ij}$ 的 12 和 ij 為不同的分子，則 $\mathbf{q}_{12}$ 和 $\mathbf{q}_{ij}$ 為互相垂直的向量，即

$$\mathbf{q}_{12} \cdot \mathbf{q}_{ij} \equiv \sum_{\alpha=1}^N q_{12\alpha} \cdot q_{ij\alpha} = 0。 \quad (62)$$

原因是 $\mathbf{q}_{12}$ 只有 $\alpha = 1$ 和 2 分量非零，而 $\mathbf{q}_{ij}$ 只有 $\alpha = i$ 和 j 分量非零。

如果 n 次碰撞， $n \sim N$ ，則 n 個 $\mathbf{q}$ 向量幾乎都是互相垂直的，因為各部份的分子都在碰撞。

我們現在需要一點想象力。如有幾根棍子，要撐出一個空間來，該如何辦？答案是，各棍子該互相垂直，才能撐出個空間來。造房子時，棟梁都是互相垂直的。現在我們在 $3N$ 度空間，有 $n \sim 3N$ 個 $\mathbf{q}$ 向量做的棍子。要撐個空間，當然要把各個 $\mathbf{q}$ 放成互相垂直的方向，才能撐出個 $3N$ 度空間的體積來。如果各個棍子的方向分佈在所有方向，則撐不出來。因為有 e^N 個方向，需要 e^N 根棍子。

軌跡是各個 $\mathbf{q}$ 向量連起來的。就是因為各個 $\mathbf{q}$ 互相垂直，軌跡才可能撐出一個 $3N$ 度空間的體積。軌跡中的形象雖然比起體積為數極微，但可以像房屋的棟樑一樣，撐出一個體積來。

以上是對軌跡和活動範圍的一個粗略的解釋。各 $\mathbf{q}$ 向量的垂直性，在以後會解釋成「獨立性」。到第六篇時，再分析。

討論問題五

1. 把第 3 節的分析，用到合羣粒子。

(A) 求熵。

(B) 求人口和 T , μ 的關係。

2. 某順磁體的總能函數是

$$H = - \sum_{i=1}^N s_i h, \quad s_i \text{ 可以是 } +1 \text{ 或 } -1。 \quad (63)$$

磁元 s_i 的改變是由某種運動法則決定，在此不管。 h 是一固定常數，即磁場。

(A) 根據基本假設，求熵。

(B) 求能量 E 和溫度 T 的關係。總磁矩 $M = \sum_{i=1}^N s_i$ 即 $-E/h$ 。

(C) 這模型和第 3 節的不合羣粒子頗有相似之處。試述二者之間的關係。

3. 令 a 為一 N 度空間立方體的邊長。它的容積是 a^N 。試求它的外接球和內切球的體積，並比較它們的大小。 $(N$ 是一大數)

4. 一均勻繩子，質量為 M ，長度為 L ，兩端固定，張力為 F 。

(A) 從下面方程式求出基本振動（簡正）頻率。

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad c^2 = FL/M, \quad 0 < x < L. \quad (64)$$

(B) 求能量，熵，比熱和溫度的關係，假設最高頻率為 ω_D 。

5. 假設上題的繩子是在溫度 T 的氣室中，令 d 為繩子的直徑， η 為空氣的黏滯係數。

(A) 考慮空氣阻力，求方程式的修正項。

(B) 觀測時間須甚長於起伏週期 τ ，平衡才有意義，若考慮空氣阻力，試求 τ 。

(C) 上題 (B) 的結果，受不受 τ 的影響？如果繩子是浸在水中，則結果受影響嗎？

6. 導出 (51)，(52)，並澄清 (55) 和 (52) 的關係。(55) 當然就是第三章已談過的波次曼分佈，在此是看成一個高度空間球體的投影。

7. 求第 2 題的活動範圍在 s_1 方向的投影。

8. 立方體的投影。

n 度空間立方體的頂點可以用坐標 $(1, 1, \dots, 1), (-1, 1, 1, \dots, 1), (1, -1, 1, \dots), \dots, (-1, -1, \dots, -1)$ ，共 2^n 個向量代表。稱這些向量為 $\mathbf{R}_i, i = 1, 2, \dots, 2^n$ ，任取兩個垂直的向量 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ ，

$$\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_x = 1, \quad \mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_y = 1, \quad \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_y = 0. \quad (66)$$

則 $\mathbf{R}_i$ 在 xy 平面上的投影為

$$R_{ix} = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{e}_x. \quad \text{及} \quad R_{iy} = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{e}_y. \quad (67)$$

(A) 試畫三度空間立方體的投影圖，即 $n = 3$ 。避免重疊的頂點投影。

(B) 試畫四度、五度立方體的投影圖。這些圖應給讀者一點高度空間的「印象」。

9. 第 9 節的分析指出， n 次碰撞， $n \geq 3N$ ，軌跡就可以撈出一個 $3N$ 度動量空間的體積來。因此，所需的時間約是 $T \geq \tau$ ，(見 (60))。

若要撈出 $3N$ 度位置空間的體積，要多少時間才夠？

第六章 基本假設的初步應用

這一章我們從基本假設推導出一些平衡狀態的特性，即物體各部的溫度、壓力、人口壓等「力」都一樣。利用這些特性，我們分析一些應用例子，即晶體振動方面的問題，包括底拜模型和第二音波。

1. 部分和總體 分類和綜合

一個大物體可以看作它各部分的組合，每一部分都是一個羣體。現在我們從基本假設出發，看看總體的熵和各部分的熵有什麼關係。先把物體分為兩部份，1 和 2。兩部份的形象 s_1 和 s_2 指定之後，總體的形象 s 也就定了。因此，

$$s = (s_1, s_2)。 \quad (1)$$

總體能量 H 是兩部分能量 H_1, H_2 之和加上一些交界上的作用能 H_{12}

$$H(s) = H_1(s_1) + H_2(s_2) + H_{12}(s_1, s_2)。 \quad (2)$$

現在把 H_{12} 略去，理由是它只在兩部份交界處有效，為量甚小。這並不是說它不重要，兩部份間能量的交易，全靠它。不過它的主要效果是使交界兩邊能量交流，對總能量之值影響不大，因此我們暫時將它略去，於是總體的熵是

$$S(E) = \ln \Gamma(E), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \delta(E - H_1(s_1) - H_2(s_2)) \\ &= \int dE_1 dE_2 \delta(E - E_1 - E_2) \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2) \\ &= \int dE_1 dE_2 \delta(E - E_1 - E_2) e^{S_1(E_1) + S_2(E_2)}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} \Gamma_i(E_i) &= \sum_{s_i} \delta(E_i - H_i(s_i)) \\ &\equiv e^{S_i(E_i)}, \quad i = 1, 2。 \end{aligned} \quad (4')$$

我們再用尖峯積分法來做 (4), 在此地必須求 $S_1(E_1) + S_2(E_2)$ 的極大值。不過 E_1, E_2 不是獨立變數, 而是受 $E_1 + E_2 = E$ 所限制。凡是在此類限制下求極大值的問題, 都可用「外力法*」解決。現在提一下這方法的原理。

假設一粒子其位能是 $V(\mathbf{r})$, 但它的位置 $\mathbf{r}$ 被限制在一曲面 $\phi(\mathbf{r}) = 0$ 上。問: 平衡位置在那裏? 即 $V(\mathbf{r})$ 在這曲面上的極小值在那裏? 這粒子不但受力 $-\nabla V(\mathbf{r})$, 而且受曲面的力, 這曲面加於粒子之力是和曲面垂直 (假設沒有摩擦力), 故和 $-\nabla\phi(\mathbf{r})$ 成正比, 可寫成 $-\lambda\nabla\phi$ 。在平衡處此力和 $-\nabla V(\mathbf{r})$ 抵消

$$-\nabla V - \lambda\nabla\phi = -\nabla(V + \lambda\phi) = 0, \quad \phi(\mathbf{r}) = 0, \quad (5)$$

λ 計量曲面施力之強度。(5) 指出:

我們必須求 $(V + \lambda\phi)$ 的極小值, 平衡點和 λ 的值可由 (5) 兩式子聯立解出。對這粒子而言, $\phi(\mathbf{r}) = 0$ 。這限制的效果是一個外加的力, λ 計其強度, 這外力把它托住在曲面上。

現在回到 (4)。要找 $S_1(E_1) + S_2(E_2)$ 的極大值, 我們用外力法, 照 (5) 寫下

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E_1} (S_1(E_1) + \beta(E - E_1 - E_2)) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial E_2} (S_2(E_2) + \beta(E - E_1 - E_2)) &= 0, \\ E - E_1 - E_2 &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

β 是外力強度。(6) 的意義十分明顯, $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = T_1, \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = T_2$ 是兩部分溫度, (6) 指出

$$T_1 = T_2 = \frac{1}{\beta} = T, \quad (7)$$

即二溫度相等時, (4) 的積分函數為極大。

令 $E_1 = \bar{E}_1, E_2 = \bar{E}_2$ 為 (6) 之解, $S_1 + S_2$ 在這極大點附近的展開式是

$$\begin{aligned} &S_1(E_1) + S_2(E_2) \\ &= S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + \frac{1}{T} (E_1 - \bar{E}_1 + E_2 - \bar{E}_2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{K_1} (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \frac{1}{K_2} (E_2 - \bar{E}_2)^2 \right] \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_i} &\equiv - \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2} \right)_{E_i = \bar{E}_i} = (T^2 C_i)^{-1}, \quad i = 1, 2. \\ C_i &= \frac{\partial E_i}{\partial T_i}. \end{aligned} \quad (9)$$

*即所謂 Lagrange multiplier 方法。

(8) 中的一次項在 $E_1 + E_2 = \bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$ 的條件下是零，將 (8) 代入 (4) 得

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &\approx e^{(S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2))} \int dE'_1 dE'_2 \delta(E'_1 + E'_2) \\ &\quad \times e^{-\frac{E'^2_1}{2K_1} - \frac{E'^2_2}{2K_2}}, \\ &= e^{(S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2))} \sqrt{2\pi K}. \\ K &\equiv \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} \quad \text{假設 } K_1, K_2 > 0.\end{aligned}\tag{10}$$

因此總體的熵是

$$S(E) = S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + \ln(\sqrt{2\pi K}),\tag{11}$$

最後一項可以略去，因為它只是 $\ln N$ 級的數量，而 S_1, S_2 是 N 量級的， N 是粒子總數。

以上的推演，看來十分簡單，但其中不很明顯的含義，需要進一步說明。 $\Gamma(E)$ 是 $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ 的積分（見 (4)）。 $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ 是一個「分類統計」的結果，這分類統計收集了一種特別類型的形象，即第 1 部份能量為 E_1 ，且第 2 部份能量是 E_2 的形象。這「類」字是指 (E_1, E_2) 而言，每組 (E_1, E_2) 之值為一類。當然 $E_1 + E_2 = E$ ，因為這類形象是在活動範圍內。(4) 式把這些分類統計的結果來一個「綜合」，把諸類形象數加起來，得到活動範圍總體積 $\Gamma(E)$ 。(4) 的積分是一個「綜合統計」。

以上的計算指出， $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ 在 $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$ 處為極大。而且 $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$ 附近的諸類形象的數目，幾乎是所有收集了的形象之總數。所謂「附近」是指

$$\begin{aligned}E'_1 &= E_1 - \bar{E}_1 \sim \sqrt{K_1}, \\ E'_2 &= E_2 - \bar{E}_2 \sim \sqrt{K_2}.\end{aligned}\tag{12}$$

因為

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2) \propto e^{-\frac{E'^2_1}{2K_1} - \frac{E'^2_2}{2K_2}},\tag{12'}$$

(見 (10))，所以離 $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$ 遠的形象，為數甚少，也就是說 (4) 的積分是

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &\approx \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \times \Delta E, \quad \Delta E = \sqrt{2\pi K}, \\ S(E) &= \ln\Gamma(E) \approx S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2).\end{aligned}\tag{13}$$

(雖然 $\Delta E \sim \sqrt{N}$ ，但 $S_1, S_2 \sim N$ ，因此 $\ln\Delta E$ 可以略去)。

也就是說，「綜合」後的熵是「分類」熵的極大值。「綜合」步驟事實上成了求極大值的步驟：在分類統計結果中，找出形象最多的一類。這一類的熵，就幾乎是所有各類綜合的熵，也就是說：「整個活動範圍可以說是被這一類的形象佔滿了」。這個結果是夠奇怪的了，它可以說是「超級大數」，即 e^N 級大數的特性。像 $\Gamma_1(E_1), \Gamma_2(E_2)$ 這種函數都是超級大函數，變數一改，這些超大函數的改變也是超大，所以函數之各值真是大小懸殊，其極大值之大比其他非極大值大得太多。因此除了極大值之外，其他都不重要。

這形象最多的一類，正好是 $T_1 = T_2$ 的一類，也就是兩部份溫度相同的一類。其他各類對 $S(E)$ 的影響是微不足道的，這個結論把平衡現象和統計力學的基本假設連起來了。

以上的討論，可以推廣如下：我們把物體分成 m 部份，每部份的形象以 s_i 指名，每一部份的熵為 $S_i(E_i)$ ，能量函數為 $H_i(s_i)$ ， $S_i(E_i) = \ln \Gamma_i(E_i)$ ，

$$\Gamma_i(E_i) = \sum_{s_i} \delta(E - H_i(s_i)) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (14)$$

物體的總熵是

$$S(E) = \ln \Gamma(E) \\ \Gamma(E) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_m} \delta(E - H_1(s_1) - H_2(s_2) - \cdots - H_m(s_m)), \quad (15)$$

以上 (4) 至 (11) 的討論，可以用來得到

$$S(E) = \sum_{i=1}^m S_i(\bar{E}_i), \quad (16)$$

T 和 $\bar{E}_i$ 是以下聯立方程式之解

$$\frac{\partial S_i(E_i)}{\partial E_i} = \frac{1}{T}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \\ E = E_1 + E_2 + \cdots + E_m. \quad (17)$$

讀者可自己導出這結果。

當然，分類統計不限於依能量分類，以上的結果，可以推廣到任何運動變數，只要這變數是 N 量級的大數。現在討論一個重要例子。

以上的物體各部份中的粒子數是看作一定的。但如果各部份間有粒子的交流，則各部份中的粒子數 $\hat{N}_1(s_1), \hat{N}_2(s_2), \dots, \hat{N}_m(s_m)$ 就成了運動變數。假設其總數不變：

$$N = \sum_{i=1}^m \hat{N}_i(s_i), \quad (18)$$

令

$$S_i(E_i, N_i) = \ln \Gamma_i(E_i, N_i), \\ \Gamma_i(E_i, N_i) = \sum_{s_i} \delta(E_i - H_i(s_i)) \delta(N_i - \hat{N}_i(s_i)), \quad (19)$$

即不但按能量分類，也同時按粒子數分類。這是 (14) 的推廣，結論 (16), (17) 之推廣為

$$S(E, N) = \sum_{i=1}^m S_i(\bar{E}_i, \bar{N}_i), \quad (20)$$

$\overline{E}_i$, $\overline{N}_i$ 及 T, μ 是以下聯立方程式之解

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_i}{\partial E_i} &= \frac{1}{T}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \\ \frac{\partial S_i}{\partial N_i} &= -\frac{\mu}{T}, \\ E &= E_1 + E_2 + \dots + E_m, \\ N &= N_1 + N_2 + \dots + N_m.\end{aligned}\tag{21}$$

因此，各部份共有同一溫度，也共有同一人口壓 μ ，進一步的討論會指出各部份有相同的壓力，假如各部份的容積也是運動變數的話。

這些討論指出：從基本假設我們可以直截了當地導出了平衡狀態的一些特性，使我們對這假設有更多信心。讀者請注意一些不正確的口頭禪，如：統計力學「證明熵是極大的」，「證明平衡的存在」。事實上是假設了熵是極大（分類統計比綜合的小，總熵是綜合統計結果），但這假設仍是個假設而已，並沒有證明。

現在來看些應用例子。

2. 振動

量子力學的討論問題很多，但有四樣最簡單的結果，必須熟記：① 自由粒子，② 簡諧振動，③ 氫原子，④ 自轉 $\frac{1}{2}$ 。這些是最基本的常識，自由粒子形象的統計在前面講了不少，以後會再碰到，現在來看簡諧振動。

一個固體的小幅度振動，可以看作一羣基本簡諧振動單元的組合。每個基本振動都有它的頻率，根據量子力學，頻率為 ω 的振動，其能量為 ε_n

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega, \quad (\hbar = 1), \quad n = 0, 1, 2, \dots.\tag{22}$$

也就是說，振動的形態可由整數 n 決定。如果有 N 個基本振動單元，則形象可由 N 個整數 $(n_1, n_2, \dots, n_N) \equiv s$ 來指名，總能量是

$$H(s) = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i,\tag{23}$$

現在來求熵

$$\begin{aligned}S(E) &= \ln \Gamma(E), \\ \Gamma(E) &= \sum_s \delta(E - H(s)), \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \delta\left(E - \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i\right).\end{aligned}\tag{24}$$

這些和不太好求。我們現在把這 N 個振動單元分組，每組的頻率都差不多，然後求每一組的熵，再用上節的結果把各組的熵加起來便是。

令第 α 組有 N_α 個單元，各單元頻率都是 ω_α ，則這組的熵是

$$S_\alpha(E_\alpha) = \ln \Gamma_\alpha(E_\alpha),$$

$$\Gamma_\alpha(E_\alpha) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{N_\alpha}=0}^{\infty} \delta \left(E_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \omega_\alpha \right). \quad (25)$$

(25) 這些和比較容易求，因為只有一個頻率 ω_α ，令

$$M_\alpha \equiv \frac{E_\alpha}{\omega_\alpha} - \frac{1}{2} N_\alpha, \quad (26)$$

則 (25) 中的 δ -函數是[†]

$$\frac{1}{\omega_\alpha} \delta \left(M_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \right). \quad (27)$$

假設有 N_α 個盒子，如果把 n_i 想成在第 i 個盒子裏放的球的數目，球的總數必須是 M_α 才能被 (25) 統計。因此， Γ_α 是把 M_α 個球放在 N_α 個盒子裏的放法總數，(除以 ω_α):

$$\Gamma_\alpha(E_\alpha) = \frac{1}{\omega_\alpha} \frac{(M_\alpha + N_\alpha - 1)!}{M_\alpha! (N_\alpha - 1)!}. \quad (28)$$

讀者可自己導出 (28)。這和上一章的計算球面積不大一樣，但目的和原則是一樣。

依照上節的結果，總熵是各組熵之和的極大值，(見 (16), (17));

$$S(E) = \sum_\alpha S_\alpha(E_\alpha), \quad (29)$$

$$\frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha} = \frac{1}{T}, \quad E = \sum_\alpha \bar{E}_\alpha. \quad (30)$$

$\bar{E}_\alpha$ 和 T 須從 (30) 解出，用大數定律， $\ln N! \approx N \ln N - N$ ，(28) 可以簡化，得：

$$S_\alpha(E_\alpha) = \ln \Gamma_\alpha(E_\alpha)$$

$$= (M_\alpha + N_\alpha) \ln (M_\alpha + N_\alpha) - M_\alpha \ln M_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha} &= \frac{1}{\omega_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial M_\alpha} \\ &= \frac{1}{\omega_\alpha} \ln \frac{M_\alpha + N_\alpha}{M_\alpha} \\ &= \frac{1}{T}. \end{aligned} \quad (32)$$

從 M_α 的定義，(26) 及 (32) 得

$$\bar{E}_\alpha = N_\alpha \left(\frac{1}{e^{\omega_\alpha/T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \omega_\alpha. \quad (33)$$

[†] M_α 是看成一整數，(27) 式的 δ -函數的變數也是以整數看待，我們定義 $\delta(M) = 1$ ，如果 $M = 0$; $\delta(M) = 0$ ，如果 $M \neq 0$ ， M 限為整數。

總能量和 T 的關係是由 (30) 決定，即

$$E = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left(\frac{1}{e^{\omega_{\alpha}/T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\alpha}。 \quad (34)$$

熵和溫度的關係可由 (31)、(32) 和 (29) 得來：

$$S = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left(\frac{\omega_{\alpha}/T}{e^{\omega_{\alpha}/T} - 1} + \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\omega_{\alpha}/T}} \right) \right)。 \quad (35)$$

在許多應用上，頻率的分佈很密，以上二式的和可以用積分代替：

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} N_{\alpha} f(\omega_{\alpha}) &= \int d\omega g(\omega) f(\omega) V, \\ Vg(\omega) &= \sum_i \delta(\omega - \omega_i) = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha})。 \end{aligned} \quad (36)$$

$g(\omega)$ 是各振動單元的頻率分佈，視物體而異，在舉例討論 $g(\omega)$ 之先，我們先指出零點能量的重要。

當 $T \rightarrow 0$ 時，每個單元的能量是 $\frac{E_{\alpha}}{N_{\alpha}} = \frac{1}{2} \omega_{\alpha}$ (見 (33))，這就是所謂「零點能量」，這當然是十分重要的一項。在高溫時，即 $\frac{\omega_{\alpha}}{T} \ll 1$ 時，

$$\begin{aligned} e^{\omega/T} - 1 &\approx \frac{\omega}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{T} \right)^2 + O \left(\frac{\omega^3}{T^3} \right) \\ &= \frac{\omega}{T} \left(1 + \frac{\omega}{2T} \right) + O \left(\frac{\omega^3}{T^3} \right), \end{aligned} \quad (37)$$

代入 (33) 得

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}_{\alpha}}{N_{\alpha}} &= T - \frac{\omega_{\alpha}}{2} + O \left(\frac{\omega_{\alpha}^2}{T} \right) + \frac{\omega_{\alpha}}{2} \\ &= T + O \left(\frac{\omega_{\alpha}^2}{T} \right)。 \end{aligned} \quad (38)$$

這頭一項 T 當然是上章討論過的「能量均分」結果，每單元的能量為 T 。 $O(\omega_{\alpha}^2/T)$ 這項在 T 很大時可略去。注意零點能量仍是十分重要，它把 $-\omega_{\alpha}/2$ 這項低消了。若非零點能量，高溫的能量將有一常數項出現。

3. 底拜模型

現在把以上的結果用到晶體振動上。必要的工作是找出頻率分佈 $g(\omega)$ 。一般晶體的構造十分複雜，其振動單元的分析是專門題目。在此我們只略提一下一個十分粗略的估計，所謂「底拜模型」。

低頻率的振動，都是彈性波，其頻率和波長成反比。令 k 為波數，即 $2\pi/\text{波長}$ ，則

$$\begin{aligned} \omega_{\parallel k} &= c_{\parallel} k, \\ \omega_{\perp k} &= c_{\perp} k。 \end{aligned} \quad (39)$$

$\parallel$ 指縱波， $\perp$ 指橫波。 $c_{\parallel}$ ， $c_{\perp}$ 為它們的傳播速度。(39) 是彈性力學的結果，只合用於波長很長 ($\frac{1}{k} \gg$ 晶格大小) 的振動。

$g(\omega)$ 的計算和第三章統計粒子位子的能量分佈大同小異。先解彈性波動方程式，得平面波，(或駐立波，視邊界條件而定)。如果我們用循環邊界條件，則 $\mathbf{k}$ 必須適合

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad (40)$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

假設晶體是每邊長 L 的立方體。因此振動單元是由 3 個整數來指定。頻率分佈是 (照 (36) 定義)。

$$Vg(\omega) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} [\delta(\omega - \omega_{\parallel \mathbf{k}}) + 2\delta(\omega - \omega_{\perp \mathbf{k}})]。 \quad (41)$$

橫波有兩種 (左旋，右旋)，縱波只一種。再把 (41) 的求和改為積分，得

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k [\delta(\omega - c_{\parallel}k) + 2\delta(\omega - c_{\perp}k)] \quad (42)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi\omega^2 \left(\frac{1}{c_{\parallel}^3} + \frac{2}{c_{\perp}^3} \right)。$$

這只適用於低頻率的振動， ω 很大時，(42) 顯然沒有對的理由。不過我們如果只求粗略的估計，則可以用 (42) 了事，但還要注意到：

$$\int g(\omega) d\omega = \frac{N}{V} \quad (43)$$

是個必要條件，(見 (36))。如果晶體內有 N_A 個原子，則 $N = 3N_A$ ，因為每個原子有三個方向可以動，為了適合 (43)，令 ω_D 為最高頻率，即

$$g(\omega) = 0, \quad \omega > \omega_D。 \quad (44)$$

如果 $\omega < \omega_D$ ，則用 (42) 為 $g(\omega)$ ，由 (43) 得

$$\omega_D^3 = \frac{2\pi^2 N}{V} c^3, \quad (45)$$

$$\frac{3}{c^3} \equiv \frac{1}{c_{\parallel}^3} + \frac{2}{c_{\perp}^3}。$$

因此， ω_D 可以由彈性波速測定，這個 $g(\omega)$ 是為「底拜模型」。 ω_D 叫做「底拜」頻率。 $g(\omega)$ 既定，各種平衡性質可以從 (34)~(36) 及微分式求出，最重要的例子是熱容率 (見圖 1)

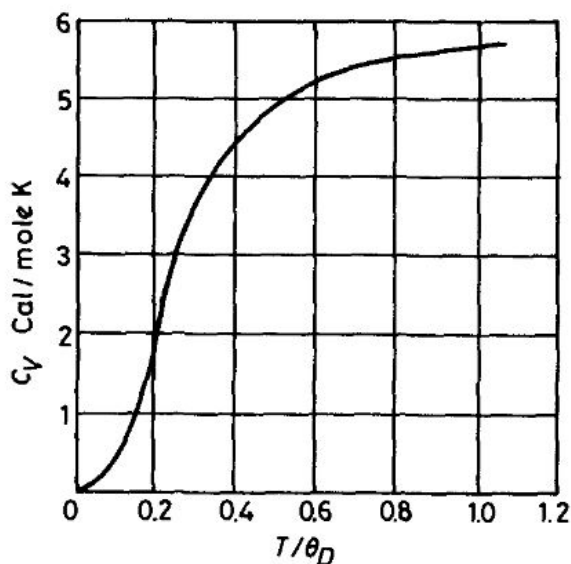


圖 1, 底拜模型的热容率, 見 (46), (47)(圖見 Kittel, (1966), P.179)

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A f\left(\frac{\omega_D}{T}\right), \quad (46)$$

其中

$$f(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (47)$$

讀者可自導出。注意我們用的單位是 $\hbar = k = 1$, 如果用一般單位, 則 ω_α/T , 該是 $\hbar\omega_D/kT \equiv \theta_D/T$ 。 θ_D 是一般所謂「底拜溫度」。根據 (46), 所有固體的 C_V/N_A 都是 θ_D/T 的同一函數。這個結論和實驗頗相符合。符合程度由表 1 可見一斑。(注意: 各 θ_D 都和室溫差不多)。

表 1 底拜溫度[‡]

固體	θ_D (從 C_V 得來) $^\circ\text{K}$	θ_D (從彈性得來) $^\circ\text{K}$
NaCl	308	320
KCl	230	246
Ag	225	216
Zn	308	305

表中右行是由彈性係數求出的 θ_D (見 (45))。中行是由實驗求 C_V , 再校正 θ_D , 儘量使 (46) 和實驗結果相符合。如果底拜模型是完全正確的話, 中行和右行該是一樣, 事實上相差不遠。

現在問題是: 這樣馬虎的模型, 為什麼會如此成功? 主要原因是 ① $g(\omega)$ 的低頻率部份並無誤差。因此當 $T \ll \theta_D$ 時, (46) 應該很正確。② 在高溫下, $T \gg \theta_D$, 只有

$g(\omega)$ 的積分，即單元總數，出現在 C_V 裏，因此在高溫 (46) 也不壞。高溫低溫都抓定了，中間也差不到那裏去。

圖 2，圖 3 是一些比較正確的 $g(\omega)$ 計算結果。

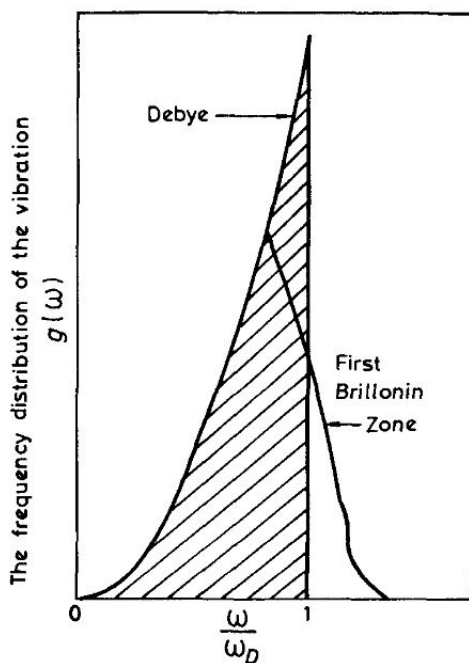


圖 2. 振動頻率分佈。(資料仍然參考 Kittel (1966), P.177) 這圖中的細線是由 (42) 計算，但 k 的積分是取在第一區，晶體為立方。(方敬堯圖)

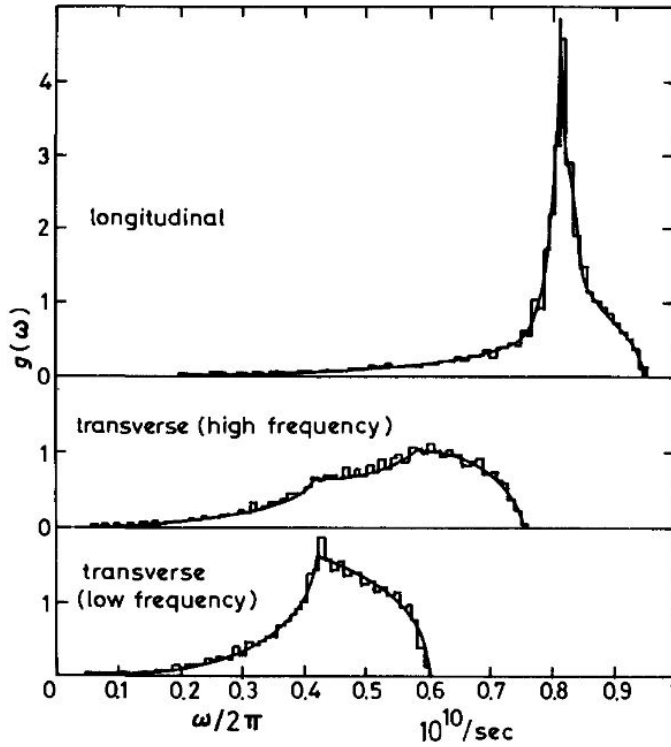


圖 3，鋁的振動頻率分佈，從 2791 個波向量統計得來。(見 Kittel(1966)，P.177) 波向量空間的「第一區」的形狀，和晶體結構對稱有關。讀者可參考固態物理的書籍。

4. 音子和第二音波

簡諧振動的最大特點是：其狀態可以用一正整數 n_i 指定，且此形態的能量是 $n_i\omega_i + \frac{1}{2}\omega_i$ ， ω_i 是此振動的頻率。因此，把 n_i 想成某種「粒子」的數目，是再自然不過了。每粒有能量 ω_i 。上兩節講過，一個固體的振動可以看成 $3N$ 個振動單元的運動。因此它可以看作一羣粒子的運動，每個振動單元 i 是一個「位子」， n_i 是該位子中的粒子數。這些粒子是合羣的，因為 n_i 可以大於 1，(見第三章對粒子位子及合羣性的討論)。如果固體是一晶體，則振動單元為平面波，平面波可以用波向量 $\mathbf{k}$ 指定，於是 $n_{\mathbf{k}}$ 是動量為 $\mathbf{k}$ ($=\hbar\mathbf{k}$, $\hbar=1$) 的粒子數。晶體的振動，因此可以從一個合羣粒子氣體的角度來分析，這些粒子叫做「音子」或「聲子」。

從這「音子氣體」的分析，可以得出和振動有關的固體性質。因為我們對氣體比較熟悉，所以如果一個羣體，可以用一個氣體代表，我們就很高興，立刻把有關氣體的現象統統搬出來，用它們來推斷這羣體的特性。

有一個很普遍的現象，就是「聲波」。「音子」是彈性波，可以算是「聲波」，不過

我們現在有一個音子氣體，這氣體中，也該可以有聲波，這個聲波是靠這音子氣體為傳播介質，和音子本身不一樣，我們叫它「第二音波」。現在來看這有趣的問題。

普通氣體中的聲波，可以用流體力學方程式（見第一章 (1.1)）來解釋，現在複習一下。假定聲波振幅很小，(1.1) 可以簡化成

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (48a)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p = -\frac{dp}{d\rho} \nabla \rho'. \quad (48b)$$

此地， ρ' 是指質量密度的改變， ρ 指沒有聲波時的密度，從這二式，立刻可得波動方程式

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \rho', \quad (49)$$

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho}. \quad (50)$$

c 是傳播速度。因為熱的擴散遠比能量的週期性改變要慢，所以聲波中的密度，壓力改變是絕熱過程。假定振動週期遠比分子的平均自由時間長，波長遠比平均自由距離大，(見 (1.1) 後局部平衡的討論)， c^2 可用平衡性質量出

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s. \quad (51)$$

理想氣體的絕熱過程中，(見 (2.24), (2.27))

$$p \propto V^{-5/3} \propto \rho^{5/3}.$$

故理想氣體中的音速為

$$c = \sqrt{\frac{5p}{3\rho}} = \sqrt{\frac{5T}{3m}}. \quad (52)$$

因此，我們該先求出像 (48a) (48b)，但合用於音子氣體的方程式。但是，我們的音子無質量可言。再者，音子的總數並非常數，而是一直在變。別忘了，音子數只是代表振動單元的形態。當形態改變，音子數也改了。因此，音子氣體沒有 (48a) 這樣的東西。不過每個音子有一定的能量，我們可以寫下一個能量守恒公式：

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (53)$$

$\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ 是能量密度， $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 是能流量。(48b) 式是牛頓第二定律，即動量改變率等於所受之力。每個音子都有動量。令 $\mathbf{q}(\mathbf{r}, t)$ 為動量密度，所以

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = -\nabla p. \quad (54)$$

從局部平衡的觀點來看， ε ， $\mathbf{q}$ ， $\mathbf{J}$ 都是溫度 T 和流速 $\mathbf{v}$ 的函數。要找出這些函數，我們還得先做點準備工作。

現在暫時離開本題，考慮一個動量為 $\mathbf{P}$ 的物體，假設這物體在自由運動中，以致於 $\mathbf{P}$ 不變。照我們的假設，此物之熵為

$$\begin{aligned} S(E, \mathbf{P}) &= \ln \Gamma(E, \mathbf{P}), \\ \Gamma(E, \mathbf{P}) &= \sum_s \delta(E - H(s)) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}(s)). \end{aligned} \quad (55)$$

$\mathbf{P}(s)$ 是形象 s 的總動量。現在又依前例，把這物體看作 m 個部份之組合。各部份之動量為 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_m$ ，(16)，(17) 及 (20)，(21) 的推廣為

$$S(E, \mathbf{P}) = \sum_{i=1}^m S_i(\bar{E}_i, \bar{\mathbf{P}}_i). \quad (56)$$

$\bar{E}_i$ ， $\bar{\mathbf{P}}_i$ 及 T ， $\mathbf{v}$ 是以下聯立方程式之解

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_i}{\partial \bar{E}_i} &= \frac{1}{T}, \\ \frac{\partial S_i}{\partial \bar{\mathbf{P}}_i} &= -\frac{\mathbf{v}}{T}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 + \dots + E_m, \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \dots + \mathbf{P}_m. \end{aligned} \quad (58)$$

也就是說，物體各部份除了有共同的溫度外，還共有同一速度 $\mathbf{v}$ 。 $\mathbf{v}$ 可以解釋成物體的速度，原因如下：我們可以用物體的重心坐標系為觀測標準。用這個標準，總能量是 $E - \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$ ， M 是總質量，而總動量為零，熵仍一樣，（因為熵是一個統計值，和坐標系無關）

$$S(E, \mathbf{P}) = S\left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2M}, 0\right). \quad (59)$$

因此

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial S}{\partial E} \left(-\frac{\mathbf{P}}{M}\right) = -\frac{\mathbf{v}}{T}, \quad (60)$$

$\mathbf{P}/M$ 是物體的速度 $\mathbf{v}$ 。

在 (57)， $\mathbf{v}/T$ 是一個「力」，和 $1/T$ 類似。

現在我們把這些結果用到音子氣體上，假定有一團音子氣體，其總動量為 $\mathbf{P}$ ，我們把這些音子分組，令第 α 組包括動量差不多是 $\mathbf{k}_\alpha$ 且振動方向一樣的音子（同一組的音子有相同的頻率，因為頻率是由波向量和振動方向決定。）這組的熵是

$$\begin{aligned} S_\alpha(\mathbf{P}_\alpha) &= \ln \Gamma_\alpha(\mathbf{P}_\alpha), \\ \Gamma_\alpha(\mathbf{P}_\alpha) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{N_\alpha}=0}^{\infty} \delta\left(\mathbf{P}_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \mathbf{k}_\alpha\right), \end{aligned} \quad (61)$$

N_α 是這組音子位子的總數。 n_i 是第 i 個位子中的音子數， $\mathbf{P}_\alpha$ 是這組音子的總動量。注意，因為每個音子動量都是 $\mathbf{k}_\alpha$ 且振動方向一致， $\mathbf{k}_\alpha$ 定了， ω_α 也定了，所以一旦 $\mathbf{P}_\alpha$

定了，能量 E_α 也定了，用不著再用一個 δ -函數

$$\delta \left(E_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \omega_\alpha \right)$$

來限制能量，現在令

$$\mathbf{P}_\alpha = M_\alpha \mathbf{k}_\alpha, \quad (62)$$

(61) 的 δ 函數即可以用

$$a \delta \left(M_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \right), \quad (63)$$

代替[§]， $S_\alpha(\mathbf{P}_\alpha)$ 就和 (31) 一樣了：

$$S_\alpha(\mathbf{P}_\alpha) = (M_\alpha + N_\alpha) \ln(M_\alpha + N_\alpha) - M_\alpha \ln M_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha, \quad (64)$$

$\ln a$ 可以略去，因為 M_α ， N_α 都是大數。 M_α 當然就是在 α 組內的音子總數。

把這些分組結果加起來，須要用到 (56) (57)。因為

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \left(M_\alpha + \frac{1}{2} N_\alpha \right) \omega_\alpha, \\ \mathbf{P}_\alpha &= M_\alpha \mathbf{k}_\alpha, \end{aligned} \quad (65)$$

所以我們可以把 (57) 改寫成

$$\begin{aligned} dS_\alpha &= \frac{1}{T} dE_\alpha - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot d\mathbf{P}_\alpha \\ &= \frac{1}{T} (\omega_\alpha - \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{v}) dM_\alpha, \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \frac{dS_\alpha}{dM_\alpha} &= \frac{1}{T} (\omega_\alpha - \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{v}) \\ &= \ln \frac{M_\alpha + N_\alpha}{M_\alpha}, \end{aligned} \quad (66)$$

這和 (32) 差不多，只是 ω_α 改成了 $\omega_\alpha - \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{v}$ ，令

$$\bar{n}(\omega) \equiv \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}, \quad (67)$$

則從 (66) 解出 M_α 得

$$\frac{M_\alpha}{N_\alpha} = \bar{n}(\omega_\alpha - \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{v}), \quad (68)$$

[§]注意 a 是一個不重要的常數，取了對數後可以略去。

$$\begin{aligned} \delta \left(\mathbf{P}_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \mathbf{k}_\alpha \right) &= (k_{\alpha x}, k_{\alpha y}, k_{\alpha z})^{-1} \delta \left(M_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \right), \\ \delta \left(E_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \omega_\alpha \right) &= \frac{1}{\omega_\alpha} \delta \left(M_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_i \right). \end{aligned}$$

(57) 的最後兩式是

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\alpha} N_{\alpha} \bar{n} (\omega_{\alpha} - \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}) \omega_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} N_{\alpha} \omega_{\alpha}, \\ \mathbf{P} &= \sum_{\alpha} N_{\alpha} \bar{n} (\omega_{\alpha} - \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{k}_{\alpha}. \end{aligned} \quad (69)$$

能流量是能量的流量，每個音子有能流量 $\omega_{\alpha} c \hat{\mathbf{k}}_{\alpha} / V$ ， $c \hat{\mathbf{k}}_{\alpha}$ 是流速， $\hat{\mathbf{k}}$ 是 $\mathbf{k}$ 的方向，因此總能流量是

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \bar{n} (\omega_{\alpha} - \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}) \omega_{\alpha} \frac{c \hat{\mathbf{k}}_{\alpha}}{V}. \quad (70)$$

現在以 $\frac{3V}{(2\pi)^3} \int d^3 k$ 代替 $\sum_{\alpha} N_{\alpha}$ ，從 (69) 和 (70) 得能量密度 E/V ，動量密度 $\mathbf{P}/V$ ，及能量流 $\mathbf{J}$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{E}{V} = \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \bar{n} (\omega_{\mathbf{k}} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \omega_{\mathbf{k}}, \\ \mathbf{q} &= \frac{\mathbf{P}}{V} = \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \bar{n} (\omega_{\mathbf{k}} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{k}, \\ \mathbf{J} &= \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \bar{n} (\omega_{\mathbf{k}} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \omega_{\mathbf{k}} c \hat{\mathbf{k}}, \\ \bar{n}(\omega) &= \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}, \end{aligned} \quad (71)$$

各式中的 3 是指三個振動方向。我們沒有計入縱橫波頻率的差異，是為了避免式子的繁瑣。零點能量也略去了，因為它不會影響以下的討論。

因為 $\bar{n}$ 是 T 的函數， ε ， $\mathbf{J}$ ，和 $\mathbf{q}$ 就成了 T 和 $\mathbf{v}$ 的函數，現在我們把 T 和 $\mathbf{v}$ 想成位置 $\mathbf{r}$ 和時刻 t 的函數， $T = T(\mathbf{r}, t)$ ， $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 。因此 ε ， $\mathbf{q}$ ，和 $\mathbf{J}$ 就成了 $\mathbf{r}$ 和 t 的函數了。我們把它們用到 (53) 和 (54) 來討論音子氣體的運動。注意：別忘了此地 $\mathbf{r}$ 和 t 是巨觀尺度， dt ， $d\mathbf{v}$ 都是比音子運動尺度要大很多的量，這些尺度還須要討論的。

用 (71)，我們可以把 (53) 和 (54) 化成 T 和 $\mathbf{v}$ 的方程式，因為 $\mathbf{v}$ 是小量，所以

$$\bar{n}(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}) \approx \bar{n}(\omega) - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \omega}, \quad (72)$$

把它帶入 (71) 得

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \omega c \hat{\mathbf{k}} \left(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \omega} \right) \approx c^2 \rho \mathbf{v}, \\ \mathbf{q} &\approx \rho \mathbf{v}, \\ \rho &\equiv \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \frac{k^2}{3} \left(-\frac{\partial \bar{n}}{\partial \omega} \right). \end{aligned} \quad (73)$$

以上 ω 以 ck 代， ρ 可以解釋成音子氣體的「質量密度」，還有

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}, \\ \nabla p &= \frac{1}{3} \nabla \varepsilon = \frac{1}{3} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \nabla T, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} &= \frac{3}{(2\pi)^3} \int d^3 k \frac{\omega^2}{T} \left(-\frac{\partial \bar{n}}{\partial \omega} \right) = \frac{3c^2}{T} \rho. \end{aligned} \quad (74)$$

以上用到 $p = \frac{1}{3}\varepsilon$, $\frac{\partial \bar{n}}{\partial \omega} = -\frac{\omega}{T} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \omega}$ 。讀者可自證實把 (73), (74) 代入 (53) 及 (54) 簡化得

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{1}{3}T\nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= -c^2\nabla T.\end{aligned}\quad (75)$$

下一步自然是最簡單不過了

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = c_2^2 \nabla^2 T, \quad c_2 = \frac{c}{\sqrt{3}}. \quad (76)$$

我們終於找到了音波方程式，是為「第二音波」，其音速是音子速度的 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 。但是，這結果只是分析的簡單部份。困難部份還沒開始，即各種假設的可靠性的分析。如果有不可靠的假設，則 (76) 也不可靠了。現在看看以上的討論中假設了些什麼：

- ① 各音子的動量，必須不停地變動。如果沒有這些變動，我們的基本假設就不能用。變動的由來有

- (a) 振動不完全是簡諧的，其結果是各振動單元間的交互作用，使各個位子的音子數不斷地改變。
- (b) 晶體中的各種缺陷，雜原子也產生類似效果。

我們假設：這些作用一方面夠強，可維持平衡現象，一方面夠弱，不影響以上的統計步驟。

- ② 各音子動量雖變，但總動量要守恒（如果沒有壓力坡度的話）。從波動的觀點來看，動量守恒的原因是介質均勻。真空是均勻的，所以有動量守恒定律。晶體不是均勻介質，所以音子動量不守恒。但是晶體中的原子排列是週期性，週期為晶格大小。因此，對長波音子而言，介質是均勻的，這短距離的週期性變化不會發生什麼作用。因此，以上的 (a) 項變化，不會影響一羣長波音子的總動量。但是短波音子如果多了，動量就不守恒了。(54) 就有了問題。短波的是能量高的。因此溫度要很低

$$T \ll \theta_D \quad (77)$$

短波音子才會少，(54) 才可能正確。不過 T 小，則長波音子也少（音子總數 $\propto T^3$ ）。氣體太稀，也無法有聲波。以上的 (b) 項變化，即雜質缺陷，引起的改變，就完全不遵守動量守恒。因此，只有非常完美無瑕的晶體，才能使 (54) 成立。

因此第二音波只能在溫度不高也不低，完美晶體內存在。完美的晶體要做的大，很不容易。但音波的速度大 (10^5cm/秒 左右)，波長在 1cm ，即有頻率每秒 10^5 次。頻率這樣高，「局部平衡」就須要快速音子反應才能維持。所以反應速度也得小心考慮。這個問題因此是相當的複雜，超出了此地的討論範圍。我們只提一下，根據報導，在 10°K 左右，像 CdS 這樣的晶體可以維持第二音波[¶]。

[¶] 見 Prohofsky and Krumhansl, (1964) 及文中所列舉資料。

因為這種第二音波不容易存在，所以平時不受重視。不過它的教育價值很高。以上的討論是從非常抽象的基本假設，一直講到音子氣體內的波動，確是一個有用的示範例子。

5. 一般結論，平均值和常態分佈

這章的討論重點，在總體和部份的關係。平衡下的物體各部的各種「力」都一樣，即有相同的溫度，壓力，人口壓。整個物體若是在動，則各部有相同的速度（如果都在轉動，則有相同的轉速，讀者可試試從基本假設引出）。這都是基本假設的後果，這種力的均衡，是平衡的特色。

我們注意到，每個力都和一個不變量有關：溫度和能量，壓力和容積，人口壓和粒子數，速度和動量。一旦這些力不均勻，則會有這些不變量的流動。音波的分析是一個示範例子。緩慢大尺度的改變，多是和這些不變量有關的。

物體的各部份，不一定要按照所佔的空間區域來劃分。以上對振動的討論指出：我們可以依照振動單元的能量或動量來分組。每一組算是物體的一部分。不過，分部而後個別計算熵的方法，只有在各部大致獨立時，才有用。各部獨立的意思只是各部運動互不相關，熵可以個別統計。這獨立性是個十分複雜的問題，我們以後會仔細討論。

從統計觀點看來，這一章談的莫非是分類和綜合步驟，乃大數值函數的一些特色。以上的結果，不一定要和能量、人口（粒子數）之類的不變量有關。我們可以按任何巨觀量的值分類。現在把這一點說明如下：

令 $\hat{A}(s)$ 為一個 N 量級的運動變數，令

$$\begin{aligned}\Gamma(E, A) &= \sum_s \delta(E - H(s)) \delta(A - \hat{A}(s)) \\ &\equiv e^{S(E, A)},\end{aligned}\tag{78}$$

這是一個分類統計的結果。每一個 A 值成一類。在能量為 E 的諸形象中，收集 $\hat{A}$ 值為 A 者而計其數目。 $\Gamma(E, A)$ 當然就是各形象的 (E, A) 分佈。 $\Gamma(E)$ 可以由 $\Gamma(E, A)$ 綜合得來，

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \int dA \Gamma(E, A) \\ &= \int dA e^{S(E, A)},\end{aligned}\tag{79}$$

這積分又可用尖峯法，先求 $S(E, A)$ 之極大值：

$$\frac{\partial S(E, A)}{\partial A} = 0.\tag{80}$$

令其解為 $\bar{A}(E)$ 。如果 $\bar{A}$ 為極大值，則

$$(A - \bar{A})^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right)_E \equiv -\frac{(A - \bar{A})^2}{K_A} < 0\tag{81}$$

為必要條件，由 (15) 得

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &\approx e^{S(E, \bar{A})} \int dA' e^{-A'^2/2K_A} \\ &= e^{S(E, \bar{A})} \sqrt{2\pi K_A},\end{aligned}\quad (82)$$

$$\begin{aligned}S(E) &= \ln \Gamma(E) \\ &= S(E, \bar{A}(E)).\end{aligned}\quad (83)$$

【例】 $\hat{A}(s) = H_1(s) - H_2(s)$

此地 H_1, H_2 是物體的第 1 部份和第 2 部分的能量，(見 (1), (2)) 在本章開始時分析過。

$$\begin{aligned}\Gamma(E, A) &= \sum_s \delta(E - H(s)) \delta(A - \hat{A}(s)) \\ &= \sum_{s_1, s_2} \delta(E - H_1(s_1) - H_2(s_2)) \delta(A - H_1(s_1) + H_2(s_2)) \\ &= \sum_{s_1, s_2} \delta\left(\frac{E+A}{2} - H_1(s_1)\right) \delta\left(\frac{E-A}{2} - H_2(s_2)\right) \\ &= \Gamma_1\left(\frac{E+A}{2}\right) \Gamma_2\left(\frac{E-A}{2}\right),\end{aligned}\quad (84)$$

$\Gamma_1(E_1), \Gamma_2(E_2)$ 的定義見 (4')，因此

$$\begin{aligned}S(E, A) &= \ln \Gamma(E, A) \\ &= S_1\left(\frac{E+A}{2}\right) + S_2\left(\frac{E-A}{2}\right),\end{aligned}$$

(80) 的結果是

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial A} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) = 0, \\ E_1 &= \frac{1}{2}(E+A), \\ E_2 &= \frac{1}{2}(E-A).\end{aligned}\quad (85)$$

(85) 當然是和 (6), (7) 完全一樣， $\bar{A} = \bar{E}_1 - \bar{E}_2$ ，是 (85) 之解， $\bar{E}_1, \bar{E}_2$ 是 (6), (7) 之解。

以上的分析說明：從基本假設，我們可以計算出任一個巨觀變數 $\hat{A}(s)$ 的值 $\bar{A}$ 。計算步驟是分類統計得熵，而後求極大值。(見 (80)) 各形象的 A 分佈總是一個常態分佈，

$$\frac{\Gamma(E, A)}{\Gamma(E)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi K_A}} e^{-(A-\bar{A})^2/2K_A}.\quad (86)$$

因此， $\bar{A}$ 也可以寫成

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int dA \frac{\Gamma(E, A)}{\Gamma(E)} A \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_s \delta(E - H(s)) \hat{A}(s),\end{aligned}\quad (87)$$

即 $\bar{A}$ 是 $\hat{A}(s)$ 在活動範圍中各形象的平均值。原因是：幾乎整個活動範圍中的 $\hat{A}(s)$ 值都是 $\bar{A}(1 + O(\frac{1}{\sqrt{K_A}}))$ ，而 $\frac{1}{\sqrt{K_A}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，是個很小的數目。

現在再回頭來溫習一下活動範圍的意義，它是形象空間裏的一個區域，運動軌跡散布其中。它是一個由軌跡撐起來的區域。以上的結論是：活動範圍中差不多每個地方的 $\hat{A}(s)$ 值都是 $\bar{A}$ 。既然軌跡散佈於這區域中，我們不難想見，在軌跡上差不多每一點， $\hat{A}(s)$ 值也都是 $\bar{A}$ 。

一般實驗所測定的，都是觀測時間內一些巨觀變數的時間平均值：

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt \hat{A}(s(t)). \quad (88)$$

$s(t)$ 是形象空間中的軌跡，代表詳細的分子運動，觀測時間是從 $t = 0$ 到 $t = T$ 。既然 $\hat{A}(s(t))$ 差不多總是 $\bar{A}$ ，我們的結論是

$$\langle \hat{A} \rangle = \bar{A}. \quad (89)$$

因此，除了求熵之外，基本假設對計算 $\langle \hat{A} \rangle$ 也有明顯的指定。只要知道了活動範圍， $\bar{A}$ 就可以算出了。

讀者或會問：既然幾乎每一形象的 $\hat{A}(s)$ 值都是 $\bar{A}$ ，何不隨意取一形象，算出 $\bar{A}$ 便是？何必去平均？這問題牽涉甚多，原則上是可以，但在實際計算上，「隨意」取一形象是個不簡單的問題，平均值的計算仍屬必要，以後會詳細討論。

注意：我們還未討論如何從軌跡來決定活動範圍。這是個難題。以後會討論。現在活動範圍的劃定是假設的一部分，即：凡是不變量容許的形象，都是包括在範圍內。因此，所有以上的結論，都只是假設的延伸而已。

$\langle \hat{A} \rangle = \bar{A}$ 這句話也可以表達如下：

巨觀運動變數的時間平均值，等於其在活動範圍內的平均值。

讀者請務必注意：① 這個結論只能合用於巨觀變數，即 N 量級變數，② 這結論不是說軌跡在活動範圍中每一點花同樣的時間。因為幾乎整個活動範圍中所有地方的 $\hat{A}$ 值都是 $\bar{A}$ ，軌跡只要不是「太離譜」，只要不到那些「幾乎整個」之外的地方呆著， $\langle \hat{A} \rangle = \bar{A}$ 就可以成立。因此 $\langle \hat{A} \rangle = \bar{A}$ 並不是一個令人驚異的結論。它並沒有對軌跡作苛刻的要求。

把活動範圍分成 M 個大區域， M 不是很大的數字，例如 $M \sim \sqrt{N}$ 。令每區域體積一樣。如果要求軌跡在每個大區域內花的時間大致一樣， $\langle \hat{A} \rangle = \bar{A}$ 就可以舒舒服服地成立了。這個要求，和要求軌跡通過每一點，是完全不同的。

雖然這要求「並不苛刻」，但軌跡是否適合這要求，仍是一個問題。如果軌跡偏要縮到 $\hat{A}(s) \neq \bar{A}$ 的角落裏去，我們只有承認我們搞錯了活動範圍，或基本假設不對。

從這一節和上一節，我們可以看到，基本假設對熵、對平衡現象、對巨觀變數的平均值，大致都有很圓滿的解釋。這樣簡單的假設，居然有此威力，確是很令人難以了解。

最後，我們略提一下常態分佈的意義。像 (86) 這樣地分佈一再地出現，原因何在？略看我們的推演，就知道這是 A 為 N 級大數的結果。 N 級大數都是由許多分子運動變

數加起來的。而這些分子變數大致是「獨立」的，因為物體可以分成許多大致獨立的部份。以後我們會講「中央極限定理」，這定理大致是說：如果 A 是很多大致獨立變數之和，則 A 的分佈是常態分佈。因此，巨觀變數的常態分佈，可以說是物體各部大致獨立的結果。

討論問題六

1. 利用分組求熵和綜合方法 (21)，求出 T ， μ 和 N ， E 的關係，假設

(A) 物體是 N 個合羣粒子，

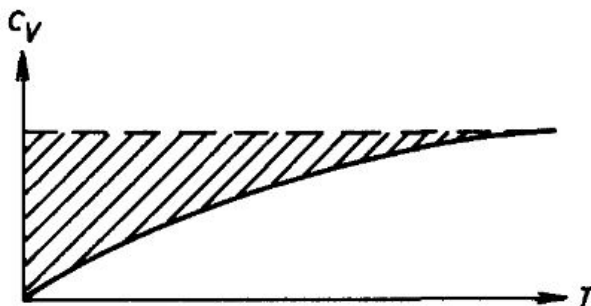
(B) 是 N 個不合羣粒子。

2. 導出 (46)，(47)，並證明在低溫，高溫

$$\begin{aligned} C_V &\approx \frac{12\pi^4}{5} N_A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, & T \ll \theta_D, \\ C_V &\approx 3N_A, & T \gg \theta_D. \end{aligned} \quad (90)$$

即低溫的 T^3 定律，高溫的「愛因斯坦定律」。注意，金屬電子的熱容率是和 T 成正比，見第四章。

3. 圖示某晶體的熱容率



試證：斜線部分面積是零點振動能量，有 N 個原子組成一個一度空間的「晶體」，求振動的頻率分佈 $g(\omega)$ 。

4. 熱輻射，（即黑體輻射）的理論和晶體振動理論頗有雷同之處。（見第三章，第 4 節）。試作詳細比較。
5. 熱輻射是一光子氣體，在這氣體內，可不可以有聲波的現象？試作詳細分析。
6. 第 4 節的計算稍為繁雜，不過對基本觀念和技巧的了解，應頗有助益。讀者應仔細推演一次，注意每一細節。第二音波先在氦液中出现，讀者可參考吳家瑋 (1972)，Wilks (1967)。

7. 第 5 節的重點在數量級，即 $S = O(N)$ ， $\Gamma = O(e^N)$ 。若非這樣的數量級，基本假設就不能發生效力。這數量級的要求，並不簡單。如果有長程的交互作用，則此種數量級就不一定成立。

試解下列模型：

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} s_i s_j, \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (91)$$

$$s_i = \pm 1.$$

此所謂「長程作用易形模型」。每單元 s_i 和所有其他單元都有作用。「易形模型」的一般討論在第十七章。

暗示：把 H 寫成 $-\frac{1}{2}JM^2$ ， M 為所有 s_i 之和，即 $\Gamma(E)$ 可立即算出。

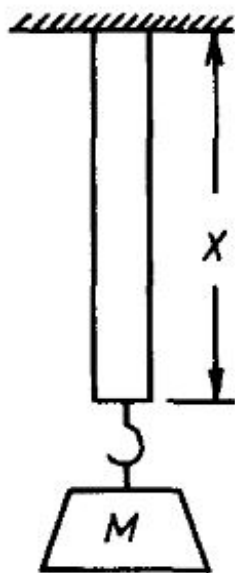
分析此模型各量的數量級。將問題 (5.2) 和本題作一比較。

第七章 計算法則

基本假設就是一個計算熵的法則。這個法則，可以改寫成許多不同的新計算法則。這些新計算法則的含義和後果，都和基本假設一樣，只是計算方法有所改變。這些新法則，先計算某些「熱位能」，再由熱位能計算熵和其他平衡性質。在許多情形下，這樣的計算比直接計算熵要簡便。我們先講各式熱位能定義和意義，再從基本假設導出各式計算法則。

1. 各種熱位能

在以上討論中的「能量」，都是指物體內分子運動，和相互作用的能量，或稱「內能」。現在，我們可以把物體和外力作用有關的能量加入，而定出各式各樣的「熱位能」，或稱「勢能」或稱「自由能」，及其他怪名字。把不同的外力加入，會得到不同的熱位能。現在來看個例子。



【例一】

圖 1 中的鐵條子被一外力 f 拉長。這外力用一錘子 (質量 M) 供給, $f = Mg$ 。 g 是重力加速度。令 X_0 為無拉力時鐵條的長度。

鐵條中的內能大約是

$$E(S, X) = E(S, X_0) + \frac{1}{2}K(S)(X - X_0)^2. \quad (1)$$

S 是熵, 其他的坐標都未標明。 $K(S)$ 是這鐵條的絕熱彈性係數。在平衡狀態下, 外力 f 和內在的張力相等:

$$f = K(S)(X - X_0) = \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_S. \quad (2)$$

現在我們把錘子的位能加上, 得

$$\begin{aligned} H(S, X) &= E(S, X) - MgX \\ &= E(S, X) - fX, \end{aligned} \quad (3)$$

也就是把坐標 X 和環境的作用能 $-fX$ 加入。平衡狀態下,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)_S = 0, \quad (4)$$

即 H 為極小值。這當然和 (2) 完全一樣。在力學中, 我們習慣於把平衡想成能量的極小狀態。所以 (4) 比 (2) 好看些。如果沒掛錘子, 討論其他性質時, $E(S, X)$ 比較方便, 如果掛了錘子, $H(S, X)$ 比較合用。

以上我們沒考慮鐵條子四週的空氣, 這是另一環境因素。如果空氣的溫度一定, 我們可以定義

$$F(S, X) = E(S, X) - TS, \quad (5)$$

T 是空氣的溫度, 它的作用和錘子重力 f 的作用相似。此地的坐標 S 和 (3) 的 X 相似。在平衡狀況下, 鐵條子的溫度 $\frac{\partial E}{\partial S}$ 和空氣溫度 T 一樣, 即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X &= T \quad \text{或} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_X &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

F 是一極小值, 和 (4) 相似。當然, 我們可以定出另一個熱位能:

$$G(S, X) = E(S, X) - TS - fX \quad (7)$$

把兩個外力 T , f 和坐標 S , X 的作用能都包括進去。在一定 T 和 f 的環境下, G 為極小。

我們統稱 H , F , G 為「熱位能」。 H 可以叫做「定拉力」熱位能。 F 是「定溫」熱位能。 G 是「定拉力又定溫」熱位能。

【例二】

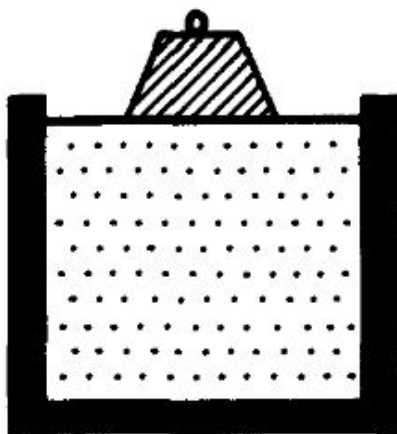


圖 2

圖 2 中的氣體被壓在一氣缸中，底面積為 A ，高為 y 。壓力 p 由一活塞上的錘子供給。

$p = Mg/A$ ， Mg 為錘子重量。

循上例，讀者可自定出熱位能：

$$\begin{aligned} H &= E + Mgy \\ &= E + pV. \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $V = Ay$ 。此外其他各熱位能

$$\begin{aligned} F &= E - TS, \\ G &= E + pV - TS, \\ \Omega &= E - \mu N - TS, \end{aligned} \quad (9)$$

也可依同理定出。

這些熱位能各有特別的微分式。例如 (3) 的 H 的微分是

$$\begin{aligned} dH &= dE - fdx - Xdf \\ &= TdS - Xdf. \end{aligned} \quad (10)$$

因為 $dE = TdS + fdx$ ，(5) 的 F 的微分是

$$dF = -SdT + fdx. \quad (11)$$

因此， H 可看作 S 和 f 的函數， $H = H(S, f)$ 。 F 可看作 T 及 X 的函數， $F = F(T, X)$ 。所以如果一定要把 T 看成一個「坐標」，則 $-S$ 以「力」的姿態出現。把 f 看成「坐標」， $-X$ 看成「力」，從數學式子看來，不是很離譜的。

我們把 (9) 的各熱位能的微分列於表 1

表 1 熱位能的微分		
	定 義	微 分
E	E	$dE = TdS - pdV + \mu dN$
H	$E + pV$	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$
F	$E - TS$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
G	$E - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
Ω	$E - TS - \mu N$	$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

各種偏微分式可以自表中直接讀出，如

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, & N &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \\
 V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, & T &= p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{E,N}. \\
 \mu &= -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}, & p &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}.
 \end{aligned} \tag{12}$$

這些微分式，在計算時十分有用。

2. 各式計算法則

(甲)：定能法則和定溫法則

基本假設中的「活動範圍」是形象空間中一個有一定能量的區域，域中的每一點的能量都是 E 。熵的計算可以縮寫成

$$\begin{aligned}
 \Gamma(E) &= \sum_s \delta(E - H(s)), \\
 S(E) &= \ln \Gamma(E),
 \end{aligned} \tag{13}$$

式中的 s 指各形象。 $H(s)$ 是形象 s 的能量。這求和的計算是一個統計的過程。式中的 $\delta(E - H)$ 的目的是限制能量，我們只收集能量為 E 的形象，統計其總數。這個統計步驟，叫做「定能法則」。在應用上，這法則並不很方便。我們要把它修改一下。這一節講的就是各種修改方法。

現在把 (13) 中的 $\delta(E - H)$ 改成

$$\Delta(E - H) \equiv e^{-\beta(H-E)}, \tag{14}$$

令

$$\bar{\Gamma}(E) = \sum_s \Delta(E - H). \tag{15}$$

$\beta > 0$ ，其值待稍後再定。注意：在 (13)，我們只收集能量為 E 的形象，並予以相同份量。在 (15)，所有形象都被收集，予以不同份量。每形象的份量和 $e^{-\beta H(s)}$ 成正比。表面上看來，整個活動範圍的劃定在 (15) 是十分含糊，似乎沒有意義。

這個 $\Delta(E - H)$ 當然和 $\delta(E - H)$ 不一樣。所以 $\bar{\Gamma}$ 和 Γ 也不一樣，它倆的關係是

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma}(E) &= \sum_s \int dE' \Delta(E - E') \delta(E' - H(s)) \\ &= \int dE' \Gamma(E') e^{-\beta(E' - E)} \\ &= \int dE' e^{S(E') - \beta(E' - E)}\end{aligned}\quad (16)$$

假設 $\partial S(E')/\partial E' > 0$ ，則 $\Gamma(E')$ 隨 E' 劇增。 E' 為大數，故 $e^{-\beta E'}$ 隨 E' 劇減。因此 (16) 的積分函數為一尖峯，其極大值可由

$$\frac{\partial}{\partial E'} [S(E') - \beta(E' - E)] = 0 \quad (17)$$

決定，即 $\partial S(E')/\partial E' = \beta$ 。現在選定

$$\beta = \frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S(E)}{\partial E}。 \quad (18)$$

如此，則 (16) 的積分函數的極大值在 $E' = E$ 。既然 $S(E')$ ， E' 都是大數，我們可用前一章討論大數定律所用的方法來求這積分。(見 (3.56) 至 (3.59))：把 $S(E')$ 展開，只留到二次項：

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma}(E) &\approx e^{S(E)} \int dE'' e^{-(E'')^2/2K} \\ E'' &\equiv E' - E,\end{aligned}\quad (19)$$

$$\frac{1}{K} \equiv -\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \left(T^2 \frac{\partial E}{\partial T}\right)^{-1}。 \quad (20)$$

因為 S ， E ， E' 都和 N 成正比，所以 K 也是，並且 (19) 的積分函數是一尖峯，其寬為 $\sqrt{2\pi K} \propto \sqrt{N}$ 。所以 E'' 積分的結果是 $\sqrt{2\pi K}$ ，因此

$$S(E) = \ln \bar{\Gamma}(E) - \frac{1}{2} \ln(2\pi K), \quad (21)$$

$$\ln \bar{\Gamma} \propto N, \quad \ln K \sim \ln N。 \quad (22)$$

所以，只要 N 很大， $\ln N$ 可以略去，

$$\begin{aligned}S(E) &= \ln \bar{\Gamma}(E), \\ \bar{\Gamma}(E) &= \sum_s e^{-(H(s) - E)/T}。 \quad (23)\end{aligned}$$

也就是說， $\Delta(E - H)$ 和 $\delta(E - H)$ 雖不同，但只要 N 很大，它們就有完全一樣的結果。原因是 $\Delta(E - H)$ 大致切去了高能量的形象。它雖不壓抑低能量形象 (反而增加其

份量)，但低能量的形象為數太少，因此真正在 $\bar{\Gamma}(E)$ 裏算數的是能量為 E 左右的各形象。在 (23) 中 T 和 E 的關係還得透過 (18)，這不大方便。因為溫度 T 比較容易測定，而能量 E 不容易，所以最好把 E 消去，把 T 留下。令

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z, \\ Z &= \sum_s e^{-H(s)/T}. \end{aligned} \quad (24)$$

則從 (23) 可得

$$\begin{aligned} Z &\approx e^{S(E)} e^{-E/T}, \\ F &= E - TS. \end{aligned} \quad (25)$$

這當然就是上節講的熱位能之一。 S 可以直接由微分得來。(見 (12))。 Z 叫作「定溫配分函數」。

(24) 的計算中， T 是固定的。所以，這個求 F 再求 S 的方法叫做「定溫法則」。它和以上的「定能法則」有一樣的效果。在計算過程中，它比定能法則方便。 F 是所謂「定溫熱位能」。

(乙)：限能法則

既然可以把 (13) 中的 $\delta(E-H)$ 改成 $\Delta(E-H)$ ，我們當然也可以把它改成 $\theta(E-H)$ 也就是不計能量大於 E 的形象。證明很簡單：

$$\begin{aligned} \sum_s \theta(E - H(s)) &= \int dE' \theta(E - E') \Gamma(E') \\ &= e^{S(E)} \int_0^E dE' e^{S(E') - S(E)} \\ &\approx e^{S(E)} \int_0^\infty dX e^{-\frac{X}{T} - \frac{X^2}{2K}}. \end{aligned} \quad (26)$$

式中 $X \equiv E - E'$ ， K 是由 (20) 定義。所以，只要 N 很大，

$$S(E) = \ln \sum_s \theta(E - H(s)). \quad (27)$$

我們叫這計算步驟為「限能法則」，這法則在某些計算中，十分有用。在一般討論中也相當有用。

(丙)：定壓定溫法則

以上的計算法則中，我們已經假定物體的各形象都有一定的容積 V 。如果形象空間包括了不同容積的形象，則容積 $\hat{V}(s)$ 和能量 $H(s)$ 一樣，也成了形象 s 的函數。以上的各法則的名字，應加上「定容」二字。例如「定容定能法則」。計算式子也該改寫一下。例如 (13) 該寫做

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V) &= \sum_s \delta(E - H(s)) \delta(V - \hat{V}(s)), \\ S(E, V) &= \ln \Gamma(E, V). \end{aligned} \quad (28)$$

我們可以依樣畫葫蘆，把 $\delta(V - \hat{V})$ 改成

$$\Delta(V - \hat{V}) \equiv e^{-p(V - \hat{V})/T},$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial V}。$$
(29)

此地 p 正好是物體所受的壓力。 T 是溫度。如此我們可以得到「定能定壓法則」。我們可以把 $\delta(E - H)$ 也同時換成 $\Delta(E - H)$ ，則得「定溫定壓法則」。這兩種法則的計算步驟和以上的各法則相似，讀者可以自己推出，作為練習。在這裏只提一下「定溫定壓熱位能」， G 的定義：

$$G = -T \ln \bar{Z},$$

$$\bar{Z} = \sum_s e^{-(H(s) + pV(s))/T}。$$
(30)

還是 (24) 的推廣。 $\bar{Z}$ 為「定溫定壓配分函數」。

(25) 之推廣為

$$G = E - TS + pV,$$

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

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T。$$
(31)

(丁)：開放法則

在以上諸法則中，每個形象的分數總數是假定為一樣的。現在，如果不同分子數的形象也包括在形象空間內，則分子數 $\hat{N}(s)$ 也成了形象的函數。以上的法則都在收集形象時用了 $\delta(N - \hat{N}(s))$ 以確定分子數為 N 。我們又可以沿例把 $\delta(N - \hat{N}(s))$ 換成

$$\Delta(N - \hat{N}(s)) = e^{(\hat{N}(s) - N)\mu/T},$$

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial N} \right)_E。$$
(32)

μ 正是分子的人口壓。我們又可以依據寫出一大堆法則來。在此只提一下最常用的「定溫開放法則」，熵可用以下式子求：

$$S(E, N) = \ln \tilde{\Gamma}(E, N),$$

$$\tilde{\Gamma}(E, N) = \sum_s e^{-(H(s) - \mu \hat{N}(s) - E + \mu N)/T}。$$
(33)

這是 (23) 的推廣。這法則可以直接以 μ ， T 為定值來計算一個「定溫開放熱位能」 Ω ：

$$\Omega = -T \ln \xi,$$

$$\xi = \sum_s e^{-(H(s) - \mu \hat{N}(s))/T}。$$
(34)

ξ 為「定溫開放配分函數」。

然後熵和分子數可由 Ω 的微分得來

$$\begin{aligned}\Omega &= E - TS - \mu N, \\ S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu, \\ N &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T.\end{aligned}\tag{35}$$

以上是 (24), (25) 之推廣。

「開放」一詞的用意本是指分子不必被硬性限制在物體中。但是「不開放」物系的熵，仍可以用這法則計算。

(戊)：極大值法則

不變量所容許的所有的形像，都包括在活動範圍裏。因此，這範圍的體積是一極大值。(如果不是極大，則表示還可以放更多的形象到活動範圍中) 因此，基本假設就是一個熵為極大值的假設。在許多計算中，這極大的特性十分有用。以上的諸法則也可以看作求極大值的結果。我們用定溫法則來說明這一點。

令 $\hat{A}(s)$ 為一大值變數。用它的值，我們可以把形象空間分成區域。每區之 $A(s)$ 值為一定。令

$$\Gamma(A) \equiv \sum_s \delta(A - \hat{A}(s)) \equiv e^{S(A)},\tag{36}$$

這是某區域之容積。用以上用慣了的尖峰積分法，得

$$\begin{aligned}S(A) &= \ln \bar{\Gamma}(A), \\ \bar{\Gamma}(A) &= \sum_s e^{-\alpha(\hat{A}(s) - A)} \\ \alpha &= \frac{\partial S(A)}{\partial A}, \\ A &= \frac{\sum_s \hat{A}(s) e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}} = \langle \hat{A} \rangle.\end{aligned}\tag{37}$$

我們現在問：該選用什麼 $\alpha \hat{A}(s)$ ，才能使 S 為極大而且 $\langle H \rangle = E$? $\langle H \rangle$ 的定義是

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_s H(s) e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}}.\tag{38}$$

這 $\langle H \rangle$ 是能量在該區域的平均值。因為 H 為大值函數， $H(s)$ 之值在區內幾乎所有地方都是 $\langle H \rangle$ 。選擇 $\alpha \hat{A}(s)$ 的意思是選擇每個 s 的 $\alpha \hat{A}(s)$ 值。為了求 S 之極大值，必須解

$$\frac{\partial}{\partial \hat{A}(s)} [S - \beta \langle H \rangle] = 0\tag{39}$$

β 為「外力係數」，(見外力法的解釋，第五章，(5.5) 式上下)。微分的結果是 (稍加整理後)：

$$\alpha(\hat{A}(s) - \langle \hat{A} \rangle) - \beta(H(s) - \langle H \rangle) = 0$$

即 $\alpha \hat{A}(s) = \beta H(s)$ 為最佳選擇。這答案當然就是定溫法則。以上的諸法則也可以用類似步驟得來。

這極大值法則有用的地方，當然不是導出以上諸法則，而是導出近似的計算法則。例如，當 $H(s)$ 太複雜，以致於定溫法則中 Z 的計算太難，我們可以用一較簡單的 $H'(s)$ 取代 $H(s)$ 。 $H'(s)$ 中含有幾個可以調整的參數 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ 。然後用

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} [S - \beta \langle H' \rangle] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (40)$$

來決定各 α_i 之值使 S 為極大，同時限 $\langle H \rangle$ 為一定值。以後，我們常用的「平均力法則」就可用這方法求出。注意，如果令

$$\rho(s) \equiv \frac{e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}}, \quad (41)$$

則 (37) 的 S 可寫作

$$S = - \sum_s \rho(s) \ln \rho(s), \quad (42)$$

這是一種常見的寫法。

請務必注意以上的 $\hat{A}(s)$ 必須是一大值變數，即 N 量級大數，以上的各結果才有意義。所有的法則都是從基本假設得來。除了這假設之外，沒有其他假設，不需要其他觀念。許多人喜歡用 (42) 為起點，然後用 S 極大的條件來定 $\rho(s)$ 。這當然就是此地講的極大值法則。(42) 這個寫法，雖然普遍地被採用，當作最基本式子，但它的特別形式卻稍有神秘感。此地的討論指出，它和定能法則，限能法則，及以上所有法則都一樣。這形式只是一種特別的寫法而已。

以上所有這些計算法則，都是有相同的效果，只是細節不同。它們都是統計活動範圍內形象的數目。這活動範圍的劃定，或用 $\delta(E - H)$ ，或用 $e^{-(H-E)/T}$ ，或用 $\delta(V - \hat{V})$ ，或用 $e^{-(\hat{V}-V)p/T}$ 等等，都沒有關係，結果都一樣。

這些法則的導出，並不需要新觀念的介入，它們只是把基本假設寫成各種形式而已。各種熱位能也只是各種總體坐標的特別組合而已。當然這些組合在熱力學中，有特別的意義，在第 1 節已討論過一些。在下一章，我們用一些例子來說明這些法則的應用。

討論問題七

1. 複習第六章第 1 節的「外力法」。將本章第 1 節的討論和外力法作一比較。
2. 第 2 節的各式計算法則，和各量的數量 (即 S, E, N, V 等為 $O(N)$ ， Γ 為 $O(e^N)$) 分不開的。試證如數量級不對，則各計算法則就互相矛盾，都不管用了。
3. 本章的計算法則，和其他書上的「系集」有相同的計算效果。定溫法則即所謂「正則系集」，定溫開放法則即「大正則系集」。本章的法則是基本假設 $S = \ln \Gamma$ 的後果。讀者如果比較喜歡用系集的想法，當然也可以，只須注意系集的許多觀念 (如無限多個物體) 都是抽象而不可當真，且須牢記時間尺度之不可忽略。

4. 將所有計算法則應用到理想氣體上。
5. 某氣體容器壁上有 N_A 個「吸附位子」，每個位子至多可以抓住一個氣體分子，結合能是 B ，如果氣體的壓力是 p ，溫度是 T ，求被吸住分子的總數。
6. 某彈性金屬線的溫度是 T ，因受拉力 f 而成折線形，如果 f 忽然除去，線的最後平衡溫度將是什麼？(見圖 3)

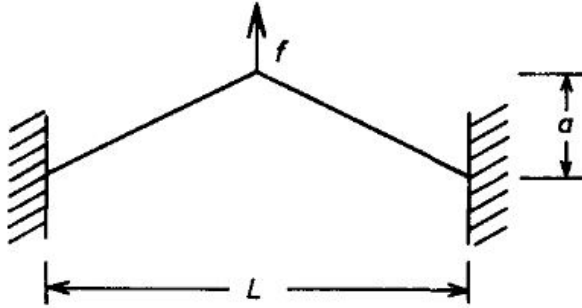


圖 3

7. 用定溫法則解一度空間的易形模型

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}, \quad s_i = \pm 1.$$

8. 一羣粒子，各有半徑 a ，質量 m ，散在水中。水溫為 T ，重力向下。求粒子的高度分佈。答： $\rho(y) = \rho(0)e^{-mgy/T}$ 。
9. 求以下羣體的熵，物態公式，(即壓力、容積、溫度間的關係)和熱容率。
羣體為 N 分子，住在一度空間，不能互相穿過，(所以次序是排定了) 每個分子的大小是 a ，不能壓縮或膨脹，容器的容積 (即容器長度) 為 L 。
那一種法則最方便？
10. 如果上題各分子的相互作用能量是

$$\begin{aligned} U(x_i - x_{i+1}) &= \varepsilon, & |x_i - x_{i+1}| &< a \\ &= 0, & |x_i - x_{i+1}| &> a \end{aligned}$$

並限於左右鄰， x_i 為第 i 個分子的位置，求物態公式，熵和熱容率。

11. N 個帶正電 q 和 N 個帶負電 $-q$ 的電氣離子，限制在二度空間邊長 L 的正方形內運動。交互作用的位能是 $\zeta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = -q_i q_j \ln|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ，其中 $q_i, q_j = \pm q$ 。
試寫出此系統的狀態方程式並證明當 $T < \frac{q^2}{2}$ 時，定溫配分函數 Z 不存在。
這模型將在第十九章再出現。

12. 假設某三度空間的氣體分子為圓餅子，每個餅子的轉動慣量為 I 。

(A) 求熵、能量和溫度的關係。

(B) 求熱容率在 $T \ll \frac{1}{2I}$ 及 $T \gg \frac{1}{2I}$ 時之值。

13. 以上各章的討論，除了統計粒子位子之外，並沒有用到許多量子力學。事實上基本假設已經合用於量子力學，因為它只是統計物體的形象而已，並不須要加入任何新觀念。在計算、分析時，都需要注意各變數的次序，因為量子力學的運動變數是用符號代表。

量子力學的特色，由自轉 $1/2$ 示範是最理想的。一個自轉 $1/2$ 只有兩個「獨立」形象，但也可以有此二者的「組合」形象。組合形象可以代表自轉向量，可指向任一方向。統計形象時，可以用任一方向為準，考慮順此方向或逆此方向的二形象。

讀者應復習有關自轉 $1/2$ 的功課。

14. 令 $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N$ 為 N 個自轉 $1/2$ ，其總能算符為

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{i+1}。$$

(A) 求零點能量，基態的重疊數。(即有多少形態，其能量為零點能量)。

(B) 求能量最低的激動態。

第八章 示範例子

本章的目的是用簡單的例子，說明上一章導出的計算法則，並指出觀測時間長短的重要性。首先我們用定能法則分析一個理想氣體模型。此氣體的分子有兩個內在形態。再用定溫法分析。然後用定溫法分析 H_2 氣體的熱容率，主要是討論 H_2 分子轉動的效果。 H_2 分子的核子自轉可以是 $s = 1$ 或 0 。在普通觀測時間內，若沒有催化劑幫忙， $s = 1$ 的分子不會因碰撞而變成 $s = 0$ 。因此， $s = 1$ 的人口和 $s = 0$ 的人口各別都是不變量，不受溫度改變的影響。如果有催化劑幫忙，使 s 作快速改變，則 $s = 1$ 和 $s = 0$ 的人口會依溫度而異，熱容率也就和人口各別不變的情形大不相同了。最後用一個一度空間的模型作為定溫定壓法的示範，並說明拉力下的物體不能永久不斷。

1. 時間尺度和活動範圍

假想某分子，有兩個內在形態，一為分子的「基態」或「零態」，能量為 0 ，一為「激動態」，其能量為 ε ，現在討論此種分子組成的氣體。

第一步是要決定這氣體的形象空間和活動範圍。各分子除了跑來跑去，互相碰撞之外，它們的內在形態也可能會由於碰撞而改變。令 n_i 為分子 i 的內形坐標。分子在基態，則 $n_i = 0$ ，否則 $n_i = 1$ 。現在有兩種可能性：

① 內在形態的改變很快，幾乎每撞必改，或觀測時間很長，即觀測時間比改變週期要長得多。（此地「週期」並不表示規則性的改變，只是指各 n_i 不停的變動，任一個 n_i 反覆一次的大致時間。）

② 內在形態改變很慢，在觀測時間內幾乎不變，每個 n_i 都不變，即碰撞不易引起改變，而觀測時間不長。

在第 ② 種情形下，這氣體可以說是兩種分子的混合氣體，一種是基態分子，一種是激動分子，二者各自為政。我們等下再談。

在第 ① 種情形，我們必須考慮內在形態之改變，除了位置和動量之外，還要考慮各 n_i 的改變。

全能函數是

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i^2}{2m} + \varepsilon n_i \right) \quad (1)$$

活動範圍可定為 $E = H$ ，並且各分子位置須在容器內。這和第五章的 (5.16)(5.17) 相同，只是 H 複雜一些。現在活動範圍定了，最主要的一步已完成。

下一步是把熵和其他性質算出來，可以用上節講的任一法則。我們先用定能法則。令

$$\Gamma_0(E_0) = e^{S_0(E_0)} \quad (2)$$

為 $n_1 = n_2 = \cdots = n_N = 0$ 情形下的活動範圍容積。(即 (5.18) 給的 $\Gamma(E_0)$)。現在，除了對各動量、位置積分外，還必須對 $n_1, \cdots, n_N$ 求和：

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N \delta(E - H) \\ &= \sum_{n_1=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \Gamma_0(E - \varepsilon N_1), \end{aligned} \quad (3)$$

$$N_1 = n_1 + n_2 + \cdots + n_N,$$

N_1 是激動分子總數。上式可寫做

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \Gamma_0(E - \varepsilon N_1) \\ &\equiv \int dN_1 e^{S(E, N_1)}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$S(E, N_1) \equiv S_0(E - \varepsilon N_1) + N_1 \ln \frac{N}{N_1} + (N - N_1) \ln \frac{N}{N - N_1}. \quad (5)$$

(4) 的組合數指出，把 N 個分子分成 N_1 ， $N - N_1$ 兩部份，有多少種分法。這也就是

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \delta(n_1 + n_2 + \cdots + n_N - N_1) \\ = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \end{aligned} \quad (6)$$

以上的 N_1 是看作大數。(5) 是用大數定律 (見 (5.38)) 簡化 (4) 後的結果。

(4) 的積分，又可以用第三章的尖峯積分法，先求 S 之極大值：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_E = 0,$$

即

$$-\varepsilon \left(\frac{\partial S}{\partial E_0} \right) + \ln \frac{N - N_1}{N_1} = 0. \quad (7)$$

式中 $E_0 \equiv E - \varepsilon N_1$ 是衆分子的總動能。(7) 的解是

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{e^{\varepsilon/T} + 1}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{\partial S_0}{\partial E_0} = \frac{\partial S}{\partial E}, \\ \Gamma(E) &\approx e^{S(E, \bar{N}_1)} \int dN' e^{-N'^2/2K}, \\ N' &\equiv N_1 - \bar{N}_1, \\ \frac{1}{K} &\equiv \frac{2\varepsilon^2}{3NT^2} + \frac{N}{N_1(N - N_1)}.\end{aligned}$$

因此，得出物體之熵是

$$\begin{aligned}S &= S(E, \bar{N}_1) \\ &= S_0(E_0) + \frac{N\varepsilon/T}{e^{\varepsilon/T} + 1} + N \ln(1 + e^{-\varepsilon/T}).\end{aligned}\quad (9)$$

S_0 是分子移動部份的熵，其餘是內在形態變動之熵。各種平衡性質，現在可用微分得出。例如，熱容率是

$$\begin{aligned}C_V &= T \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= C_{V0} + \frac{N(\varepsilon/T)^2 e^{-\varepsilon/T}}{(1 + e^{-\varepsilon/T})^2}.\end{aligned}\quad (10)$$

見圖 1，圖中的曲線，在 $T = \varepsilon/2$ 附近隆起。 $C_{V0} = 3/2 N$ 是動能引起的熱容率。

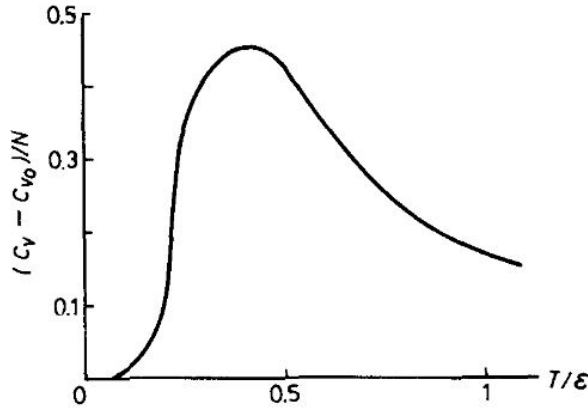


圖 1

這是第 ① 種情形，即分子內在形態改變得很快。在第 ② 種情形下，各 n_i 不變。 N_1 因此不變。這氣體是兩不同分子的混合體，成分不變，故其熱容率為 $C_{V0} = 3/2 N$ ，沒有 (10) 中的後一項，即沒有圖 1 中的隆起。

從大尺度觀點看，分子內形態的快速改變，促使 N_1 成為 $N_1(T)$ 。在 $N_1 = \bar{N}_1(T)$ 時，熵為極大值。這種快速改變，拓寬了活動範圍。

以上的熱容率結果也可以用 $C_V = \partial E / \partial T$ 來分析。總能量是

$$E = \frac{3}{2} NT + \varepsilon N_1. \quad (11)$$

如果 N_1 為變數，即第 ① 種情形，則 $N_1 = \bar{N}_1(T)$ ，

$$C_V = \frac{3}{2}N + \varepsilon \frac{\partial \bar{N}_1}{\partial T}, \quad (12)$$

即得 (10)，($\bar{N}_1$ 見 (8))。如果 N_1 為不變量，即第 ② 種情形，則

$$C_V = \frac{3}{2}N。$$

也就是說，如果分子內形象不斷改變，則基本假設決定 N_1 。如果 N_1 不變，則基本假設當然對 N_1 值沒有話好講。圖 1 曲線隆起部份是由 $\partial \bar{N}/\partial T$ 而來。

現在我們把這問題用定溫法則做。要計算的是

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z, \\ Z &= \sum_s e^{-H/T} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N \sum_{n_1=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 e^{-H/T} \end{aligned} \quad (13)$$

因為 H 的每一項只含有一個變數，因此，各積分及計和都可以分別做。得

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int d^3 \mathbf{p} e^{-p^2/2mT} \right]^N \left[\sum_{n=0}^1 e^{-\varepsilon/T} \right]^N, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} F &= N(f_0 + f_1), \\ f_0 &= -T \left(\ln \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln \frac{1}{\lambda} \right), \\ \lambda &\equiv h/\sqrt{2\pi mT}, \\ f_1 &= -T \ln(1 + e^{-\varepsilon/T}). \end{aligned} \quad (15)$$

用微分可得熵及其他量，讀者自己試。以上結果是指第 ① 種情形，即各 n_i 在觀測時間內改變了很多次。第 ② 種情形是各 n_i 不變，則氣體有 N_1 個激勵分子， $N - N_1$ 個基態分子， N_1 為不變量，(13) 的對 $n_1, n_2, \dots, n_N$ 求和可略去， $N!$ 要改成 $N_1!(N - N_1)!$ 。

如此求得的熱位能是

$$F = N f_0 - T \left[N_1 \ln \frac{N}{N_1} + (N - N_1) \ln \frac{N}{N - N_1} \right] + \varepsilon N_1. \quad (16)$$

f_0 見 (15)，右第二項為「混合熵」所致（見 (2.40)）。從 (16) 求得的熱容率，就只是 $3/2 N$ 而已。注意，在一定溫度下，改變 N_1 使 F 為極小，則得 (13) 的結果。也就是說， n_i 的變化，使 F 成極小值。

顯然定溫法則比定能法則要簡便許多。讀者須記住，在原則上，結果上，它和定能法則是一樣的。在分析過程中，它以溫度為能量尺度，這比總能量 E 容易捉摸。

2. 氫分子氣體

現在來看自然界中最簡單的分子，即由二原子組成者。我們先複習一下量子力學的分析結果。

分子的整體和內部運動可分成幾部份：

A, 電子運動

電子輕、核子重，對電子而言，核子大致不動。電子的基態和第一個激發態有很大的能量差別 ($\sim 5\text{eV} \sim 5 \times 10^4^\circ\text{K}$)，只要溫度不太高，電子形態可以說只有基態而已。

B, 核子振動

核子各帶正電而互斥，但被電子拉住、包住。振動能量為

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega, \quad (17)$$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ，振動頻率 ω 之值約為 6000°K 左右。

C, 整體轉動

因為振動幅度小，分子可視為有一定的大小的物體，質量集中在兩核子上。令轉動量為 J ，則能量為

$$\frac{1}{2I} J(J+1), \quad (18)$$

$J = 0, 1, 2, 3, \dots$ ， $1/(2I)$ 之值約為 80°K 。

D, 核子自轉

H_2 的兩核子各有自轉 $1/2$ ，交互作用甚小。

E, 電子自轉

H_2 的兩個電子自轉在基態互相抵消，不必考慮。

F, 整體移動

動能 $p^2/2m$ 。

不只是 H_2 ，一般雙原子的分子的振動能量都較轉動能量為高 (見表 1)。

表 1 振動轉動能量比較 (單位 $^\circ\text{K}$)

	H_2	N_2	O_2	NO	HCl
$\hbar\omega/k$	6100	3340	2230	2690	4140
$\hbar/2Ik$	85.4	2.9	2.1	2.4	15.2

因此，在一大段溫度中，振動狀態在基態 ($n = 0$) 而轉動常被激發。以下的討論，將振動略去，分子的整體移動，在討論理想氣體時講夠了，所以也略去。只剩下轉動及核子自轉。能量為

$$H = \frac{1}{2I} J(J+1), \quad (19)$$

核子自轉的能量太小，不計。現在來計算熱位能，照定溫法則

$$\begin{aligned}
 F &= N(f_1 + f_2), \\
 f_1 &= -T \ln \sum_J (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha}, \\
 f_2 &= -T \ln 4, \\
 \alpha &\equiv \frac{1}{2IT}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

f_1 為轉動熱位能， f_2 為核自轉熱位能，核子自轉共有四態，每核子兩態。這樣的結果，只合用於 HD 分子 (D 指重氫核子)，而不合用於 H_2 分子。 H_2 的兩核子為相同粒子。不合羣，對換則波函數必須變號。波函數是轉動部份及自轉部份之積：

$$\varphi \propto Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}) \chi_{sm}, \tag{21}$$

$\hat{\mathbf{R}}$ 為核子之相對位置之方向。 $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ 。 s 為核子總自轉， $s=1$ 有三態

$$\begin{aligned}
 m=1, & \quad 0, & \quad -1, \\
 \chi_{1m} = |\uparrow\uparrow\rangle, & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), & \quad |\downarrow\downarrow\rangle.
 \end{aligned} \tag{22}$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \tag{23}$$

箭頭指核子自轉方向，核子互換，則 $\hat{\mathbf{R}}$ 換成 $-\hat{\mathbf{R}}$ ， χ_{1m} 不變， χ_{00} 變號，而

$$Y_{JM}(-\hat{\mathbf{R}}) = (-1)^J Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}). \tag{24}$$

所以為了要使 φ 變號， $s=1$ 只能配單數 J ， $s=0$ 只能配雙數 J 。這是量子力學的規矩。因此，雖然核子自轉和分子轉動間並無交互作用能量， J 和 s 卻非獨立， f_1 和 f_2 不能分開統計，只能合起來統計：

$$\begin{aligned}
 f_1 + f_2 &= \ln z, \\
 z &= 3 \sum_{\text{單} J} (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha} \\
 &\quad + \sum_{\text{雙} J} (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha}.
 \end{aligned} \tag{25}$$

從這個結果可以計算熵和熱容率

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\partial S}{\partial T}, \\
 \frac{C_V}{N} &= T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln z).
 \end{aligned} \tag{26}$$

圖 2 的曲線是 (26) 計算結果，圖中的一串點是實驗結果，顯然和理論不符，原因何在？

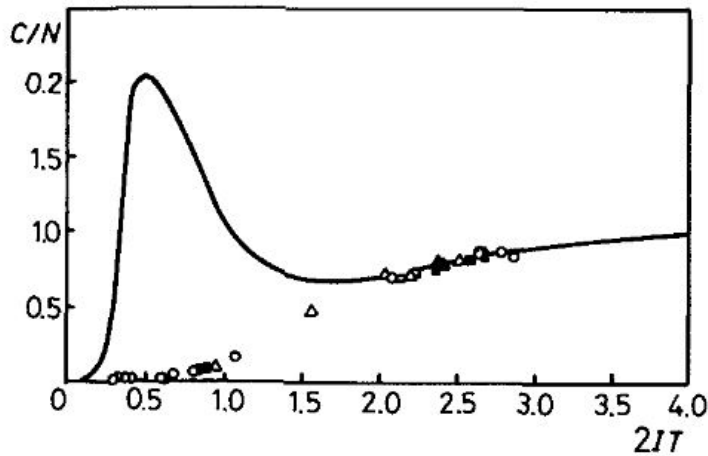


图 2. H_2 的轉動熱容率。實線由 (25)(26) 計算，點為實驗結果。計算與實驗在低溫不吻合。

原因很簡單， H_2 的情形和上節講的第 ② 種情形相似，但 (25) 只合用於第 ① 種情形，也就是說， H_2 的核子自轉，在一般觀測時間內是不變的，但 (25) 背後的假設是不斷地改變。一個 H_2 核子自轉和其他 H_2 核子自轉作用太弱，和電子作用也太弱。且電子自轉抵消了，不易和核子自轉作用。核子被電子包著，分子碰撞時，核子自轉不會感覺到。因此，實驗測定的結果是短時間的結果。(25) 不能用，(除非加入有效的催化劑，使核子自轉經過催化作用而快速改變)。

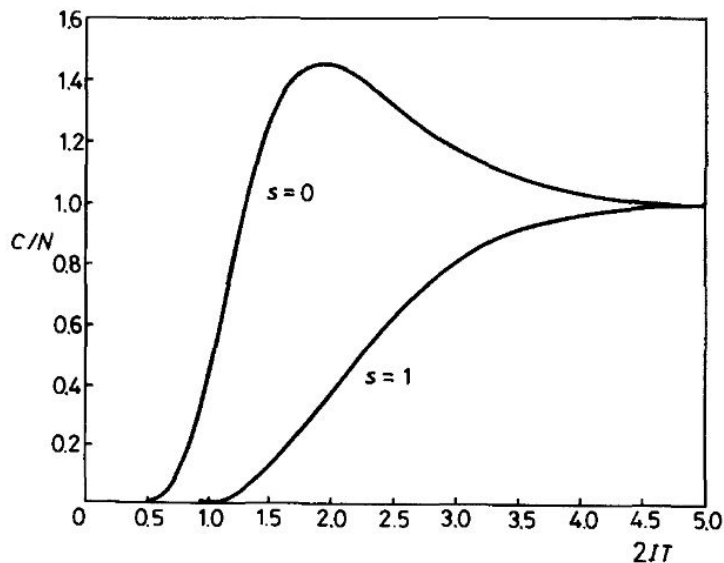


圖 3. H_2 核子自轉為 $s=0$ 及 $s=1$ 分別的熱容率曲線

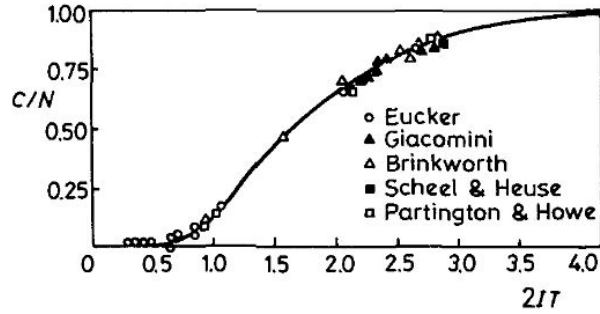


圖 4. H_2 轉動熱容率，由 (26)(27) 計算，與實驗結果符合。以上三圖見 Wannier(1966)P.219, 220, 221

正確的計算，必須把 $s = 1$ 的分子數 N_1 和 $s = 0$ 的分子數 N_0 看作不變量。活動範圍是要依照不變量定義，這樣求出來的熱容率是

$$C_V = N_0 \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} + N_1 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T}, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(T) &= -\frac{1}{2I} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{\text{雙}J} (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha}, \\ \varepsilon_1(T) &= -\frac{1}{2I} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{\text{單}J} (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha}. \end{aligned} \quad (28)$$

ε_0 和 ε_1 各為 $s = 0$ 及 $s = 1$ 的每分子能量， $\partial \varepsilon_0 / \partial T$ 及 $\partial \varepsilon_1 / \partial T$ 的計算結果見圖 3. 圖 4 的曲線是 (27) 的結果，假設 $N_0/N = 1/4$ ， $N_1/N = 3/4$ ，和實驗相符。

注意，圖 2 曲線的隆起和圖 1 的相似，如果核子自轉不斷地改變，則 N_0 ， N_1 之值都要由溫度決定。

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} [\bar{N}_0(T) \varepsilon_0(T) + \bar{N}_1(T) \varepsilon_1(T)] \quad (29)$$

這就和 (26) 一樣。 $\bar{N}_0$ 和 $\bar{N}_1 = N - \bar{N}_0$ 隨 T 而變，導致圖 2 曲線的隆起。注意，在 T 很小時 ($T \ll 1/2I$)， $\bar{N}_1(T)$ 很小，因為 $J(J+1)$ 至少是 2:

$$\frac{\bar{N}_1(T)}{N} \approx e^{-2\alpha} = e^{-1/IT}$$

我們可以估計圖 2 曲線的低溫部分:

$$\frac{1}{I} \frac{\partial \bar{N}_1(T)}{\partial T} \propto \frac{e^{-1/IT}}{I^2 T^2}. \quad (30)$$

$\partial \bar{N}_1 / \partial T$ 是一隆起曲線，極大值在 $T = 1/2I$ ，和 (10) 相似，當然上一節例子的目的，就是要使讀者對本節的內容先有個準備。

3. 一度空間模型

以上的各例子，是各種理想氣體。分子間的作用的效果，除了使各變數不斷地改變之外，其他效果，一概被略去。在統計計算中，交互作用能未被計入，稀疏的氣體和理想氣體是相當近。但一般的物體，交互作用有許多重要的效果。一旦要把交互作用計入，數學上的問題就變得十分困難？因此，可以解的簡單的模型，就十分可貴。雖然它是過分簡略，但常可以用來大致闡明一些交互作用的效果，各種一度空間的模型最簡單，將被反覆討論。

現在看一羣分子，限在一直線上。分子位置為 x_i ， $i = 0, 1, 2 \cdots N$ ，且 $x_0 < x_1 < x_2 < \cdots < x_N$ 。我們把 x_0 固定在 $x_0 = 0$ 。此物的「容積」或「長度」是 x_N 。假設總能函數為

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(x_i - x_{i-1}) \right]。 \quad (31)$$

也就是說，相鄰的分子交互作用是近距相斥，遠則相吸引，如圖 5 所示。現在用定溫法則分析，計算熱位能 G ：

$$G = -T \ln \bar{Z},$$

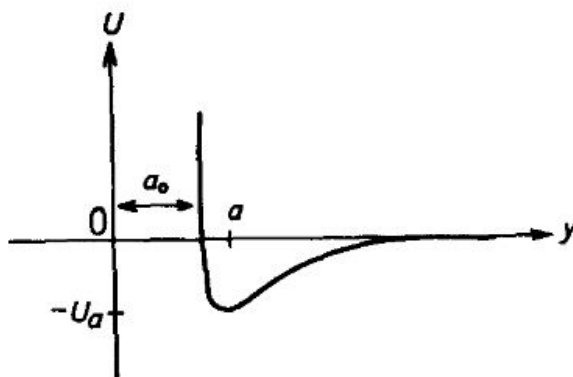


圖 5

$$\begin{aligned} \bar{Z} = e^{-F_0/T} \int_0^\infty dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \\ \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^N U(x_i - x_{i-1}) + p x_N \right] \right\}, \end{aligned} \quad (32)$$

$$e^{-F_0/T} \equiv \frac{1}{h^N} \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N \exp \left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mT} \right\}, \quad (33)$$

$$F_0 = -\frac{1}{2} N T \ln \left(\frac{2\pi m T}{h} \right)。$$

此地的 x_N 即 (7.30) 中的 $\hat{V}(s)$ 。

現在把積分變數改為

$$\begin{aligned} y_1 &= x_1, \\ y_2 &= x_2 - x_1, \\ y_3 &= x_3 - x_2, \\ &\dots\dots\dots, \\ y_N &= x_N - x_{N-1}. \end{aligned} \quad (34)$$

這些是相鄰分子間的距離， x_N 是它們的和： $x_N = y_1 + y_2 + \dots + y_N$ ， $\bar{Z}$ 的積分變得非常簡單：

$$\bar{Z} = \zeta^N e^{-F_0/T}, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \zeta &= \int_0^\infty dy e^{-[U(y)+py]/T}, \\ G &= -\frac{1}{2}NT \ln \left(\frac{2\pi mT}{h} \right) - NT \ln \zeta. \end{aligned} \quad (36)$$

ζ 是 p 和 T 的函數，如果溫度高，即

$$\frac{U_a}{T} \ll 1, \quad (37)$$

則

$$\begin{aligned} \zeta &\approx \int_{a_0}^\infty dy e^{-py/T} = \frac{T}{p} e^{-pa_0/T}, \\ G &\approx -\frac{1}{2}NT \ln \left(\frac{2\pi mT}{h} \right) - NT \ln \left(\frac{T}{p} \right) + pa_0N. \end{aligned} \quad (38)$$

容積可以用微分求出

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{NT}{p} + Na_0,$$

即

$$p(V - a_0N) = NT. \quad (39)$$

因此，在高溫時這羣體一如理想氣體，只是其「有效容積」為 $V - a_0N$ 。 a_0 是兩分子間最短的距離。

求熵也容易：

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ &= N \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi mT}{h} \right) + \frac{3}{2} \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

現在看看低溫的情形，即

$$\frac{U_a}{T} \gg 1,$$

則 ζ 的主要來源是 $U(y) + py$ 的極小值附近。假設 p 不是太大，極小值在 a 附近，將 $U(y)$ 展開，留到三次項，得

$$U(y) \approx U_a + \frac{1}{2}\alpha(y-a)^2 - \frac{1}{6}\alpha'(y-a)^3. \quad (41)$$

這是 $U(y)$ 在 $y = a$ 附近的近似值， $U(y) + py$ 的極小值在 $\partial U/\partial y = -p$ 處，即在

$$\bar{y} \approx a - \frac{p}{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\alpha'}{\alpha} \left(\frac{p}{\alpha} \right)^2. \quad (42)$$

因此

$$\zeta \approx e^{-[U(\bar{y})+p\bar{y}]/T} \left[\frac{2\pi T}{U''(\bar{y})} \right]^{1/2}, \quad (43)$$

$$U''(\bar{y}) \approx \alpha + \frac{\alpha'}{\alpha} p.$$

把這結果代入 (36)，稍加整理，得

$$G = \frac{1}{2} NT \ln \left(\frac{h}{2\pi m T} \right) - \frac{1}{2} NT \ln \left(\frac{2\pi T}{\alpha} \right) + NT \frac{\alpha' p}{2\alpha^2} \\ + N \left[U_a + pa - \frac{p^2}{2\alpha} - \frac{1}{6} \alpha' \left(\frac{p}{\alpha} \right)^3 \right], \quad (44)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = N \left[a - \frac{p}{\alpha} - \frac{\alpha'}{2\alpha} \left(\frac{p}{\alpha} \right)^2 + \frac{T\alpha'}{2\alpha^2} \right]. \quad (45)$$

這些是低溫的結果。因為 $y \approx a$ 的意思是相鄰分子距離約是 a ，所以這些結果描寫晶體的特性。(38)、(39) 的高溫結果是描寫氣體的特性。

如果 (41) 的 $U(y)$ 展開只留到第二次項，則成了簡諧運動的位能。第六章講晶體振動時即是用這種近似位能，從 (45) 可見，如果用簡諧位能，即略去 α' ，則 V 和溫度的關係就失去了。固體隨溫度的膨漲，是由非簡諧作用而來。

這模型雖然能顯露一些晶體和氣體的特性，但它並沒有「變態」的特性。當溫度由高而低，它不會忽然在某溫度自氣態變成固態或液態。因為 (35) 是 p 的連續，可微分函數，所以 p - V 等溫曲線，沒有忽然改變斜率的地方。一般說來，在一度空間，短程交互作用 (即每分子只和鄰近的幾個分子作用) 的羣體不會有變態性質。這是以後的題目。

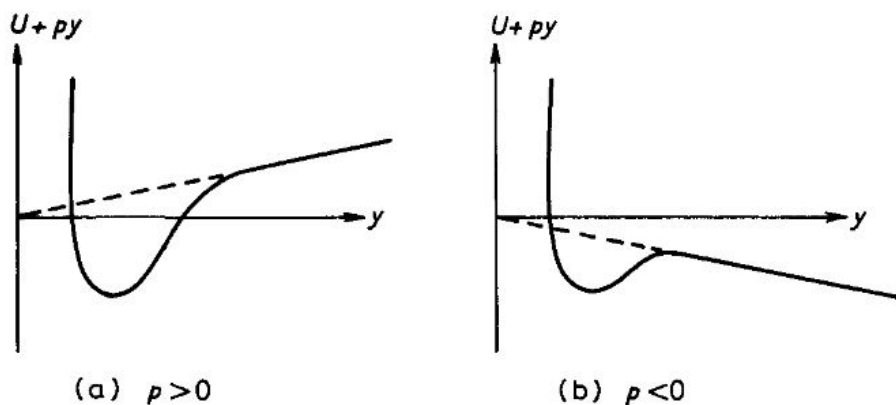


圖 6

還有個非常重要的結果: 如果

$$p \leq 0, \quad (46)$$

即無壓力, 或有拉力, 則 (35) 的積分就出了毛病。這是因為 $U(y)$ 在 y 很大時必須消失, (即作用力為短程) 積分全靠 $e^{-yp/T}$ 來收斂。所以這種情形下, 無論這短程作用是多強, 這結論都逃不掉。 $p > 0$ 的情形很簡單。圖 6(a) 告訴我們 y 該留在曲線的最低處左右。 $p < 0$ 的情形是一個山谷, 但翻過一座屏障, 即是無止境的下坡。(當然, 如果拉力很強, 這山谷也沒有了。) 這結果可以作以下解釋: 如果每個 y , 都在谷底附近, 則這些分子是連成一鏈。如果有一個以上的 y , 跳出谷外, 則鏈子就斷了, 拉力也失。這例子結論合用於任何物體, 即在拉力下, 任何東西終被拉斷。(見圖 6(b))。

當然, 這拉力的問題, 是一個時間的問題, 在短時間內, 拉力下的固體是處於平衡狀態。只是我們在選擇活動範圍作計算時, 必須略去拉斷了情形的形象。怎樣略去? 這問題卻還沒有完美的答案。不過在許多情形下, 並不難處理。例如 (44) 和 (45) 是由展開得來。即使 $p < 0$, 這結果仍可用, 只要我們假裝 (35) 的積分沒有問題。

討論問題八

1. N 個原子整齊的排列形成一個完美的晶體, 若將 n 個其中的原子從晶格位置移到原子之間的空隙處, 這就形成 n 個缺陷的不完美晶體。原子之間空隙數目 N' 與原子數 N 是等量級的, 若 ω 為將原子從晶格移到空隙所需的能量, 試證

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-\omega/T}. \quad (47)$$

2. 上題可用細節平衡解。某原子吸收一能量為 ω 的音子, 就跑到空隙裏去, 留下一空位子。由此反應, 可得上題結果。

3. 求以上缺陷引起的熵和熱容率。
4. 以上晶體從高溫 T 驟冷至低溫 T' 。在 T' ，原子已不能從晶格位置轉到空隙處。以上結果仍可用嗎？
5. 如果將一分子從某晶體中踢出所需能量為 ε 。求該晶體的蒸氣壓。假定蒸氣為一單原子理想氣體，壓力很低，並利用第六章有關晶體振動的結果。
6. 雙原子分子的振動幅度很大時，為「非簡諧振動」。位能曲線如圖所示。振動能階可以用下式作近似，

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega - a \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (48)$$

a 為代表非簡諧性程度的參數。(見圖 7)

計算由於非簡諧性對比熱的影響至 a 的第一次。

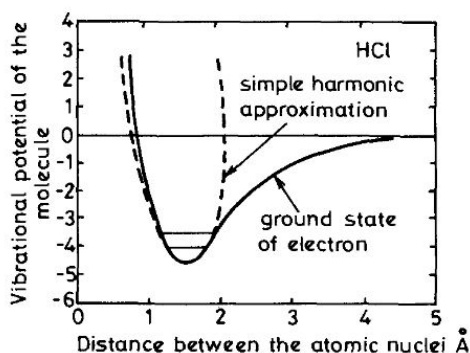


圖 7

7. 試證; 如略去量子效應，則帶電粒子的熱位能不受磁場影響。

提示: 總能函數為

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[p_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (49)$$

8. 某些分子具有兩相近的電子運動能階 (如氧、一氧化氮)，其能階差距遠小於 T 值，足以使較高的能階具有不少的人口，而影響熱力學的性质。

(A) 證明電子運動熱容率為

$$C = w N e^{\varepsilon/T} \left[\frac{\varepsilon/T}{e^{\varepsilon/T} + w} \right]^2, \quad (50)$$

式中已假設低能階自身能值為零。且有 w_0 個位子，高能階能值為 ε ，有 w_1 個位子， $w = w_0/w_1$ 。

(B) 試分析 C 在高溫和低溫極限下的近似，並證明 C 的極大值是在

$$\frac{\varepsilon}{RT} = \ln w + \ln \left(\frac{\varepsilon/T + 2}{\varepsilon/T - 2} \right). \quad (51)$$

(C) 當分子具有三個等距的能階，且 $w_i = 1$ ，其熱容率的形式為何？

(D) 取 ε/T 值在 1.0~4.0 之間，計算雙能階分子 ($w_0 = 1$, $w_1 = 3$) 的熱容率極大值，與 (C) 中結果比較。

(E) 一氧化氮有兩個二重能階，能距異常的小， $\varepsilon = 174^\circ\text{K}$ 。氧分子兩能階差 = 11300°K ，在高溫下 $w_0 = 3$, $w_1 = 2$ 。估計此兩分子熱容率極大值時，溫度和熱容率各為多少？

9. 一方盒高 h ，底面積 A 。內有分子 N 個，成一氣體，溫度為 T ，重力向下。每分子質量為 m 。

(A) 求頂和底面的氣壓。

(B) 求四壁的氣壓。

10. 一個圓柱形的容器，半徑 R ，長 L ，繞軸旋轉，角速度為 ω 。容器內有氣體，溫度為 T ，每分子質量為 m 。求內壁壓力。

注意：在隨器轉動的坐標系內，此氣體是在平衡態，有固定的邊界。讀者必須先求出在此坐標系內的總能函數。

11. 如果考慮量子力學，上題的解又是如何？

12. 某一度空間物體有 N 分子，總能為

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(x_i - x_{i-1}) \quad (52)$$

$$x_0 < x_1 < x_2 < \cdots < x_N.$$

$$U(y) = \frac{1}{2}m\omega^2(y-a)^2, \quad y > 0.$$

$x_0 = 0$ 。壓力 p 加在第 N 個分子上。

(A) 求此物的熵、熱容率和溫度 T 的關係。

(B) 求 $\langle x_N \rangle$ 。

以上計算可以假設 $m\omega^2 a^2 \gg T$ ，即略去

$$\alpha \equiv e^{-m\omega^2 a^2/2T} \quad (53)$$

(C) 求此物之熱膨脹係數 (即長度和溫度的關係)。 α 不可完全略去，但可略去高次項。

13. 某物的總能量為

$$H = - \sum_{i=1}^N h n_i s_i,$$

$n_i = 0$ 或 1 , $s_i = -1$ 或 1 。

n_i 可以想作在位子 i 的粒子數。這些粒子可以跑來跑去。如果粒子不在, 則 h 不發生作用。粒子之總數為 N' 。

(A) 求熵及熱容率。

求出之後, 檢查一下, 看 $\varepsilon N'$ 很小時, 或 $N' \approx N$ 時答案是否合理。

(B) 如果粒子不能跑來跑去, 但分佈散亂, 求熵及熱容率。

第九章 楊、李定理

從以上幾章的分析和示範例子可見，用基本假設來解釋熱力學，是非常的理想。第七章所列的計算法則，和熱力學的觀點完全吻合，也就是說，在一定的環境之下，平衡性質一定。由於物體為巨觀，即分子數 N 為大數，第七章的分析指出，用不同的統計份量做計算，可以得到一樣的結果。但是，我們的分析，不夠嚴謹。分析過程中並未考慮各式子的數學意義。各示範例子，都是過分簡化，可以立即解出的模型。雖然這些例子使我們對這些計算法則和基本假設有了大致的認識和信心，但並不足以指出一般情形下可能遭遇的困難。在這一章，我們用比較嚴謹的數學步驟來討論。如果分子人口 N 是有限，則各式熱位能的計算是沒有問題的。雖然我們需要的 N 非無限，但卻是要 10^{20} 之類的大數，因此， $N \rightarrow \infty$ 的極限問題，就成了用基本假設解釋熱力學的重要問題，即一般所謂「巨觀極限」問題。用嚴謹的數學分析來討論此類極限問題，已成為統計力學的一部門。這一部門的創始工作，可以說是三十年前的楊、李定理*。楊、李的定理是為分析變態而作。此後的嚴謹數學分析也大多針對變態問題。原因是變態問題模型太不容易解，馬虎一點的分析靠不住。但楊李定理的應用，卻是十分的普遍。在這一章我們討論楊、李定理之一，即熱位能 Ω/V 在 $V \rightarrow \infty$ 極限之存在。本章目的不是討論變態，(變態在以後諸章討論)，而是指出這極限存在的原因，指出巨觀極限和分子作用能，及統計步驟的關係。從定理的證明，可以看到平衡中巨觀物體的最重要特性，即它可以分成許多部分，每一部分都是在平衡狀態中。此地所強調的倒不是嚴密的證明方法，而是對基本假設的更深一層的認識，並提醒讀者數學步驟的嚴密，並不能保證結果有正確的物理意義，小心為要。

*Yang and Lee(1952)，黃氏書中附錄之一亦有相當詳細的介紹（Huang(1963)，p.458）。

1. 巨觀極限（即「熱力學極限」）

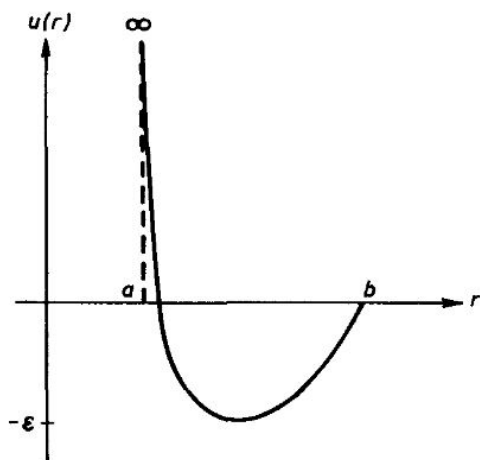


圖 1

先訂好一個模型。令物體的容積為 V 。分子間的交互作用能如圖 1。 $u(r)$ 的必要性質是

$$\begin{aligned} \text{(甲)} \quad & u(r) = 0, \quad \text{如果 } r > b, \\ \text{(乙)} \quad & u(r) = \infty, \quad \text{如果 } r < a, \\ \text{(丙)} \quad & u(r) > -\varepsilon. \end{aligned} \tag{1}$$

也就是說，分子間的距離不得小於 a ，因此容積 V 中可容納的人口為有限：

$$N < N_m = V \left/ \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right) \right. . \tag{2}$$

吸引力為有限，即 ε 為有限。相距太遠無作用，即 b 為有限，只要 (1) 適合， $u(r)$ 改成別的樣子無所謂。

現在我們用定溫開放法則來分析，熱位能 Ω 的定義是

$$\xi \equiv e^{-\Omega/T} = \sum_s e^{-(H(s) - \mu N(s))/T}, \tag{3}$$

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\Omega}{V}, \\ H &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U, \\ U &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u(r_i - r_j), \\ \sum_s &\equiv \sum_{N=0}^{N_m} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N. \end{aligned} \tag{4}$$

先把各個 p_i 積分做了, 得

$$\xi(z, V) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z_N(z, V), \quad (5)$$

$$Z_N(z, V) \equiv \frac{1}{N!} \int_V d^3N \mathbf{r} e^{-U/T}, \quad (6)$$

$$z \equiv \frac{e^{\mu/T}}{h^3} \int d^3p e^{-p^2/2mT} = \frac{e^{\mu/T}}{h^3} (2\pi mT)^{3/2}, \quad (7)$$

$$d^3N \mathbf{r} \equiv d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N.$$

ξ , Ω , Z 都是 T , V 和 z 的函數。楊李的第一定理是:

只要 (1) 成立, $z > 0$, 則

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left(-\frac{\Omega}{TV} \right) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \xi(z, V) \quad (8)$$

極限存在, 和容器的形狀無關, 而且是一個 z 的連續、漸增的函數。以上假設物體的表面積小於 $V^{2/3}$ 乘以一定的常數, 即表面沒有作過份的曲摺。

極限 (8) 存在的意思是: V 只要夠大, Ω/V 就不隨 V 變, 如果把 V 分成 n 部分, 只要每部份都很大, 則每一部份分開計算的 Ω/V 也一樣。證明的步驟也是從這觀點開始。

我們把物體分成 n 部分, 並把各部分交接處劃定一厚度為 b 的「分界區」(見圖 2)。令分界區的總體積為 V' 。除去分界區, 剩下的體積是 nV_0 。如果我們限定分界區內不許有分子, 則 ξ 變成

$$[\xi(z, V_0)]^n, \quad (9)$$

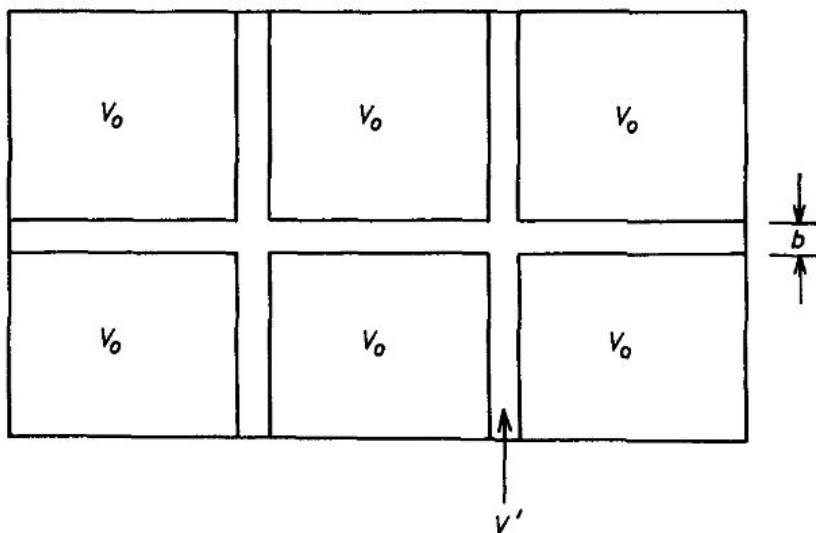


圖 2

因為分子間作用有效距離為 b ，不能超越分界區而相互作用。所以每個區域的積分可以分開做，故得 (9)。

從 (6) 可見，如果把積分範圍縮小，則結果減少，因為積分函數是正的。因此，如果把分界區切掉，則 Z_N 只能減少， ξ 也只能減少，即

$$[\xi(z, V_0)]^n \leq \xi(z, V). \quad (10)$$

所以，把物體切成 n 塊，並丟掉一層分界區，就把 ξ 弄小了一些。

下一步是把分界區放回去，並簡化其中作用而得 ξ 之上限。我們把 (6) 改寫成

$$Z_N(z, V) = \sum_{N'=0}^N \frac{1}{N'!(N-N')!} \int_{V'} d^3 N' \mathbf{r} \int_{V-V'} d^3 (N-N') \mathbf{r} e^{-U/T} \quad (11)$$

也就是把 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N'}$ 限制在分界區，其他的在 n 個 V_0 區內。每個粒子至多和 $(b/a)^3$ 個其他粒子作用，(條件 (1)—(甲)，(乙))。每一對粒子間之作用能不低過 $-\varepsilon$ ，(條件 (1)—(丙))。如果作用能 U 中和分界區有關的各項，被 $-\varepsilon(b/a)^3 N'$ 取代，則值變小，即

$$U \geq \sum_{k,j=N'+1}^N u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j) - \varepsilon N' (b/a)^3. \quad (12)$$

右第一項合計即是除去分界區的作用能。將 (12) 代入 (11)，積分，得

$$z^N Z_N(z, V) \leq \sum_{N'=0}^N \frac{z^N e^{\varepsilon(b/a)^3 \frac{N'}{T}} (V')^{N'}}{N'!} Z_{N-N'}^0. \quad (13)$$

$Z_{N-N'}^0$ 是把分界區切去後 $N - N'$ 個分子的統計分量。把 (13) 代入 (5)，得

$$\xi(z, V) \leq \sum_{N'=0}^{\infty} \frac{z^{N'} e^{\varepsilon(b/a)^3 N'/T} (V')^{N'}}{N'!} \sum_{N''=0}^N z^{N''} Z_{N''}^0. \quad (14)$$

以上我們把 $N - N'$ 寫成 N'' ，並除去 $N' < N$ 的約束。現在最後的一個合計即是 $(\xi(z, V_0))^n$ ，第一個合計可以立刻得出，(14) 成了

$$[\xi(z, V_0)]^n \leq \xi(z, V) \leq e^{\sigma V'} [\xi(z, V_0)]^n, \quad (15)$$

$$\sigma \equiv z e^{(\varepsilon/T)(b/a)^3}.$$

左邊的下限是把 (10) 一併寫入。

V' 是分界區的體積，約是分界面積乘以厚度 b ，即

$$V' = c V_0^{2/3}. \quad (16)$$

c 為一常數。令

$$\phi(z, V_0) \equiv \frac{1}{(V/n)} \ln \xi(z, V_0) \quad (17)$$

則從 (15) 得

$$\begin{aligned} \phi(z, V_0) &\leq \frac{1}{V} \ln \xi(z, V) \leq \phi(z, V_0) + \sigma c V_0^{-1/3}, \\ \left| \frac{1}{V} \ln \xi(z, V) - \phi(z, V_0) \right| &\leq \sigma c V_0^{-1/3}. \end{aligned} \quad (18)$$

也就是說，只要 V_0 夠大， $\phi(z, V_0)$ 和 $V^{-1} \ln \xi(z, V)$ 間的差別就很小了。即單位體積熱位能可以用物體的一部分來計算，不在乎用那一部分，計算的誤差是和該部分的大小成反比。這已經把「熱力學極限」在這模型內證明得很清楚了。以上的分析中， V_0 不必是個立方體，只要 (16) 成立就行。每一部分也不必是一樣大。

從物理學的觀點，(18) 已是所要的結果。若是要達到數學上的嚴格那麼從 (8) 到 (18)，可能要多加幾句數學術語。我們在此不予計較。

因為

$$\frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{N}{V}, \quad z \propto e^{\mu/T} \quad (19)$$

所以

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{T} z \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{V} \sum_{N=1}^{N_m} N z^N Z_N \left/ \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z_N \right. . \quad (20)$$

(20) 中每項都是正值，故 p 一定是隨 z 而增，不管 V 是大是小。既然 $V \rightarrow \infty$ 的極限存在， $p(z)$ 在此極限亦必是隨 z 而增。再者

$$\frac{N}{V} < \frac{N_m}{V} = \frac{1}{a^3}, \quad (21)$$

故 $\partial p / \partial z$ 為有限，即 p 為連續。楊、李的第一定理就此證明。楊、李的第二定理在討論變態時十分有用。讀者可自閱文獻，本書將不討論。

2. 定理的推廣

現在再回頭看看 (1) 的三條件，即有限的有效作用距離（甲），及近距離的互斥（乙），及吸引力不可太大（丙）。（甲）不合則有遠程作用，就無法定「分界區」。（乙），（丙）不合則可能會有不穩定的情形，即所有的粒子可能都集合到一小區域去了。有關巨觀極限的問題中，最重要的莫非是以上定理的推廣。即把條件放鬆，看有什麼結果。我們略提一兩個結果。

（甲）可以略為放鬆，只要 $u(r)$ 消失得夠快，即 $r > b$ 時，

$$u(r) \leq A r^{-\lambda}, \quad \lambda > d, \quad (22)$$

就行， d 是物體所存在的空間度數，一般 $d = 3$ 。（乙）也可以放鬆一點，在 $r < a$ 時

$$u(r) \geq B r^{-\lambda'}, \quad \lambda' > d, \quad (23)$$

就行。（丙）不能通融。

但是最重要的作用力卻都不合乎這些條件，物質是由核子的正電和電子的負電作用而成。還有磁二極的作用。這些電磁作用，都是長程作用。而且正負電荷間的作用能在 $r \rightarrow 0$ 時為 $-\infty$ 。三個條件，無一適合。楊李定理因而不能直接用來討論物質的穩定性和巨觀極限。以下略提電荷作用和量子性質的效果。

從電磁學的經驗，我們知道未抵消的電荷總是會跑到表面上來。因此，能量及其他量都會和物體的形狀有關。因此，只有正負電相抵消的物體才有巨觀極限可言。

量子力學也必須考慮，否則正、負電的粒子可以無限制地接近。所有的粒子都集中到一點去了。量子力學指出，一個粒子被局限在很小的空間則其動能會加大。這個定理使粒子不集中到一點去。但是，如果粒子都是合羣的，我們可以想見，粒子雖不集中於一點，但仍會集中，巨觀極限仍會有問題。我們必須請獨佔定律來幫忙，也就是說，必須要有不合羣粒子。已經有人證明：如沒有獨佔定律，每粒子的零點能量會比 $-N^{2/5}$ 低，即在 $N \rightarrow \infty$ 時，每粒子的能量趨向 $-\infty$ 。如果所有的負電粒子（或正電粒子，或全部）為不合羣，（粒子種類為有限，否則獨佔定律仍不管用），則每粒子的零點能量才為有限。這些是相當不簡單的證明。巨觀極限的證明，現在也有相當的成績[†]。基本假設的地位已經是非常的穩固，因為各種嚴密的分析結果，都沒有和事實相矛盾。

最後，我們必須要強調：對此類嚴密的分析結果，必須要採取一種謹慎的態度，不能輕易接受它的結論，必須先了解分析中的假設，及各種極限的意義。例如，從楊、李的定理，我們可以下定論：在一定的溫度、人口壓下，只能有一種平衡態，不可能有暫穩態的存在。事實上當然是有各種不同的暫穩晶體結構存在，也有過飽和蒸汽存在。這是因為這定理是以基本假設為出發點，且沒有考慮時間尺度，只有無限長的時間觀測之下，這假設才可能完全正確。所謂嚴密的證明，是指在假設和結論間，沒有作任何近似。而一般的假設，都是為求簡化而忽略了某些事實。統計力學的基本假設，就是一個過份簡化的假設，用途雖廣，但並非萬能。除了假設之外，某些極限，如體積 $V \rightarrow \infty$ 之類，也要小心。真實的物體，是有限的。因此，極限的意義必須和事實不相矛盾。常發生的情形是

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{\ln V} = 0. \quad (24)$$

這個 0 的意義，就不太清楚。即是最大物體的容積，它的對數也不會大到那裡去。雖然從數學的觀點 (24) 是毫無疑問，十分嚴密的，但從物理的觀點，(24) 是不夠嚴密，頗有疑問的。因此，要了解一個「嚴密」的結論，必須對證明的細節，也要特別小心。一般說來，結論的真義，總是在證明步驟中出現的。

討論問題九

1. 第 1 節的證明指出，一旦總能函數定了，一切熱力性質全定了。這是個嚴密的證明。這證明也指出基本假設的含糊之處，因為這證明否定了暫穩態的存在，而我

[†] 見 Lebowitz and Lieb(1969), Dyson(1967)。

有關嚴密證明的全盤介紹，見 Griffiths(1972)。

們把暫穩態看成平衡，只要觀測時間不太長。

以石墨和鑽石為例，試指出從碳原子羣體模型及「嚴密的證明」，可把鑽石的存在否定了。

2. 推導出第 1 節所有的結果。
3. 如果模型是在 d 度空間，證明細節有何變更？讀者以後可能在文獻中遇到 $d \rightarrow \infty$ 的模型（當然這只是理論上的討論，有時 $d > 3$ 的模型十分有用）。在 $d \rightarrow \infty$ 時，第 1 節的證明就不合用了。也就是說一般 $d \rightarrow \infty$ 的統計力學模型，很可能靠不住，因為它的巨觀極限有問題。

第三篇

機率

機率是一個十分有用而十分容易被濫用的觀念。本篇把統計和機率之不可分反覆地指出，並討論各種應用例子。機率在此是一個由資料的統計而得來的數字，而不是代表某人的猜測或無知程度。統計是一個整理資料，表達資料的步驟。它是一個工具，而不是一個原理。我們要整理的資料是分子運動的各種細節。

第十章討論機率和統計的關係。第十一章討論獨立或紛亂的現象。這現象非常重要，但很不容易了解。此地的討論，是對現象的陳述，而不究其來歷。

第十二章討論中央極限定理，對獨立現象和機率的意義作更進一步的分析，更闡明一些基本假設的結果。這假設和獨立現象是分不開的。第十三章的內容是一些有關相干函數的計算，一些起伏、感應等觀念的應用例子。

第十章 機率和統計

在以上五章，我們已經對統計力學的基本假設，作了初步的介紹。雖然用的示範例子是過份簡化的模型，但大致不難看出：① 這基本假設可用來分析、解釋所有的平衡現象和導出所有熱力學的結果。② 這假設和應用並不需要很多統計學的理论或觀念，以上幾章談到的，就足夠了。③ 有關分子運動軌跡的資料，也不需要多少。分子運動扮演的角色，只是使基本假設成立而已。一旦活動範圍定了，分子運動就可置諸腦後。

但是若要對基本假設的含義作更深一層的了解，我們需要對分子運動作更進一步的分析，需要更多統計學的工具。因此，雖然基本假設的應用才剛開始講，我們暫停下來，穿插一些統計學的材料。本章的重點在「機率」的定義，我們強調統計資料是機率定義的根本。

1. 機率的應用和濫用

統計學是一門整理資料的科學。機率又稱「或然率」或「可能率」，是統計學的基本觀念之一。在數學理論中，機率有很嚴格的定義，它的種種性質，也有明文規定。在應用方面，機率這個觀念卻常常被濫用。因為它的定義常常沒弄清楚。現在我們來談兩種不同的用法。在不同用法中，機率有不同的意義。如果不搞清楚這些不同的意義，就會導致不正確的結論，和帶來不必要的煩惱。特別是鑽理論的學生，對這兩種不同的用法特別容易搞混。

在第一種用法中，機率是兩個統計數字之比。例如，某人丟骰子，丟了六百次，其中有 98 次是 1。那麼，我們說丟骰子丟出 1 的機率，或可能率，是 98 除以 600，差不多是 $1/6$ 。這是一個實驗的結果。這個實驗的結果是和骰子的構造，和擲骰子的人的手運動有關。照我們經驗，如果這個人，或任何其他的人，再丟 600 次或者 1000 次，10000 次，總是會有 $1/6$ 的次數得 1。這是一個事實，是一個自然現象。

機率的第二種用處，是用來衡量一個人對某件事情懷疑的程度，或者不確定的程度。譬如說，一個押注的人看不到桌上骰子的點數。如果，你問他骰子上面幾點。他說：「我不知道，因此每一種不同的點數都有 $1/6$ 的機率。」在這個用法機率不是從統計數字得來，只表示他全不知道。

以上這兩種用法絕對不能混為一談，舉個例子：我們問某人，把骰子丟 600 次，會有多少「1 點」出現。某人說：「既然骰子只有六個可能性，既然我什麼都不知道，所以

1 點出現 100 次」。這個結果剛好被他猜對。但是他用的理由卻是不對，他用他的「不知道」來推斷一個自然現象。這是不可以的。再舉一個例子：假如我們問某人：「新竹每一年有幾天下雨？」某人回答說「既然只有兩種可能性，下雨或者不下雨，我對新竹一點都不知道，所以一年有六個月下雨，六個月不下雨。」這個回答所根據的理由，和上一個例子中的理由一樣，是用他的無知來推測自然現象。新竹下雨過去的記錄，可以從新竹縣誌或氣象局查出。將來的下雨情形，可以由過去記錄加上其他資料來推測，不能以「不知道」來推測。

以上強調機率兩種用法的不同，並不是說第二種用法有什麼不對。其實，每一個實驗的結果，都須要註明誤差。這誤差並不表示實驗做錯了，只表示結果的正確程度。這是實驗者的判斷。如果他說誤差是 0.1%，這表示他不能確定 0.1% 內的數字。現在舉個例子來說明。

某人用水銀壓力計，到某大街上去量氣壓。他的結果說：「某年、月、日、時、分、氣壓是 1.02 ± 0.05 大氣壓。」他的判斷是，那個時候的氣壓應該是在 0.97 及 1.07 之間。到底在這範圍內的那一點，他不知道。為了估計這個誤差，他必須考慮到他的壓力計的校正是多正確，他的眼睛是否被街上的廢氣弄花了，以致於看不清壓力計上的尺碼。

請注意，這誤差和壓力的「起伏」完全是兩回事，絕對不能搞混了。氣壓隨時間而變，是為起伏。一般水銀壓力計所量，是一種平均壓力，在一秒鐘或更長時間內的平均值。長時間的壓力起伏可以用此壓力計量出。長時間的起伏都是由於氣候變化。短時間的快速起伏，是由於車子、路人和修理馬路的機器等所引起。水銀壓力計量不出，但是可用一個錄音機測定。這些噪音引起的壓力起伏幅度很小，大約是 10^{-10} 大氣壓。這和以上水銀計 5% 的誤差是毫無關係的。

在這本書裡，絕大多數情況下，機率只有一個用法，這就是第一個用法，除非特別註明我們將不考慮第二個用法。以後每次提到機率，我們都要討論它是怎樣由統計資料求得。

在此我們還需要強調一點，即機率的值必須不因資料多少而異，才有意義。（當然，資料不能太少。）例如，投骰子 1200 次，統計 1 點出現次數，我們可以用前 600 次，求得 1 點的機率，或用後 600 次，或用整個 1200 次？求得的機率大致都是 $1/6$ 。如果用前 600 次得 $1/12$ ，後 600 次得 $1/4$ ，則雖然我們可以說 1200 次的統計結果是 $1/6$ ，但這結果的意義很有問題。也就是說， $1/6$ 這結果，要經得起重覆測定的考驗，才有意義。

2. 分佈和平均值的統計

在前幾章，我們討論過「分佈」，如國民年齡分佈，粒子形象的能量分佈等。分佈是分類統計的結果。例如，把國民按年齡分類，每一年齡算一類，而後統計每一類的人數，於是得到圖 3.1 所示的年齡分佈曲線。這是一項有關眾國民的資料。它的統計過程，

可以用一個抽象的式子表示

$$f(X') = \sum_s \delta(X' - X(s)). \quad (1)$$

s 是各人的名字, $X(s)$ 是 s 先生 (女士) 的年齡, $\sum_s$ 是統計人口數。 δ -函數是分類, 即收集年齡為 X' 的人名。年齡在 X_1 和 X_2 之間的人數是

$$N(X_1 < X < X_2) = \int_{X_1}^{X_2} dX' f(X'). \quad (2)$$

讀者可復習一下第三章。

「分佈」也常作「分配」。我們可以說每段年齡分配到多少人口。用哪個名詞都無所謂。

(1) 也就是一般分類統計的步驟。分析的對象總是一羣「樣品」(每個樣品都有他的名字或編號 s) 的某種特性 $X(s)$, 而後收集 $X(s)$ 相同的, 歸之為一類。每類中的樣品數叫做該類的「統計份量」。把各類的統計份量列表或畫成曲線, 就成了該特性的「分佈」, 或樣品的「分配」。這是有關這些樣品的一項資料。這項資料, 有時仍嫌繁瑣。我們可以用些「平均值」來大致表示分佈的情形。例如, X 的平均值是

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &\equiv \int dX' \rho(X') X' \\ &= \frac{1}{N} \sum_s X(s), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\rho(X) \equiv \frac{f(X)}{\int dX' f(X')}. \quad (4)$$

N 是樣品總數, $\rho(X)dX$ 是 $f(X)dX$ 所占的百分比。 $(X - \langle X \rangle)^2$ 的平均值是

$$\begin{aligned} \langle (\Delta X)^2 \rangle &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \\ &= \int dX' (X' - \langle X \rangle)^2 \rho(X') \\ &= \frac{1}{N} \sum_s (X(s) - \langle X \rangle)^2, \end{aligned} \quad (5)$$

$\langle X \rangle$ 是分佈的「重心」所在。而 $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ 是估計分佈的分散的程度。 $\rho(X)$ 叫做「機率的 X 分佈」。它只是分統計份量除以總份量。這是定義。至於 $\rho(X)$ 和「機會」、「可能」等觀念有什麼關係, 我們在此不必過問。這要看 $\rho(X)$ 的應用。

任何 $X(s)$ 的函數 $\vartheta(X)$, 都有它的平均值。例如 $\rho(X')$ 就是 $\delta(X' - X(s))$ 的平均值, 1 的平均值是 1:

$$\begin{aligned} \langle \vartheta(X) \rangle &= \int dX' \vartheta(X') \rho(X') \\ &= \frac{1}{N} \sum_s \vartheta(X(s)), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}\rho(X') &= \langle \delta(X' - X(s)) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_s \delta(X' - X(s)),\end{aligned}\quad (7)$$

$$\langle 1 \rangle = \int \rho(X) dX = 1 = 100\%. \quad (7')$$

(7') 是所謂「標準化」或「歸一化」條件。總百分比必是 100%。

我們可以把分類統計的結果作部份的綜合，也就是把某些類歸為大類。例如年齡小於 30 歲的可歸為「青年」類，70 歲到 80 歲為「人生開始」類等等。每一類的人數為其統計份量。一般說來，樣品中的一組 R (即樣品集中一子集) 的統計份量可以定義如下。令 R 的「指定函數」 $\theta_R(s)$ 為

$$\begin{aligned}\theta_R(s) &= 1, \quad \text{如果 } s \in R, \\ \theta_R(s) &= 0, \quad \text{如果 } s \notin R,\end{aligned}\quad (8)$$

因此

$$N_R \equiv \sum_s \theta_R(s) \quad (9)$$

為 R 組的統計份量。令

$$P(R) \equiv \frac{N_R}{N} = \langle \theta_R \rangle \quad (10)$$

為 R 組的「機率」，這是定義。注意: $\delta(X' - X(s))dX'$ 是 R 的一個例子，即 $X(s)$ 值在 X' 及 $X' + dX'$ 間的樣品之集就是 R 。

如果 R 是 $X(s) < X'$ 樣品之集，則

$$P(R) = P(X < X') = \langle \theta(X' - X) \rangle = \int_{-\infty}^{X'} dX \rho(X) \quad (11)$$

為「 $X < X'$ 之機率」。

這些被統計的「樣品」可以是一羣人，一羣物，或一些事件的記錄，實驗數據，形象空間中的形象等。現在再看些例子。

以下是新竹電話本 (民國 67 年) 第 205、206、214 頁中姓馬和姓梁的電話號碼的個位數字:

$$\begin{aligned}53631836117711836080666871376898 \\ 57815291573155577898809703583555 \\ 65652793069225309039677800596755\end{aligned}\quad (12)$$

共有 $N = 96$ 戶，每戶為一「樣品」，而以上的數字為每戶的一個「特性」， $X(s)$ ， $s = 1, 2, \dots, 96$ 。定機率分佈為

$$\rho(X') = \frac{\sum_{s=1}^N \delta(X' - X(s))}{N} = \frac{N_{X'}}{N}. \quad (13)$$

$N_X = (X \text{ 出現的次數})$ ， $N = 96$ 。

此地的 δ -函數的變數只有整數值，故它的定義是

$$\begin{aligned}\delta(M) &= 1, \quad \text{如 } M = 0, \\ &= 0, \quad \text{如 } M \neq 0.\end{aligned}\tag{14}$$

$\rho(X)$ 可以用以上資料統計

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$N(X)$	9	9	4	11	0	17	12	13	12	9
$\rho(X)\%$	9.37	9.37	4.16	11.46	0	17.71	12.50	13.54	12.50	9.37

從 $\rho(X)$ ，各種平均值可以求得，如

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= 4.95, \\ C_0 \equiv \langle (\Delta X)^2 \rangle &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = 7.94.\end{aligned}\tag{16}$$

(15)，(16) 是從 (12) 統計出來的結果，至於這些結果有何意義，還得要多花工夫才能了解。例如，為什麼「4」這號碼在 96 戶中竟不出現一次？同樣有趣而且更重要的問題是為什麼其他號碼的 $\rho(X)$ 差不多而又有些差別？第一問題的答案不難找出，但第二問題卻不是容易回答的。

再看個例子，從 (12) 這些數字，定義

$$Y(s) = X(s)X(s+1), \quad s = 1, 2, \dots, N'.\tag{17}$$

$N' = N - 1 = 95$ ，這些是 (12) 數列中相鄰數字的乘積。 Y 的平均值是

$$\begin{aligned}\langle Y \rangle &= \frac{1}{N'} \sum_{s=1}^{N'} X(s)X(s+1) \\ &= 24.05.\end{aligned}\tag{18}$$

現在定義

$$\begin{aligned}C_1 &\equiv \langle Y \rangle - \langle X \rangle^2 = -0.45, \\ \frac{C_1}{C_0} &= \frac{C_1}{\langle (\Delta X)^2 \rangle} = -0.057.\end{aligned}\tag{19}$$

C_1 是所謂相鄰數字的相干值，同理，我們可以定

$$\begin{aligned}C_k &\equiv \frac{1}{N''} \sum_{s=1}^{N''} X(s)X(s+k) - \langle X \rangle^2, \\ k &= 0, 1, 2, 3, \dots, \\ N'' &= N - k.\end{aligned}\tag{20}$$

當然 $C_0 = \langle (\Delta X)^2 \rangle$ 。 N'' 不是 N ，所以 k 必須比 N 小很多，以求平均值的定義大致一樣。 C_k 是「相干函數」，是「距離」 k 的函數。統計結果 C_1 比 $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ 小很多，(見

(18)、(19))。我們把這結果解釋成 (12) 中相鄰的號碼大致「不相干」或互相「獨立」。照我們的「直覺」，如果這些數字是「不規則」的，則各 $X(s)$ 會有的高於 $\langle X \rangle$ ，有的低於 $\langle X \rangle$ ，毫無規則， $C_1, C_2, \dots$ 都該是零。在下一章，我們將對這些觀念作有系統的介紹。

注意，這些相干函數當然是和號碼排列有關， s 本是指定電話用戶排列順序，並無統計意義。 s 的數值在此是照電話本的排列順序而定。這順序是我們新加的觀念，各 s 之間的「距離」也是照這順序規定。

我們的目的是要把統計學用來整理分子運動資料，許多實驗都是在度量各種分子運動變數的平均值。我們的統計步驟是要以分子運動為根據，各種機率平均值都必須從分子運動資料來定義。時間的順序，空間的位置，是最基本的觀念。各種相干函數，在討論運動的規則性時，是最重要的工具。

現在我們看一個比較不同的示範例子。

令一垂直平面為 xy 平面。重力向下， y 軸向上， x 軸水平。一個粒子在這個平面中 x 軸以上運動。 x 軸是一硬地板，粒子掉在地板上就反跳。假設沒有能量損失。水平運動被限制在 $0 < x < L$ ，為求簡單起見，把 $x = 0$ 和 $x = L$ 認為同一點，如此這個粒子的運動面成為一個圓柱面，其週長為 L ，這是所謂週期性的邊界限制或「循環邊界」(見圖 1)。

這粒子的運動，遵照力學的運動方程式。這方程式的解，是這粒子的軌跡。軌跡非常簡單，水平運動一直不變繞著圓柱走。垂直運動是上下不停。任何性質都可由這個運動軌跡求出，觀測時間是 $0 < t < T$ 。

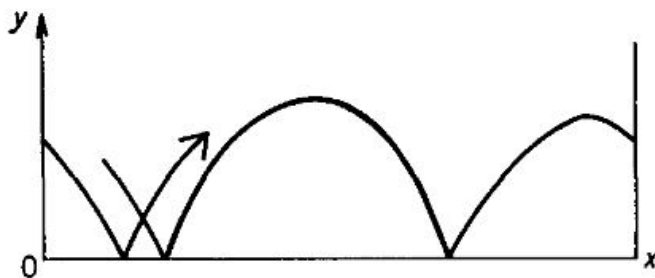


圖 1

我們先問：粒子的高度分佈如何？這問題並不清楚，因為「分佈」必須要有明確的統計定義，而我們還沒有下這定義。一般有關運動變數的統計，多是定時間為統計份量，因為實驗的結果多是對時間的平均值。我們現在把粒子花在某段高度的時間，定義為該段高度的統計份量。令

$$\rho(y') = \frac{1}{T} \int_0^T dt \delta(y' - y(t)). \quad (21)$$

$y(t)$ 是在時刻 t 的高度， $\rho(y')$ 就是機率的高度分佈。(21) 是 (7) 的一個例子。此地的「樣品集」是軌跡，每一時刻 t 有一「樣品」，即在 t 時粒子的形象。 $\rho(y')$ 很容易計算

($\rho \propto |dt/dy|$ ，即 ρ 和垂直速度成反比)：

$$\begin{aligned}\rho(y) &= \frac{1}{2}[(h-y)h]^{-1/2}[1 + O(\tau/T)], \quad \text{如 } y < h. \\ &= 0, \quad \text{如 } y > h.\end{aligned}\quad (22)$$

h 是粒子最高可及的高度，讀者可自己導出 (22)。 τ 是上下一次的週期

$$\tau = \frac{2p_{y0}}{mg}, \quad (23)$$

p_{y0} 是在 $y = 0$ 時的垂直動量。

如果 $T \gg \tau$ ，則 $O(\tau/T)$ 可略去。 $\rho(y)$ 的積分

$$\begin{aligned}\int_{y_1}^{y_2} \rho(y) dy &= T(y_1 < y < y_2) / T \\ &= P(y_1 < y < y_2)\end{aligned}\quad (24)$$

可定義為高度在 y_1, y_2 間的機率。 $T(y_1 < y < y_2)$ 就是粒子花在這段高度的時間。

高度的相關函數 (和 (20) 的 C_k 相類似)

$$\begin{aligned}C(t') &= \frac{1}{T} \int_0^T dt y'(t) y'(t+t'), \\ y'(t) &\equiv y(t) - \langle y \rangle, \quad t' \ll T,\end{aligned}\quad (25)$$

不難計算出來，(見圖 2)

$$\begin{aligned}C(t') &= \frac{g\tau^2}{8} \left[\frac{4}{25} - \frac{2}{3}t''^2 + \frac{2}{3}t''^3 - \frac{1}{6}t''^4 \right], \\ t'' &= t'/2\tau, \quad \text{其中 } 0 < t' < \tau.\end{aligned}\quad (25')$$

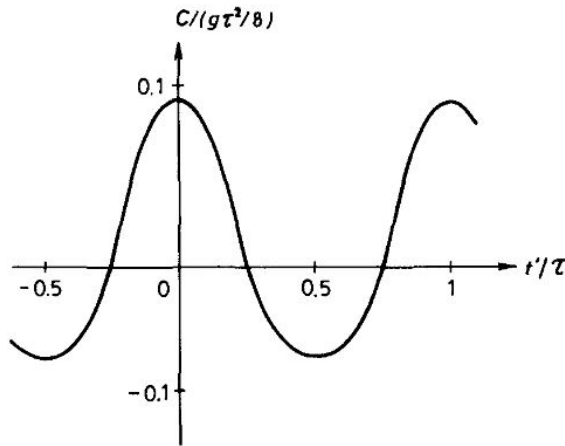


圖 2: $C(t')$ 為一週期函數，因為 $y(t)$ 是個週期函數。

再看在時間 $0 < t < \mathcal{T}$ 內，地板所受的平均力。粒子不着地時，地板不受力。着地時，因為地板很硬，受力很大。每落地一次，粒子動量的改變，是粒子落地前動量的兩倍，即 $2p_y$ 。如果每隔一段時間 τ 落地一次，則第 n 次落地的時刻是 $n\tau$ ，地板受力是

$$W(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} 2p_{y0} \delta(t - n\tau), \quad (26)$$

平均力是

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt W(t) \\ &= 2p_{y0} \frac{N}{\mathcal{T}} \\ &= \frac{2p_{y0}}{\tau} \left(1 + O\left(\frac{\tau}{\mathcal{T}}\right) \right). \end{aligned} \quad (27)$$

式中 N 是在 $0 < t < \mathcal{T}$ 這段時間內落地的次數。 $O(\tau/\mathcal{T})$ 這一項，要看最後一次落地，和 $t = \mathcal{T}$ 中間，過了多久。如果 $\mathcal{T} \gg \tau$ ，則此項可略去，

$$\langle W \rangle = 2p_{y0}/\tau = mg, \quad (28)$$

τ 之值見 (23)。

以上的這些例子，是統計步驟的例子。機率、分佈和平均值的觀念，只是用來整理、報導已有的資料。它們並不涉及資料的解釋，並不涉及原理的探求。這些例子還不足以說明機率的一般定義和用法。在下節，我們轉向廣泛的討論。

3. 機率的一般定義

以上的例子？指出機率是如何從統計得來。現在我們把機率的定義用最廣義的、通用的，但可惜是比較抽象的字眼敘述如下。然後再舉些例子。

要定義機率，需要三樣東西：(甲) 樣品集、(乙) 分類、(丙) 每類的統計份量。這些東西要適合一些條件：

(甲) 樣品集：稱之為 E ，必須要有樣品，(至少必須要有一個樣品)。

(乙) 定「分類」為一羣 E 之子集，每子集為一類。分類必須適合以下條件：如第 R_1 為一類， R_2 為一類，則 $R_1 \cup R_2$ 即二類之綜合，亦是一類。 $R_1 \cap R_2$ ，即二類之重合，亦為一類。還有，如 R 為一類，不屬於 R 的樣品，亦為一類。

(丙) 每類須予以一統計份量 $P(R)$ ，且

$$P(R) \geq 0,$$

$$P(R_1 \cup R_2) = P(R_1) + P(R_2) - P(R_1 \cap R_2),$$

$$P(E) = 1.$$

最後一個條件 $P(E) = 1$ 只是把統計份量「標準化」或「歸一化」。如果不適合，我們只須要把每個 $P(R)$ 除以 $P(E)$ 就適合了。這定義十分廣泛。凡適合以上各條件的，就

是機率。這是數學家的機率定義。也是現代機率理論的出發點*。注意，這廣泛的定義並不提到統計，雖然由統計定義的機率總會適合這廣泛定義。在許多機率問題中，統計意義都略去不談，引為理所當然。但有時會出毛病。我們此地的重點是在統計。因此在應用機率理論時，我們還需要時時注意各種定義和結論的統計意義。

【例】擲骰子 (其一)

令樣品集為 $E = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ 。分類為所有 E 的子集。機率 $P(R)$ 為 R 集內的樣品數除以 6。這機率的定義並未涉及統計，不過我們知道它的統計意義。注意，此地的「樣品」不是上節例中的實驗記錄，或運動軌跡，而是抽象的六個可能出現的點數。我們可以想像骰子的 36 萬次的記錄，按出現的點數分為六組。 E 的六個樣品為這六組。

【例】擲骰子 (其二)

用同樣的 E ，我們改用另一分類 (R, R', E) :

$$\begin{aligned} R &= \{1, 2, 3\} & R' &= \{4, 5, 6\}, \\ P(R) &= 0.55, & P(R') &= 0.45. \end{aligned} \quad (29)$$

這樣的機率定義，也合乎以上 (甲)(乙)(丙) 條件，這機率可用到某個歪骰子上。本例說明，分類不必分得很細，只要適合條件 (乙) 就行。本例的這羣子集，並不包括上例中的許多子集如 $\{1, 3\}$ ， $\{2, 5, 6\}$ ， $\{2\}$ 等。

【例】在所有的整數中，任取一個，得偶數之機率是多少？答案顯然是 $1/2$ 。得 10 之倍數之機率？答: $1/10$ 。

這些答案是「理所當然」，其統計意義是，從 0 到 N (N 為大數) 約有 $N/2$ 個偶數， $N/10$ 個 10 之倍數。

【例】在半徑為 1 的圓上任畫一弦，弦長小於 1 的機率有多少？

這個問題，看來簡單但無意義，因為「任畫一弦」沒有「理所當然」的統計意義。如果畫一萬根弦，該如何畫？是平行的，而均勻的分佈在圓內？還是有均勻分佈的角度？還是有均勻分佈的在圓上的端點？每一種情形都會導致一個不同的機率。一般說來，連續的樣品集都沒有「理所當然」的統計份量。

現在來看兩個特別重要的例子。

【例】軌跡的時間分配。

令 E 為某物體形象空間中軌跡的分佈範圍，即活動範圍。

現在我們定範圍中的各形象為樣品，把形象按某運動變數 $X(s)$ ， $s \in E$ ，之值分類。如果 R 為一類，則定義 R 之機率為

$$P(R) = \mathcal{T}_R / \mathcal{T}, \quad (30)$$

R 是 E 之子集，即活動範圍中的一區域。 $\mathcal{T}_R$ 是軌跡花在 R 內的時間。 $\mathcal{T}$ 是總觀測時間。

*機率的數學分析，見楊維哲「機率論」(1979)。

【例】和上例一樣，只是定義機率為

$$P'(R) = \frac{\Gamma(R)}{\Gamma(E)}, \quad (30')$$

$\Gamma(R)$ 為 R 之容積，即 R 內形象總數。 $\Gamma(E)$ 為活動範圍內形象之總數。

注意：(30) 是直接以運動軌跡為根據而定。(30') 並不提及軌跡，(但 E 應該由軌跡劃定)。記得在第五章講基本假設時，我們借助於量子力學，使活動範圍成了一個分立而非連續的樣品集。如此 $\Gamma(E)$ ， $\Gamma(R)$ 才不會含糊。當然，無論形象是連續還是分立， $\mathcal{T}_R$ 和 $\mathcal{T}$ 是不含糊的。

從機率的廣泛定義，可以定出平均值。令

$$\begin{aligned} X_0 < X_1 < X_2 < X_3 \cdots < X_n, \\ R_k = \{s; X_{k-1} < X(s) < X_k\}, \quad k = 1, 2, 3, \cdots, n \end{aligned} \quad (31)$$

也就是說凡是 $X(s)$ 在 X_{k-1} ， X_k 之間的樣品，都收集在 R_k 內。 X_0 該比 $X(s)$ 的極小值小， X_n 比 $X(s)$ 的極大值大。令

$$X_k - X_{k-1} = dX, \quad k = 1, 2, \cdots, n, \quad (32)$$

為相當小的數字，則 $X(s)$ 之平均值 $\langle X \rangle$ 及分佈函數 $\rho(X)$ 是

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \sum_{k=1}^n X_k P(R_k) = \int dX \rho(X) X, \\ \rho(X_k) dX &\equiv P(R_k). \end{aligned} \quad (33)$$

【例】用 (30) 為機率定義。令 $X(s)$ 為一巨觀變數。(其值為 N 量級大數)。則

$$\rho(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi K}} e^{-(X-\bar{X})^2/2K} \quad (34)$$

X 和 K 的定義和第六章末節的 A ， K_A 相同。(34) 即 (6.86)。 $A = X$ ， $K = K_A$ 。

在此要特別強調：「分類」是樣品集的一羣子集，但不必包括所有的子集，只要條件 (乙) 適合就可以。(擲骰子第二例已說明這一點)。如果我們把活動範圍用巨觀變數之值分類，則每一類 R 都是範圍中的一大區域，即 $\Gamma(R)$ ， $\Gamma(E)$ 為同數最級 (e^N 級) 之大數。 $(\ln \Gamma(R))$ ， $(\ln \Gamma(E))$ 均為 N 量級。如此，(30) 定義的 $P(R)$ 才可能有明確的平衡意義，原因如下：

軌跡是在觀測時間內真正出現的形象之集。軌跡中形象之總數由運動決定。如果大約每隔時間 τ ，每分子改變其形象一次，則軌跡中形象總數約為

$$NT/\tau, \quad (35)$$

這和 $\Gamma(E) \sim e^N$ 比較來，自然微不足道。因此，如果 R 是一個很小的子集，軌跡很可能就不經過 R ， $\mathcal{T}_R$ 就是零。如果碰巧在某時間經過 R ，則 $\mathcal{T}_R \neq 0$ 。這樣的機率，對分析平衡性質，沒有用處。但如果 R 的容積和 E 相當，則軌跡花在 R 內的時間才可能和 $\mathcal{T}$ 相當， $P(R)$ 才可能大致不隨 $\mathcal{T}$ 之增減而異，而成為一平衡特性。因此 (30) 所指的分類，只該包括這種很大的區域。

討論問題十

1. 一個路燈離地距離為 h 。求地上受光的強度的分佈。
2. 某氣體容器壁上有一小孔，半徑為 a ，壁厚為 b 。求漏出氣體分子的速度方向的分佈。討論 a , b 及平均自由距離大小和答案的關係。
3. 變數的變換。

已知 $\rho(x)$ 分佈，如果 $x' = f(x)$ ， x' 之分佈為何？

答：

$$\begin{aligned}\rho(x') &= \langle \delta(x' - f(x)) \rangle \\ &= \int dx \rho(x) \delta(x' - f(x))\end{aligned}\tag{36}$$

注意，每個 x' 可能有幾個 x 適合 $x' = f(x)$ 。每種情形都要統計進去。

令 $r = (x, y)$ ， r 的分佈在方塊 $(0 < x < 1, 0 < y < 1)$ 內為均勻，即 $\rho(x, y) = 1$ 。求極坐標 (r, θ) 值之分佈 $\rho(r, \theta)$ ， $\rho(r)$ ， $\rho(\theta)$ 。

4. 從電話本中取 100 個號碼的最後 4 位數，叫它們 $x_1, x_2, \dots, x_N$ ， $N = 100$

(A) 求 $\langle x \rangle$ ， $\langle x^2 \rangle$ 。

(B) 求 C_k ， $k = 0, 1, 2$

$$C_k \equiv \frac{1}{N-k} \sum_{s=1}^{N-k} (x_s - \langle x \rangle)(x_{s+k} - \langle x \rangle)。$$

(C) 討論這列數字的不規則性。

5. 用袖珍計算機，算出第二節最後例子的粒子落地點的坐標。統計落地點的分佈。這分佈自然和 L 及 l 的相對大小有關。 $l \equiv v_x \tau$ ， v_x 是水平速度， τ 是上下一次的週期。(見 (23))。

第十一章 獨立和紛亂

獨立就是現象與現象之間互不相干因此相互之間沒有關連、看不出因果，即日常所謂的紛亂、不規則。統計學對這類現象有定量的分析方法。獨立是一個非常重要的現象，它使許多複雜的問題簡化，但它的來源卻不是很清楚。本章敘述獨立的定義，並舉例說明它的後果。許多運動變數都有大致互相獨立的起伏，但獨立性的檢驗？卻又不是很簡單的事。相干值是十分重要的觀念。它指出各變數間不獨立的程度。許多運動變數的相干值，可以用散射實驗測定。本章最後一節討論此類實驗。

1. 獨立現象、定義和後果

先復習兩個定義：

R_1, R_2 的聯合機率：

$$P(R_1 \cap R_2) \equiv P(R_1, R_2)。 \quad (1)$$

在已給條件 R_2 下， R_1 的機率

$$P(R_1|R_2) \equiv \frac{P(R_1 \cap R_2)}{P(R_2)}。 \quad (2)$$

以 R_2 為條件的意思是把 R_2 當樣品集，然後在 R_2 內分類。從這些定義，可以定出變數 X, Y 的「聯合分佈」 $\rho(X, Y)$ 及「條件分佈」 $\rho(X|Y)$ 。定義步驟和 (10.31)，(10.33) 相似。我們以 (X, Y) 之值將樣品集分類。(見 (10.31)、(10.33))。令

$$\begin{aligned} R_k &= \{s; X_{k-1} < X(s) < X_k\}, \\ Q_l &= \{s; Y_{l-1} < Y(s) < Y_l\}。 \end{aligned} \quad (3)$$

定義

$$\begin{aligned} \rho(X_k, Y_l) dX dY &\equiv P(R_k \cap Q_l), \\ \rho(X|Y) &\equiv \frac{\rho(X, Y)}{\rho(Y)}。 \end{aligned} \quad (4)$$

讀者可試證

$$\rho(X) = \int dY \rho(X, Y)。 \quad (5)$$

同理，我們可以訂出更多變數的聯合分佈，及條件下的分佈。

獨立的定義如下：

如果

$$P(R_1, R_2) = P(R_1)P(R_2),$$

或

$$P(R_1|R_2) = P(R_1), \quad (6)$$

則 R_1, R_2 為「互相獨立」，即 R_2 對 R_1 「沒有影響」。

變數 X, Y 互相獨立的定義是

$$\rho(X, Y) = \rho(X)\rho(Y), \quad (7)$$

或

$$\rho(X|Y) = \rho(X)。$$

即 X 的統計資料和 Y 無關。如果 X, Y 互相獨立，則任何函數 f, g 都合乎

$$\langle f(X)g(Y) \rangle = \langle f(X) \rangle \langle g(Y) \rangle. \quad (8)$$

令 X, Y 之「相干函數」，或「相關函數」為

$$\begin{aligned} C &\equiv \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle \\ &= \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

因此，如果 X, Y 互相獨立，則 $C = 0$ 。

獨立是一個現象，看來簡單，但其由來不很明顯。如果沒有這現象，機率的應用價值就會大打折扣。許多機率的應用問題，都是從某些簡單的獨立變數，做些排列組合的計算，去求比較複雜的變數的分佈或平均值。獨立現象就是混亂，不規則，紛散的現象。相干函數是度量變數之間有多少「規則」存在。我們特別強調，獨立是需要由統計資料驗證。它並非理所當然的。要檢驗幾個變數是否互相獨立，並非易事，下節再說。現在先看些獨立現象的應用例子。

【例】 N 個氣體分子在容積 V 內。令 v 為某小區域的容積。 n 為區內的分子數。求 n 的分佈 $\rho(n)$ 。

定義 n_i 如下：($i = 1, 2, \dots, N$)

如果第 i 個分子在小區內，則 $n_i = 1$ ，否則 $n_i = 0$ 。因此

$$n = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (10)$$

現在假設 ① n_i 互相獨立。② $n_i = 1$ 的機率為

$$p = \langle n_i \rangle = \frac{v}{V}. \quad (11)$$

從這兩個假設得

$$\rho(n) = p^n (1-p)^{N-n} \binom{N}{n}. \quad (12)$$

(此所謂「二項分佈」)。

如果 N 、 V 都很大，密度為 $\frac{N}{V} = \alpha$ ，則 (12) 可簡化為

$$\rho(n) = \frac{(\alpha v)^n}{n!} e^{-\alpha v}. \quad (13)$$

(此所謂「卜阿松分佈」)。

【例】在密度為 α 的氣體中，鄰近分子間的距離 r 的分佈為何？

答：

$$\rho(r) = 4\pi r^2 \alpha e^{-\frac{4\pi r^3 \alpha}{3}}. \quad (13')$$

$\alpha 4\pi r^2 dr$ 是在 r 和 $r + dr$ 間有一分子之機率。

$e^{-\frac{4\pi r^3 \alpha}{3}}$ 是在 r 之內沒有其他分子的機率。

【例】某長鏈分子 (在水中游動)，由 N 個鍵連成。每鍵長為 l 。假設各鍵方向為獨立變數，每鍵方向分佈均勻。求 $\langle R^2 \rangle$ ， $\mathbf{R}$ 為分子首尾相對位置。

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \cdots + \mathbf{r}_N, \\ |\mathbf{r}_i| &= l, \\ \langle R^2 \rangle &= \sum_{i,j} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \sum_i \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle = Nl^2, \end{aligned} \quad (14)$$

$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{N}l$ 可以看作這分子的大小。

現在看一個比較複雜的例子。

【例】令 $\mathbf{u} + \mathbf{R}$ 為某晶體中某原子的位置， $\mathbf{R}$ 為其平衡位置，即 $\langle \mathbf{u} \rangle = 0$ 。求 $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ 。

$\mathbf{u}$ 為基本振動 ϕ_j 之組合

$$\mathbf{u} = \sum_j \eta_j \phi_j(\mathbf{R}), \quad (15)$$

$$\phi_j(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathbf{e}_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_j}. \quad (16)$$

基本振動的幅度是平面波。 $\mathbf{e}_j$ 為振動方向。 $\mathbf{k}_j$ 為其波向量。 N 是原子總數。 η_j 是我們的運動變數。現在假設各 η_j 互相獨立。則

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}^2 \rangle &= \sum_j \langle \eta_j^2 \rangle |\phi_j|^2 = \frac{1}{N} \langle A \rangle, \\ A &\equiv \sum_i \eta_i^2, \end{aligned} \quad (17)$$

A 是一大數。我們可以用第五、六章的方法去求。振動總能量是

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2 \eta_i^2}{2} \right). \quad (18)$$

m 是原子質量， ω_i 為 i 單元的頻率。因為每一頻率都為許多單元所共有，因此我們可以直接利用「能量均分」結果，(假定溫度高，略去量子效應)，得

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}N_\alpha T &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{1}{2}m\omega_\alpha^2 \eta_i^2, \\ A_\alpha &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \eta_i^2 = \frac{N_\alpha T}{m\omega_\alpha^2}.\end{aligned}\tag{19}$$

在此，我們假設這 N_α 個單元共有大致相同的頻率 ω_α 。然後再把不同的 α 組加起來，得

$$\begin{aligned}A &= \sum_\alpha A_\alpha = \sum_\alpha \frac{N_\alpha T}{m\omega_\alpha^2} \\ &= \int d\omega g(\omega) \frac{T}{m\omega^2} V.\end{aligned}\tag{20}$$

$g(\omega)$ 為振動頻率分佈，見第四章 (6.36)。代入 (17)，得

$$\langle u^2 \rangle = \frac{V}{N} \int d\omega g(\omega) \frac{T}{m\omega^2}.\tag{21}$$

讀者或許會問：為什麼要加 (19) 這一步，搞個 N_α 進來？

為什麼不直接說：每個單元

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{2}m\omega_i^2 \eta_i^2 \right\rangle &= \frac{T}{2}, \text{ 能量均分} \\ \therefore \langle \eta_i^2 \rangle &= \frac{T}{m\omega_i^2},\end{aligned}\tag{22}$$

不是更簡單嗎？如此固然沒有錯，但我們在此要對平均值 $\langle \dots \rangle$ 的意義特別小心留意。 $\langle u^2 \rangle$ 的意義是 u^2 對時間的平均值。在第五章討論能量均分時，只用了基本假設定熵，而後求出 N 個振動單元的總能量，結果是 NT 。 N 必須是大數。這是計算的必要條件。因此 (22) 中 $\langle \dots \rangle$ 符號的意義十分不清礎。

(20) 是應用基本假設的結果，因為它是個大數。所以 (17) 右邊的取平均值 $\langle \dots \rangle$ 沒有作用。這一點若不清礎，請復習第六章末節。

(21) 是個十分重要而有趣的結果。它指出低頻率振動對原子的位移頗有影響 (因為積分中的 $1/\omega^2$)。如 ω 小，則 $g(\omega) \propto \omega^2$ ，(見 (6.42))，正好把 $1/\omega^2$ 抵消了。但如果晶體是在二度空間內 (例如附在一平面上的一層原子)，則 $g(\omega) \propto \omega$ 。(21) 這積分就出了毛病。一般說來， d 度空間的晶體有 $g(\omega) \propto \omega^{d-1}$ 結果，(21) 大致是

$$\begin{aligned}\langle u^2 \rangle &\propto \frac{T}{\theta_D} \lambda^2 \int_0^1 \frac{dx}{x} x^{d-2}, \\ \lambda &\equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mk\theta_D}}.\end{aligned}\tag{23}$$

θ_D 是底拜溫度， λ 大致是原子在此溫度的波長，(23) 用的 $g(\omega)$ 是 (6.42) 的推廣 ($x = \omega/\omega_D$)。當 $d \leq 2$ 時， $\langle u^2 \rangle \rightarrow \infty$ ，即低頻率振動，使原子位移擴大到不可收拾。這結

果以後會詳談，(見第廿九章)。除此以外，以上結果指出，原子位移不大，因為 θ_D 大致是 300°K (見表 (6.1))， λ 大致是 $0.5\text{\AA}$ 左右。

2. 獨立的檢驗

上節的各例子，明顯地指出了獨立的重要性。互相獨立的變數，可以個別考慮。這把許多複雜的問題，簡化不少。現在我們來討論獨立現象的一些基本問題。

此地談的「獨立」或「不相干」，並不是指分離或不相連接。例如，有兩個單擺互不相連，各自擺動。令其位移各為 $X_1(t) = \cos \omega t$ ， $X_2(t) = \cos(\omega t + \phi)$ 。這兩單擺照日常的說法是獨立不相干的。但是，如果它們有相同的頻率，則（假定 $\langle X_1 \rangle = \langle X_2 \rangle = 0$ ）

$$\begin{aligned} C_{12} = \langle X_1 X_2 \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T dt X_1(t) X_2(t) \\ &= \frac{1}{2} \cos \phi + O\left(\frac{1}{\omega T}\right). \end{aligned} \quad (24)$$

即 X_1, X_2 不是獨立變數（假設 $\phi \neq \pi/2$ ）。因此，分離、不相連，或無交互作用，都不能保證獨立性。若把上例「時髦化」，則是兩個雷射光源，頻率相同。兩道光的干涉清晰可測。

注意 ① 我們一向把觀測時間 T 看作有限長的時間。 T 的長短，視分析的對象而定。② 在此我們重申統計為機率和平均值的資料來源。不同的統計步驟，決定不同的機率和平均值。每種問題都不一樣，需要某種對它合用的統計步驟。有許多實驗是要作多次觀測，除了每次時間平均之外，還得來一次總平均。甚至整個過程還要在幾個不同的物體上重覆，再來一次平均。無論如何，只要弄清楚統計步驟，一切都沒問題。

要適合上節所述獨立的定義，是不簡單的事。要檢驗一羣變數是否互相獨立，非常困難。事實上，一般應用並不需要完全的獨立性。也就是說，即使一羣變數並不完全適合獨立性的定義，許多有用的結果也不會受太大影響。

我們先看個例子，以說明獨立性條件之不易適合。

【例】某樣品集為 4 個球，編號為 $S = 1, 2, 3, 4$ 。分類為所有子集。機率為子集中球數除以 4，令 X, Y, Z 為三個變數，(三種樣品性質)。變數各有二值，+1 或 -1，我們指定： X 為顏色，+1 為黃，-1 為紅。 Y 為重量，+1 為重，-1 為輕。 Z 為質料，+1 為硬，-1 為軟。

資料列表如下：

球 特性	1	2	3	4
色 X	黃 1	黃 1	紅 -1	紅 -1
量 Y	重 1	輕 -1	重 1	輕 -1
質 Z	硬 1	軟 -1	軟 -1	硬 1

顯然，黃紅各半，輕重各半，硬軟各半。因此，

$$\rho(X) = \rho(Y) = \rho(Z) = \frac{1}{2}. \quad (25)$$

再者，黃球中有一半是重的，一半是輕的，一半硬，一半軟，紅球中亦然。 X, Y, Z 兩兩獨立，即

$$\begin{aligned} \rho(X|Y) &= \rho(X), \\ \rho(X|Z) &= \rho(X), \\ \rho(Y|Z) &= \rho(Y) \quad \text{等。} \end{aligned} \quad (26)$$

但是 X, Y, Z 卻不是互相獨立，因為

$$\rho(X|Y, Z) \neq \rho(X) \quad (27)$$

又重又硬的只能是黃的？沒有紅的，輕軟者也必是黃的。

並且，黃輕必軟，紅輕必硬，等等。因此，雖然任兩個變數都互相獨立，三個變數並不能互相獨立。

由此例不難看出，若有許多變數，檢驗獨立性質是一大難題。如果證實了任兩變數互相獨立，並不表示任三變數互相獨立。同理，驗證了三；不足以知四。

我們要討論的變數，自然是有關各分子運動的變數。由上節諸例子可見一斑。變數太多，要檢驗其獨立性，真是太困難了。但是，這種檢驗，並不常需要。例如，上節中長鏈分子一例，求 $\langle R^2 \rangle$ 。只要

$$\sum_{i \neq j} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \ll Nl^2, \quad (28)$$

則結果 $\langle R^2 \rangle = Nl^2$ 就可以成立。也就是說，只要各兩個 $\mathbf{r}_i$ 獨立就行了。是否每三個獨立，每四個獨立，並沒有關係。在很多應用中，每兩個獨立性檢定了，就夠了。當然，也有許多情況要求得多些。

獨立現象有一個十分重要的結果，即中央極限定理，我們在下一章講它，這定理可用來估計許多變數的獨立性。

3. 不規則數列

上一章的第 2 節（見 (10.12)）曾討論從電話本中抄下的一列數字。這列數字是「不規則數列」的一個例子。這類數列，又稱「隨機數列」，列中之數曰「隨機數」。

投骰子多次所現的點數，也是一列不規則數。我們大致知道什麼叫不規則，每次投骰子，都是「獨立事件」。這一次和上一次，下一次都「不相干」。這樣得出的數列是「不規則」的或「混亂」的。

我們常把「隨機」和「隨意」或「任意」或「不知」「不確定」混為一談。投骰子時是隨意投，事先不知結果。這種想法是不對的。例如，我們「任意」寫下的一列數字，

大概都不夠「不規則」。如要一列夠不規則的數列，我們必需要去查「隨機數表」，或用計算機程式求出。讀者想想：查表，計算而得的數列，是再「確定」不過了。任意寫的，反而不合格。

投骰子求出的數列是夠不規則了。但請注意：我們需要骰子為工具。骰子給出的數列，不得「任意」更改。

當然，我們需要對「不規則」有明確的定義。用這定義來檢驗一數列，決定其「不規則」的程度。我們需要以統計為定義之本。數列必須很長。定義很簡單：令 $X_1, X_2, X_3 \dots$ 為某數列。如果各數互相獨立，則此數列為不規則。互相獨立的定義是由統計決定：

$$\text{令 } \langle f(X) \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=k}^{N+k} f(X_i) \quad (29)$$

這平均值必須大致不隨 N 、 k 改變。 N 為一大數。假設數列比 N 要長許多。令

$$X_i(r) = X_{i+r}, \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

如果

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{i=k}^{N+k} f(X_i) g(X_{i+r}) &\equiv \langle f(X(0))g(X(r)) \rangle \\ &= \langle f(X) \rangle \langle g(X) \rangle, \quad r = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

則各 $X(r)$ 互相獨立，即數列為不規則。 f, g 為隨便兩個函數。在許多應用，我們只須要考慮相干函數

$$C(r) \equiv \langle X(r)X(0) \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (32)$$

$$\text{如果 } r \neq 0, \quad C(r) = 0, \quad (33)$$

則數列可視為不規則。

我們「任意」寫一系列數字，大概不會通過 (31) 或 (33) 的考驗。(10.12) 數列大致通過。(見 (10.19))。和統計力學有關的數列，多是時間的函數即物體的各運動變數。雖不是一列分立數字，但不規則性仍可定義。例如 $n(t)$ 為氣體中某小區域內的分子數。我們可以定義它的時間相干函數：

$$\begin{aligned} C(t) &\equiv \langle n(t)n(0) \rangle - \langle n \rangle^2 \\ &\equiv \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt' [n(t'+t)n(t') - \langle n \rangle^2], \\ \langle n \rangle &\equiv \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt' n(t'), \end{aligned} \quad (34)$$

觀測時間 $\mathcal{T}$ 須是相當長。如果 $C(t)$ 只在 $t \leq \tau$ 時非零，即

$$C(t) = 0, \quad t \gg \tau, \quad (35)$$

則我們稱 τ 為相干時間。在大於 τ 的時間尺度下， $n(t)$ 為不規則，或先後獨立。

根據許多實驗的結果，平衡中物體的各變數，都有這先後獨立的特性。(這特性的由來，仍不清楚)，由於電子計算機的發明，很長的隨機數列 (可以百萬計) 可以求得，利用這些數列，我們可以摹擬分子運動各變數，以計算平衡性質，這種計算，將在第二十二章討論。

4. 散射實驗和相干函數的測定

要看某物體的一些運動細節，我們可以射入一些粒子，(如光、中子、電子等)，測量被物體散射的粒子的動量、能量及自轉的分佈。從測量的結果，可以推測物體的一些底細。散射實驗直接測定的是某些相干值，現在略略複習一點常識。

假定我們用中子照射某物體。物體的衆分子對中子的影響是一個對中子作用的位能 $U(\mathbf{x}, t)$ 。假定這作用能是

$$U(\mathbf{x}, t) = \sum_i v(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (36)$$

$\mathbf{x}$ 是中子的位置， $\mathbf{r}_i(t)$ 是分子 i 在時刻 t 的位置。中子和一個分子間的作用能為 $v(\mathbf{x} - \mathbf{r})$ 。 $\mathbf{x} - \mathbf{r}$ 為中子和分子的相對位置。 $U(\mathbf{x}, t)$ 為中子和所有分子的作用能。假定各分子位置 $\mathbf{r}_i(t)$ 為已知。略去中子自轉，中子的波動方程式是

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t), \quad (37)$$

m 為中子質量。令 $a_{\mathbf{q}}(t)$ 為 ψ 的平面波展開係數：

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}, t) &= \sum_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}'}(t) e^{-i\epsilon' t} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{x}}, \\ \epsilon' &\equiv \frac{\mathbf{q}'^2}{2m}. \end{aligned} \quad (38)$$

令入射中子的動量為 $\mathbf{q}$ 。令 $t = 0$ 時

$$\psi(\mathbf{x}, 0) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}. \quad (39)$$

假設 U 為非常微弱的位能，則 (37) 可作

$$i \frac{\partial}{\partial t} a_{\mathbf{q}'}(t) = \langle \mathbf{q}' | U | \mathbf{q} \rangle e^{i\omega t} + O(U^2), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}' | U | \mathbf{q} \rangle &= \int d^3 \mathbf{x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} U(\mathbf{x}, t) \\ &\equiv U_{\mathbf{k}}(t), \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &\equiv \mathbf{q}' - \mathbf{q}, \\ \omega &\equiv \epsilon' - \epsilon = (\mathbf{q}'^2 - \mathbf{q}^2) / 2m \\ &= (\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{k} / 2m. \end{aligned} \quad (42)$$

$\mathbf{k}$ 是中子因散射而得的動量, ω 為所得的能量。因此, 在時間 $\mathcal{T}$, 中子動量改變成 $\mathbf{q}'$ 之幅度為 (40) 之解

$$a_{\mathbf{q}'}(\mathcal{T}) = -i \int_0^{\mathcal{T}} dt e^{i\omega t} U_{\mathbf{k}}(t), \quad (43)$$

它的平方除以 $\mathcal{T}$, 為單位時間的散射機率

$$\begin{aligned} P(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}') &= \frac{|a_{\mathbf{q}'}(\mathcal{T})|^2}{\mathcal{T}} \\ &= \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt_1 \int_0^{\mathcal{T}} dt_2 e^{i\omega(t_1-t_2)} U_{\mathbf{k}}^*(t_2) U_{\mathbf{k}}(t_1) \\ &\equiv P(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (44)$$

$P(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}')$ 可以從實驗求得。不同的 $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ 值導致不同的 $\mathbf{k}$, ω 值。從 $P(\mathbf{k}, \omega)$, 我們可以求出一些相干函數。我們先看對 ω 積分的結果。

(甲) 同時相干值

$$\text{因為 } \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} = 2\pi\delta(t),$$

所以 (44) 的 ω 積分是

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega P(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{2\pi}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt U_{\mathbf{k}}^*(t) U_{\mathbf{k}}(t) \\ &\equiv 2\pi \langle U_{\mathbf{k}}^* U_{\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (45)$$

注意: 除非特別註明, 尖括號 $\langle \cdots \rangle$ 指時間平均值。 $U_{\mathbf{k}}$ 和分子密度有直接關係, 由 (36) 得

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}}(t) &= v_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}(t), \\ v_{\mathbf{k}} &= \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} v(\mathbf{x}), \\ \rho_{\mathbf{k}}(t) &= \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}, t), \\ \rho(\mathbf{x}, t) &= \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i(t)). \end{aligned} \quad (46)$$

因此, 從 (45) 可得

$$A \equiv \frac{1}{2\pi |v_{\mathbf{k}}|^2} \int d\omega P(\mathbf{k}, \omega) = \langle \rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (47)$$

令

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}} \rangle &\equiv |\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + \langle \rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}} \rangle_c, \\ \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle &\equiv \langle \rho(\mathbf{x}) \rangle \langle \rho(\mathbf{x}') \rangle + \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle_c, \end{aligned} \quad (48)$$

則

$$A = |\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle_c. \quad (49)$$

於是，分子密度的起伏的相干函數可以從散射實驗求得。假定 $\rho(\mathbf{x})$ 和 $\rho(\mathbf{x}')$ 在 $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \gg \xi$ (相干距離) 之外不相干。再假定 ξ 為一微觀尺度，物體為均勻，則 (49) 可以簡化成

$$A = V \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c. \quad (50)$$

假定 $\mathbf{k} \neq 0$ 。V 是物體的容積。

(乙) 異時相干值

如果不對 ω 積分，我們可以從 (44) 得到分子密度在不同時間的相干值。分析如下：
令 $t = (t_1 + t_2)/2$, $t' = t_1 - t_2$ 得

$$P(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}') = \frac{1}{\mathcal{T}} \int dt' e^{i\omega t'} \int dt U_{\mathbf{k}}^* \left(t - \frac{t'}{2} \right) U_{\mathbf{k}} \left(t + \frac{t'}{2} \right), \quad (51)$$

t, t' 的積分區域見圖 1

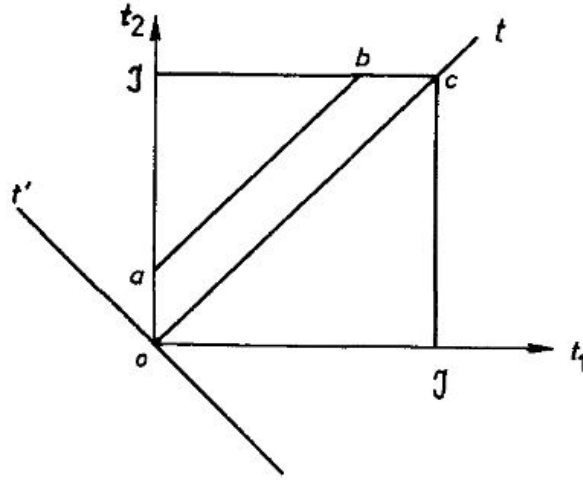


圖 1

在一定的 t' ，求 dt 積分是沿著 45° 的斜線，如圖中的 a, b 。令

$$\begin{aligned} & \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} dt U_{\mathbf{k}}^* \left(t - \frac{t'}{2} \right) U_{\mathbf{k}} \left(t + \frac{t'}{2} \right) \\ & \equiv |\langle U_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + \langle U_{\mathbf{k}}^* U_{\mathbf{k}}(t') \rangle_c, \end{aligned} \quad (52)$$

平均值是在 t_a 到 t_b 這段時間內的平均值。(52) 的最後一項是 $U_{\mathbf{k}}$ 和它時間 t' 後之值的相干值。現在假設：如果 t' 比某相干時間 τ 長很多則這相干值趨於零。並且，假設 $\langle U_{\mathbf{k}} \rangle$ 約為一常數。如果這些假設成立，則 $t_b \approx \mathcal{T}$, $t_a \approx 0$ 。將 (52) 代入 (51) 得

$$P(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi\delta(\omega) |\langle U_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + \int dt' e^{i\omega t'} \langle U_{\mathbf{k}}^* U_{\mathbf{k}}(t') \rangle_c. \quad (53)$$

用 (46)，這式子可化為

$$\frac{1}{|v_{\mathbf{k}}|^2} P(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi \delta(\omega) |\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + V \int dt d^3 \mathbf{r} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(0, 0) \rangle_c, \quad (54)$$

這是 (49) 的推廣。(49) 是此式的 ω 積分。這些結果把密度的起伏特性和散射率連起來。相干值是對時間的平均值。定義非常清楚。這些結果並不涉及任何熱力學觀念，更未涉及統計力學的基本假設。

討論問題十一

1. 令 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 為獨立變數。求乘積

$$y = x_1 x_2 \dots x_n \quad (55)$$

之分佈。假定每個 x_i 的分佈都是常態，且 $\langle x_i^2 \rangle = 1$, $\langle x_i \rangle = 0$

2. 求

$$y = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^{1/2} \quad (56)$$

之分佈。 x_i 如上題。(楊維哲，104 頁)

3. 令數列 $x_1, x_2, x_3, \dots$ ，由

$$x_{n+1} = 4\lambda x_n (1 - x_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (57)$$

計算得來。 x_1 和 λ 之值須先選定。試用袖珍計算機求此數列。取 $0 < x_1$, $\lambda < 1$ 。在 λ 接近於 1 時，此數列近乎不規則。(進一步分析，見 Feigenbaum (1978))。

4. 令

$$x_n = \sin(2^n), \quad n = 1, 2, \dots \quad (58)$$

討論此數列的不規則性。

5. 令隨機變數 x 在 $0 < x < 1$ 中有均勻分佈。求

$$t \equiv \tau \ln \frac{1}{x} \quad (59)$$

的分佈。 τ 是一常數。答： $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ ，即指數分佈。

因此，我們可以從平均分佈的隨機數列，得到一指數分佈的隨機數列。

6. 常態分佈將在第十二章詳細講，在此先預習一下。此分佈該早已不陌生。氣體分子速度分佈即為常態。

$$\rho(v_x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} e^{-v_x^2/2\sigma^2}$$

$$\sigma^2 \equiv \langle v_x^2 \rangle = \frac{T}{m}.$$
(60)

求常態分佈 $\rho(y)$ 的

(A) $\langle y^{2n} \rangle$,

(B) $\langle e^{-iky} \rangle$ 。

7. 從平均分佈的數列求常態分佈數列。

這不像指數分佈一般簡單 (見問題 5)，但也不太難。步驟如下：

(甲) 取平均分佈的隨機數 $0 < r < 1$, $0 < \theta < \pi$ 。

(乙) 令

$$Z = \left[2 \ln \frac{1}{r} \right]^{1/2},$$

$$t = \sigma Z \cos \theta.$$
(61)

則 t 為常態分佈之隨機數, $\langle t^2 \rangle = \sigma^2$, $\langle t \rangle = 0$ 。

試導出以上步驟。注意: $r = e^{-Z^2/2}$, 故 Z 的分佈一如二度空間分子的速度分佈。 t 則是速度在一指定方向之投影。讀者可自創其他方法。

8. 如果 (36) 改成

$$U(\mathbf{x}, t) = \sum_i v(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i(t)) \mathbf{s}_i(t) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t),$$
(62)

即中子自轉 σ 和分子自轉 s_i 有作用，則散射率和分子的自轉相干函數關係為何？

注意，此地 U , σ 都是 2×2 方陣。中子的波函數有二分量。散射過程有自轉不變的，也有自轉改變的。分子自轉可看成古典力學變數。

9. 試將第 4 節的內容全用量子力學分析。

10. 試證

$$\begin{aligned} \text{(A)} \quad & P(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n) \\ &= P(A_1 | A_2, A_3, \dots, A_n) P(A_2 | A_3, A_4, \dots, A_n) \\ &\quad \dots P(A_{n-2} | A_{n-1}, A_n) P(A_{n-1} | A_n) P(A_n). \end{aligned}$$
(63)

(B) 令 $A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_n = E$ 。且各類不相交，即 $A_i \cap A_j = A_i \delta_{ij}$ 。試證 (「貝斯定理」)：

$$P(A_i | B) = \frac{P(A_i) P(B | A_i)}{\sum_j P(A_j) P(B | A_j)}.$$
(64)

11. 某考生做答時有機率 $(1-p)$ 的情形是猜, p 的情形是知道如何答, 若是猜, 猜對的機率是 r , 今設此生答對了, 你想他是不是猜的?

12. 令 y_{ij} 為 $n \times n$ 方陣的各目, $y_{ij} = +1$ 或 -1 , 各有機率 $1/2$, 各 y_{ij} 互相獨立。求這種方陣的行列式平方

$$\xi_n = [\text{Det}(y)]^2 \quad (65)$$

的平均值。答: $\langle \xi_n \rangle = n!$ 。

(以上 3 題及解答, 見楊維哲「機率論」第 0 章)。

第十二章 許多獨立變數之和

獨立性有一個十分重要的結果，就是「中央極限定理」。這定理指出：如果 N 為一大數，則 N 個大致獨立的變數之和，大致作常態分佈。分佈之寬度與 $\sqrt{N}$ 成正比，「大致」的意思，當然會仔細講。我們用兩種方法來推導這定理，第一種直截了當，第二種比較轉彎抹角。第一種見定理之大概，第二種探其深處。然後我們舉例討論這定理的應用。我們穿插一點有關「連接值」的材料，連接值在一般討論展開計算法會十分有用。在這一章我們用它來分析中央極限定理。然後用這定理來討論統計力學的基本假設，並把這假設擴充，使它在原則上和應用上都更趨完整有效。

1. 常態分佈

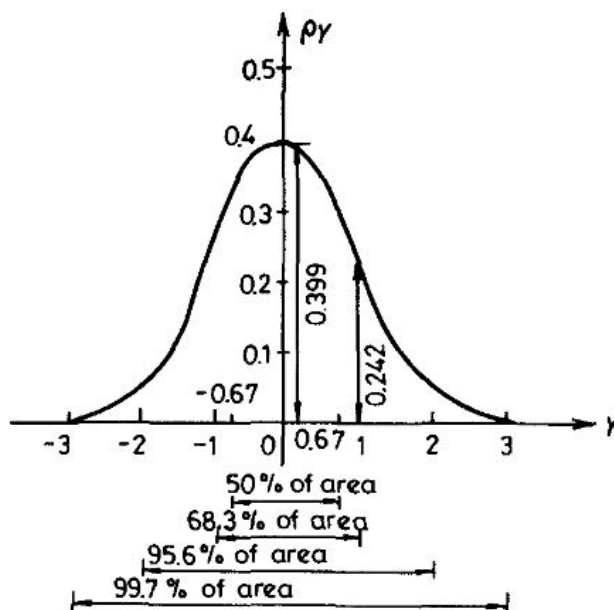


圖 1 常態分佈 $\sigma = 1$

常態分佈的定義是

$$\rho(Y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-Y^2/2\sigma^2}. \quad (1)$$

它的一些特性由圖 1 可見。

它的特性也可以用各種平均值的表示：

$$\begin{aligned} \langle Y^2 \rangle &= \sigma^2, \\ \langle Y^{2n} \rangle &= \frac{(2n)!}{2^n n!} \sigma^{2n}, \\ \langle Y^{2n+1} \rangle &= 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots. \end{aligned} \quad (2)$$

這些結果可直接由 (1) 積分得來，它們也可以用一個十分簡單的式子表示：

$$\begin{aligned} f(k) &= \langle e^{-ikY} \rangle = e^{-k^2 \sigma^2 / 2}, \\ \rho(Y) &= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikY} f(k), \end{aligned} \quad (3)$$

$f(k)$ 是 $\rho(Y)$ 的「特性函數」。把它展開成 k 的級數，即得 (2)。

2. 中央極限定理，簡單說法

令 $X_1, X_2, \dots, X_N$ 為 N 個互相獨立的變數。假設 $\langle X_i \rangle = 0$ 。令

$$Y \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} (X_1 + X_2 + \dots + X_N). \quad (4)$$

現在來求 Y 的特性函數：

$$\begin{aligned} \langle e^{-ikY} \rangle &= \left\langle e^{-ik(X_1 + X_2 + \dots + X_N)/\sqrt{N}} \right\rangle \\ &= \left\langle \prod_{j=1}^N e^{-ikX_j/\sqrt{N}} \right\rangle \\ &= \prod_{j=1}^N \left\langle e^{-ikX_j/\sqrt{N}} \right\rangle \\ &= \exp \sum_{j=1}^N A_j(k/\sqrt{N}). \end{aligned} \quad (5)$$

$$A_j \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \equiv \ln \left\langle e^{-ikX_j/\sqrt{N}} \right\rangle. \quad (6)$$

假設 N 為大數，把 $A_j(k/\sqrt{N})$ 展開，得

$$A_j \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \approx A_j(0) + \frac{k^2}{2N} A_j''(0) + \frac{k^3}{N} O(N^{-1/2}). \quad (7)$$

注意: k 的一次項是 0, 因為它和 $\langle X_j \rangle = 0$ 成正比, 二次項是

$$A_j''(0) = -\langle X_j^2 \rangle. \quad (8)$$

這些可以直接由 (6) 得來。將 (7) 代入 (5), 即得

$$\begin{aligned} \langle e^{-ikY} \rangle &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} k^2 \sigma^2 + O \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right) \right\}, \\ \sigma^2 &\equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle X_j^2 \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

這就是「中央極限定理」, 即 Y 的分佈為常態, 因為 (9) 和 (3) 一樣, 只要我們略去 $O(1/\sqrt{N})$ 。如果 $\langle X_j \rangle \neq 0$ 則

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \langle X_j \rangle. \quad (10)$$

$Y - \langle Y \rangle$ 之分佈為常態, 把 (9) 的 Y 改為 $Y - \langle Y \rangle$ 既可。

即然 Y 之分佈為常態, 寬 σ , 所以 $Y/\sqrt{N}$ 之分佈亦然。其寬為 $\sigma/\sqrt{N}$, 變數 $Y/\sqrt{N}$

$$\frac{Y}{\sqrt{N}} = \frac{(X_1 + X_2 + \cdots + X_N)}{N} \quad (11)$$

可以說是 N 個 X_i 的「平均」, 如果 N 很大, 則 $\sigma/\sqrt{N}$ 很小, 即「平均」和這「平均」的平均值

$$\langle (X_1 + X_2 + \cdots + X_N) / N \rangle \quad (12)$$

相差甚微, 即起伏很小。也就是說, 把 N 個獨立變數加起來, 除以 N , 各 X_i 的起伏就大致抵消掉了。當然 $\sqrt{N}Y = X_1 + X_2 + \cdots + X_N$ 的分佈寬度是 $\sqrt{N}\sigma$ 。把 N 個獨立變數加起來, 起伏之增長是 $\sqrt{N}$, 不是 N 。

注意: (9) 的 k 不可以太大, 如果 $k \geq \sqrt{N}$, 則 (9) 不成立。因此, 所謂 Y 的常態分佈, 是限於 Y 的低次方平均值之計算。現在看些例子。

【例】二項分佈

在第十一章 (見 (11.10) 左右的討論) 我們曾討論

$$\begin{aligned} n &= \sum_{i=1}^N n_i, \\ n_i &= 0, \text{ 或 } 1, \end{aligned} \quad (13)$$

的分佈, $n_i = 1$ 的機率為 p , 且各 n_i 互相獨立, 結果 n 的分佈為二項分佈

$$\begin{aligned} \rho(n) &= p^n q^{N-n} \binom{N}{n} \\ q &= 1 - p. \end{aligned} \quad (14)$$

用中央極限定理，得

$$\rho(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/2N\sigma^2} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \right) \\ &= p(1-p) = pq. \end{aligned} \quad (16)$$

表 1 示 $N = 2500$, $p = 0.02$ 的 $\rho(n)$ ，大致告訴我們 (14) 和 (15) 有多接近。注意

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= 50, \\ N\sigma^2 &= 49. \end{aligned} \quad (16)$$

表 1

n	(14)	(15)
25	0.0000	0.0001
30	0.0006	0.0010
35	0.0052	0.0057
40	0.0212	0.0205
45	0.0460	0.0442
50	0.0569	0.0570
55	0.0424	0.0442
60	0.0199	0.0205
65	0.0061	0.0057
70	0.0013	0.0010
75	0.0002	0.0001

【例】令變數 $X_i, i = 1, 2, \dots, N$ 之分佈為

$$\rho(X_i) = \frac{a_i}{\pi(a_i^2 + X_i^2)}, \quad (18)$$

a_i 為正值常數。求各 X_i 之總和之分佈。

令總和為

$$X = X_1 + X_2 + \dots + X_N. \quad (19)$$

因為 $\langle X_i^2 \rangle$ 為無窮大，故中央極限定理不能用。讀者試證： X 之分佈為

$$\begin{aligned} &\frac{Na}{\pi(N^2a^2 + X^2)}, \\ &a \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i. \end{aligned} \quad (20)$$

3. 高次平均值和連接值

我們先把相干值的定義推廣。先前所定

$$\langle X^2 \rangle = \langle X \rangle^2 + \langle X^2 \rangle_c,$$

即

$$\langle X^2 \rangle_c = C \equiv \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (21)$$

$\langle X^2 \rangle_c$ 可叫做二次「相干值」。我們再給它多加一個名字，叫「連接值」。不同變數的二次相干值或連接值 $\langle X_i X_j \rangle_c$ 的定義是

$$\langle X_i X_j \rangle = \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle + \langle X_i X_j \rangle_c. \quad (22)$$

如果 X_i, X_j 互相獨立，則其相干值為 0，或連接值為 0。(21) 是 (22) 的特殊情形， $i = j$ 的情況。再推廣，令

$$\begin{aligned} \langle X_i X_j X_k \rangle &= \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \langle X_k \rangle \\ &\quad + \langle X_i X_j \rangle_c \langle X_k \rangle + \langle X_i X_k \rangle_c \langle X_j \rangle \\ &\quad + \langle X_j X_k \rangle_c \langle X_i \rangle + \langle X_i X_j X_k \rangle_c. \end{aligned} \quad (23)$$

最後一項是「三次連接值」。

三次的情形，比二次複雜多了。三個中如果有兩個不互相獨立，則三個就不是獨立的了。 X_i, X_j, X_k 三者之相干，有來自兩兩相干者，除此之外是來自「純淨」的三者相干，是為「三次連接值」 $\langle X_i X_j X_k \rangle_c$ 。如果 X_i, X_j, X_k 互相獨立，則三者中任兩者必互相獨立，即 $\langle X_i X_j \rangle_c = \langle X_j X_k \rangle_c = \langle X_k X_i \rangle_c = 0$ 。不過，如果任兩變數獨立，並不保證三變數互相獨立（見上一章第 2 節）。因此，討論二次以上乘積的平均值，我們可以把「相干值」看成一些「連接值」乘積的組合。

四次連接值 $\langle X_i X_j X_k X_l \rangle_c$ 可照樣定義：

$$\begin{aligned} \langle X_i X_j X_k X_l \rangle &= \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \langle X_k \rangle \langle X_l \rangle \\ &\quad + \langle X_i X_j \rangle_c \langle X_k \rangle \langle X_l \rangle + \cdots \\ &\quad + \langle X_i X_j \rangle_c \langle X_k X_l \rangle_c + \cdots \\ &\quad + \langle X_i X_j X_k \rangle_c \langle X_l \rangle + \cdots \\ &\quad + \langle X_i X_j X_k X_l \rangle_c. \end{aligned} \quad (24)$$

上述的特殊情形，如 (23)(24) 中各變數相等，則

$$\begin{aligned} \langle X^3 \rangle &= \langle X \rangle^3 + 3 \langle X^2 \rangle_c \langle X \rangle + \langle X^3 \rangle_c \\ \langle X^4 \rangle &= \langle X \rangle^4 + 6 \langle X^2 \rangle_c \langle X \rangle^2 + 3 \langle X^2 \rangle_c^2 \\ &\quad + 4 \langle X^3 \rangle_c \langle X \rangle + \langle X^4 \rangle_c. \end{aligned} \quad (25)$$

(22)—(25) 叫做多次平均值的「連接值展開式」。這些展開式可以用簡圖代表 (見圖 2)。

這些圖有助於記憶和分析, 每個連接值都以一組連接起來的點代表, 分離的是各變數個別的平均值。

$$\begin{aligned}
 \langle X_i X_j \rangle &= \begin{array}{c} \bullet \\ i \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ j \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ i \quad j \end{array} \\
 \langle X_i X_j X_k \rangle &= \begin{array}{c} \bullet \\ j \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ i \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ k \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right) + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\
 \langle X_i X_j X_k X_e \rangle &= \begin{array}{c} i \bullet \quad j \bullet \\ e \bullet \quad k \bullet \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \right. \\
 &\quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \left. \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} + \right. \\
 &\quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \left. \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \right. \\
 &\quad \left. \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right) + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \end{array}
 \end{aligned}$$

圖 2 連接值展開式

更高次的平均值的展開式更長, 在下一節我們會討論合用於所有次數的展開定理。現在先看看 $\langle X^2 \rangle_c$ 在高次方平均值里的地位。令 $\langle X_i \rangle = 0$ (如果 $\langle X_i \rangle \neq 0$, 我們可以把 $\langle X_i \rangle$ 從 X_i 中減去, 則新變數之平均值為 0。因此, 要求 $\langle X_i \rangle = 0$, 算不了什麼。) 在 $2n$ 次平均值的展開式中, 有 A_n 項只含二次連接值,

$$A_n = \frac{(2n)!}{2^n n!}. \quad (26)$$

A_n 這數目自然是把 $2n$ 變數配成對的配法總數。因此, 如有一個變數 X , 則 $\langle X^{2n} \rangle$ 的展開式為

$$\langle X^{2n} \rangle = \frac{(2n)!}{2^n n!} \langle X^2 \rangle_c^n + R. \quad (27)$$

R 中各項, 每項含有至少一個至少三次或四次的連接值, 同理

$$\langle X^{2n+1} \rangle = \left(\frac{2n+1}{3} \right) A_{n-1} \langle X^3 \rangle_c \left[\langle X^2 \rangle_c^{n-1} + R' \right], \quad (28)$$

R' 中每項含有至少一個至少三次或四次的連接值。

讀者請注意：

① 各連接值可以寫成各平均值之展開式，把 (21)~(25) 倒過來解就是。例如：

$$\begin{aligned}\langle X_i X_j \rangle_c &= \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle, \\ \langle X^3 \rangle_c &= \langle X^3 \rangle - 3 \langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2 \langle X \rangle^3.\end{aligned}\quad (29)$$

② 如果 Y_i 為 X_i 的線性組合，即

$$Y_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j, \quad (30a)$$

α_{ij} 為常數，則

$$\langle Y_i Y_j \rangle_c = \sum_{k,l} \alpha_{ik} \alpha_{jl} \langle X_k X_l \rangle_c. \quad (30b)$$

更高次的亦然，讀者試證之。

如果 $Y = f(X)$ 不是 X 的線性組合，則像 (30b) 這種結果就不成立。例如：

$$\begin{aligned}\text{令 } \langle X \rangle &= 0; \quad Y = X^2. \\ \text{則 } \langle Y^2 \rangle_c &= \langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2 \\ &= \langle X^4 \rangle - \langle X^2 \rangle^2, \\ \text{而 } \langle X^4 \rangle_c &= \langle X^4 \rangle - 3 \langle X^2 \rangle^2. \\ \text{所以 } \langle Y^2 \rangle_c &\neq \langle X^4 \rangle_c.\end{aligned}\quad (31)$$

也就是說 $\langle \dots \rangle$ 下這個 c 字是要靠變數來定義的。變數一改，定義也改，只有在 (30a) 線性組合的情形下不改。

4. 連接值展開定理

這定理是

$$\begin{aligned}f_c(k) &\equiv \ln \langle e^{-ikX} \rangle \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle_c \\ &= \langle (e^{-ikX} - 1) \rangle_c.\end{aligned}\quad (32)$$

$f_c(k)$ 可稱作 $\rho(X)$ 的「連接特性函數」。

這定理證明如下：

先把特性函數展開

$$\begin{aligned}f(k) &\equiv \langle e^{-ikX} \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-ik)^m}{m!} \langle X^m \rangle.\end{aligned}\quad (33)$$

再把 $\langle X^m \rangle$ 寫成連接值之組合，像圖 1。我們畫 m 個點，把這些點分組，每組內的點連接起來，各組間不連，每一組相連的點為一連接值。令 m_n 為含有 n 點的組數，即有 m_1 組有一點， m_2 組有兩點，等等。各組點數之和是：

$$m = \sum_n n m_n. \quad (34)$$

m_n 可以是零，或正整數。各 m_n 指定了，仍有許多不同的分組法，有多少？有

$$\frac{m!}{m_1!(1!)^{m_1} m_2!(2!)^{m_2} \cdots m_n!(n!)^{m_n} \cdots}. \quad (35)$$

(注意：如果 $m_i = 0$ 則 $0!$ 定為 1)。這結果很容易了解： m 點有 $m!$ 種排列。每組中各點交換，不產生新組，故要除以各 $n!$ 。同數各組交換亦不算新的分組，故除以各 $m_n!$ ，因此

$$\begin{aligned} \langle X^m \rangle &= m! \sum_{m_1, m_2, \dots} \frac{1}{m_1!} \left(\frac{\langle X \rangle}{1!} \right)^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left(\frac{\langle X^2 \rangle_c}{2!} \right)^{m_2} \cdots \frac{1}{m_n!} \left(\frac{\langle X^n \rangle_c}{n!} \right)^{m_n} \\ &\quad \cdots \delta(m - m_1 - 2m_2 - 3m_3 - \cdots - nm_n - \cdots). \end{aligned} \quad (36)$$

對 $m_1, m_2, \dots$ 的合計，各項必須適合 (34)。將 (36) 代入 (33) 得

$$\begin{aligned} f(k) &= \langle e^{-ikX} \rangle \\ &= \sum_m (-ik)^m \sum_{m_1, m_2, \dots} \delta(m - m_1 - \cdots - nm_n - \cdots) \\ &\quad \cdot \frac{1}{m_1! m_2! \cdots m_n! \cdots} \left(\frac{\langle X \rangle}{1!} \right)^{m_1} \cdots \left(\frac{\langle X^n \rangle_c}{n!} \right)^{m_n} \cdots \\ &= \prod_{n=0}^{\infty} \sum_{m_n=0}^{\infty} \frac{1}{m_n!} \left(\frac{\langle X^n \rangle_c}{n!} \right)^{m_n} (-ik)^{nm_n} \\ &= \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle_c \right\} \\ &= \exp \{f_c(k)\}. \end{aligned} \quad (37)$$

(32) 就由此得證，這是一個非常重要的結果。

以上這定理可以推廣到多變數的展開：

$$\begin{aligned} \ln \left\langle \exp \left\{ -i \sum_{\alpha} k_{\alpha} X_{\alpha} \right\} \right\rangle \\ = \left\langle \exp \left\{ -i \sum_{\alpha} k_{\alpha} X_{\alpha} \right\} - 1 \right\rangle_c. \end{aligned} \quad (38)$$

讀者試證之。

5. 中央極限定理，廣義說法

現在來看常態分佈的各連接值。各次的平均值 (見 (2)) 可以和 (27), (28) 比較，或者用 (2) 和 (32)，得

$$f_c(k) = -\frac{1}{2}k^2\sigma^2, \quad (39)$$

即

$$\begin{aligned} \langle Y^2 \rangle_c &= \sigma^2, \\ \langle Y^n \rangle_c &= 0, \quad n = 3, 4, 5, \dots \end{aligned} \quad (40)$$

也就是說，除了二次外，所有連接值都是 0，這就是常態分佈性質之總結。

現在來講中央極限定理。以下的推導是要把這定理的條件和伸縮性儘量說清楚。令 $X_1, X_2, \dots, X_N$ 為 N 個變數， N 相當大，且

$$\begin{aligned} \text{(甲)} \quad & \langle X_i \rangle = 0, \\ \text{(乙)} \quad & \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle X_i X_j \rangle_c \equiv \sigma^2 = O(1), \\ \text{(丙)} \quad & \frac{1}{N} \sum_{i,j,k} \langle X_i X_j X_k \rangle_c \equiv \mu_3 \leq O(1), \\ & \frac{1}{N} \sum_{j_1, \dots, j_n} \langle X_{j_1} X_{j_2} \cdots X_{j_n} \rangle_c \equiv \mu_n \leq O(N^{(n-3)/2}), \end{aligned} \quad (41)$$

$$\text{令 } Y = \frac{1}{\sqrt{N}} (X_1 + \cdots + X_N). \quad (42)$$

〔定理〕：如果 (甲)(乙)(丙) 成立，則

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \langle Y \rangle = 0, \\ \text{(ii)} \quad & \langle Y^2 \rangle_c = \sigma^2, \\ \text{(iii)} \quad & \langle Y^n \rangle_c \leq O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right), \quad n = 3, 4, \dots \end{aligned} \quad (43)$$

這頭兩行 (i)(ii) 太明顯了。(iii) 是這定理的本身，我們先看 $\langle Y^3 \rangle_c$ ：由 (42) 得

$$\langle Y^3 \rangle_c = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{i,j,k} \langle X_i X_j X_k \rangle_c = \frac{\mu_3}{\sqrt{N}}, \quad (44)$$

$n > 3$ 只是 (44) 的推廣：

$$\begin{aligned} \langle Y^n \rangle_c &= \frac{1}{N^{n/2}} \sum_{j_1, \dots, j_n} \langle X_{j_1} X_{j_2} \cdots X_{j_n} \rangle_c \\ &= \frac{\mu_n}{N^{n/2-1}}. \end{aligned} \quad (45)$$

因此，只要 (41) 成立，(43) 就成立，定理就這樣證明了。現在仔細看看它的含義：

① 結論 (43) 的含義是：因為除了 $O(1/\sqrt{N})$ ，(40) 和 (43) 相同。所以， Y 的各次平均值可以由常態分佈來計算，只要 $O(1/\sqrt{N})$ 可略去。有一個明顯的限制，即高次

的平均值不能用這結果。因為 $\langle Y^n \rangle$ 的連接值展開會有很多項，當項數有 $\sqrt{N}$ 這樣多，這 $O(1/\sqrt{N})$ 就不能忽略。因此， Y 的分佈可視為「常態」，只限於低次平均值之計算。

② 如果 $X_1, \dots, X_N$ 為互相獨立的變數，(41) 即成立。 σ^2 , μ_n , $n = 3, 4, \dots$ 都是 $O(1)$ 。

③ 如果它們不互相獨立，但每個變數只和至多 m 個其他變數相干，且 $m \ll N$ ，則 (乙) 式計和中至多有 Nm^2 項。(丙) 式至多有 Nm^n 項，(41) 也成立，定理也可以用。

④ 從一個實用的觀點來看，我們要算的常常只是 Y 的低次方的平均值而已。因此，只要 (41) 的 (甲)(乙) 及 (丙) 中的少數幾個 n 成立，定理就可以用了，用不著考慮 $X_1, \dots, X_N$ 是否真獨立。這是這定理所以有用的原因。我們不苛求，則它要求得也很少。

事實上，要檢驗一變數是否獨立，是難以做到的事，如果 N 很大，則更不用說。因此，我們用中央極限定理時，都用以上的實用觀點，這就是本章開始時提到的「大致」獨立，和「大致」常態分佈的意義。

這個定理不但很有實用價值，而且對一些基本觀念，也可作非常重要的指示。現在來看些示範例子。

6. 重複試驗和機率的測定

「重複實驗」在許多機率的應用上很重要。例如， $1/6$ 為得到骰子上 1 點的機率。這 $1/6$ 的意思是： N 次重複實驗的結果，「約有」 $N/6$ 次出現 1 點。這「約有」是什麼意思？照中央極限定理，「約有」是指 $(1/\sqrt{N})$ 的百分誤差。說的要仔細些：投 N 次骰子，令出現 1 點次數為 Y

$$Y = \sum_{i=1}^N n_i, \quad (46)$$

$n_i = 1$, 如果第 i 次得 1 點,

否則 $n_i = 0$ 。

如果 N 很大，則 Y/N 趨近於 $1/6$ 。如何趨近？我們把 Y 的試驗重複 M 回，(每回投 N 次) 得 M 個 Y 值， $Y_1, Y_2, \dots, Y_M$ 。根據中央極限定理，這些值的分佈該是常態，且 Y/N 的分佈寬度該是

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{5}{36} \right)^{1/2}. \quad (47)$$

這個值可以由這 M 回試驗測定

$$\begin{aligned} \sigma^2 &\equiv \left\langle \left(\frac{Y}{N} - \frac{1}{6} \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \left(\frac{Y_\alpha}{N} - \frac{1}{6} \right)^2. \end{aligned} \quad (48)$$

也就是說， N 越大， Y/N 越和 $1/6$ 接近。如果不是越接近，則 $1/6$ 這數字的意義就成了問題。每次投骰子，都被看成「獨立事件」。而一般講機率，多假設很多次重複獨立實驗，某事件的「發生機率」的定義只能正確到 $O(1/\sqrt{N})$ ， N 是重複試驗的次數。如果不重複多次，則這「發生機率」只是一個數學名詞而已。

以上的討論用到了中央極限定理。由此看來，機率本身的測定就需要這定理，而這定理的導出先要有機率。因此，這定理和機率這觀念本身是分不開的。

中央極限定理在某些情況下不能用，那麼在這些情況下，機率本身的定義是否就成了問題？我們可用一例子來討論這問題。令某變數 Y 的分佈為

$$\rho(Y) = \frac{1}{\pi(Y^2 + 1)}. \quad (49)$$

這分佈的 $\langle Y^2 \rangle$ 為無窮大，如果做 N 次試驗，得 $Y_1, Y_2, \dots, Y_N$ ，令

$$Z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i. \quad (50)$$

根據第 2 節的例子，(見 (18)–(20)) Z 的分佈和 (49) 一樣，即

$$\rho(Z) = \frac{1}{\pi(Z^2 + 1)}, \quad (51)$$

和 N 無關，也就是說，無論做多少次試驗， Y 的平均值都無法測準！這和上面的 $O(1/\sqrt{N})$ 完全不同。如果連 Y 的平均值都無法測定，機率有何意義？

以上的結果 (51) 確是告訴我們不能用重複實驗結果來計算 Y 的平均值。不過，用重複實驗來定 $\rho(Y)$ 仍是可以的，做 N 次試驗，統計 Y 發生在 a, b 之間的次數 $n(a, b)$ ：

$$\begin{aligned} n(a, b) &= \sum_{i=1}^N n_i \\ n_i &= 1, \text{ 如果 } a < Y_i < b \\ &= 0. \end{aligned} \quad (52)$$

n 是 N 個獨立變數之和，且 $\langle n_i^2 \rangle < 1$ 為有限，所以中央極限定理可用：

$$\frac{n(a, b)}{N} = \int_a^b dY \rho(Y) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (53)$$

從不同的 a, b 值，及 (53)， $\rho(Y)$ 可以測定。雖然 $\rho(Y)$ 測定，但都不是精確到可以求平均值

$$\int_{-\infty}^{\infty} dY \rho(Y) Y \quad (54)$$

的地步，因為 $Y \geq N$ 的機率是 $O(1/N)$ ，但對 (54) 的影響是 $NO(1/N) = O(1)$ 。這例子是告訴我們，如果某變數 X 的 $\langle X^2 \rangle_c \rightarrow \infty$ ，或 $\langle X^3 \rangle_c \rightarrow \infty$ ，則 $\langle X \rangle$ 的意義也就有了問題。

7. 不規則運動，擴散

假想一羣粒子，如花粉，重分子之類，游於水中不斷地被水分子碰。令 $\mathbf{p}$ 為某粒子的動量，則

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\alpha\mathbf{p} + \mathbf{f}(t) \quad (55)$$

是該粒子所受的力，這力自然是相當複雜。(55) 是一假設， $-\alpha\mathbf{p}$ 是摩擦阻力。 $\mathbf{f}$ 則假設為不規則。(55) 之解為

$$\mathbf{p}(t) = \int_0^\infty dt' e^{-\alpha t'} \mathbf{f}(t - t'). \quad (56)$$

現在假設 $\mathbf{f}$ 作快速起伏， $\langle \mathbf{f} \rangle = 0$ ，有相干時間 τ ，且

$$\frac{1}{\alpha} \gg \tau. \quad (57)$$

也就是，在時間 $1/\alpha$ 內，起伏許多次。相干時間的意義見上一章末節。令

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{1}{3} \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(0) \rangle \\ &\equiv \frac{1}{3\mathcal{T}} \int_0^\mathcal{T} dt' \mathbf{f}(t' + t) \cdot \mathbf{f}(t'). \end{aligned} \quad (58)$$

$\mathcal{T}$ 是一段很長的觀測時間， $\mathcal{T} \gg \frac{1}{\alpha}$ 。如果 $|t| > \tau$ ，則 $C(t) \approx 0$ ， $\mathbf{f}$ 在時間 τ 之外，是先後獨立。因為 $1/\alpha \gg \tau$ ；所以 (56) 指出 $\mathbf{p}(t)$ 可以看成是許多獨立變數之和。不同時間的 $\mathbf{f}$ (相隔 τ 以上) 是獨立的。因此，我們可以用中央極限定理得 p_x , p_y , p_z 的分佈：

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{p}) &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right)^3 e^{-p_x^2/2\sigma^2} e^{-p_y^2/2\sigma^2} e^{-p_z^2/2\sigma^2} \\ &= (2\pi\sigma^2)^{-3/2} e^{-p^2/2\sigma^2}, \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle \\ &= \int_0^\infty dt'_1 dt'_2 e^{-\alpha(t'_1+t'_2)} C(t'_1 - t'_2). \end{aligned} \quad (60)$$

上式由 (56) 的平方及 (58) 得來。因為 $1/\alpha \gg \tau$ ，上式積分是

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \int_0^\infty dt e^{-2\alpha t} \int_{-2t}^{2t} dt'' C(t'') \\ &\approx \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^\infty dt'' C(t''). \end{aligned} \quad (61)$$

根據能量均分定理， $\langle p_x^2 \rangle = mT$ 。因此，從 (61) 得

$$\alpha = \frac{1}{2Tm} \int_{-\infty}^\infty dt'' C(t''). \quad (62)$$

這是個十分重要的結果，它把摩擦係數和液體分子運動造成的起伏連起來了，是為「起伏消耗定理」，以後再詳談。

用中央極限定理，也可以求得粒子位移的分佈。令 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ 為某粒子的速度，則它從時刻 t 到 $t + t'$ 的位移是

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{r} &\equiv \mathbf{r}(t + t') - \mathbf{r}(t) \\ &= \int_0^{t'} dt'' \mathbf{v}(t'' + t) \circ\end{aligned}\quad (62')$$

$\mathbf{v}(t'')$ 為一不規則的速度，它的時間相干函數

$$\langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(0) \rangle = \langle v^2 \rangle e^{-\alpha t'} \circ \quad (63)$$

這結果是由 (55) 之解

$$\mathbf{v}(t' + t) = \mathbf{v}(t) e^{-\alpha t'} + \frac{1}{m} \int_0^{t'} dt'' e^{-\alpha t''} \mathbf{f}(t' + t - t'')$$

得來。假設速度 $\mathbf{v}(t)$ 和 t 以後的 $\mathbf{f}$ 不相干。如果 (62) 的 t' 比 $1/\alpha$ 大很多，則 $\Delta \mathbf{r}$ 是很多獨立變數之和。根據中央極限定理， $\Delta \mathbf{r}$ 的分佈是常態：

$$\begin{aligned}\rho(\Delta \mathbf{r}) &= (2\pi\sigma^2)^{-3/2} e^{-(\Delta \mathbf{r})^2/2\sigma^2} \\ \sigma^2 &= \frac{1}{3} \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle \circ\end{aligned}\quad (64)$$

σ^2 可以由 (62) 及 (63) 得來。

$$\begin{aligned}\frac{1}{3} \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle &= \frac{1}{3} \int_0^{t'} dt_1 \int_0^{t''} dt_2 \langle \mathbf{v}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle \\ &= \frac{1}{3} \int_0^{t'} dt_1 \int_{-2t}^{2t} dt'' \langle v^2 \rangle e^{-\alpha|t''|} \\ &\approx \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle \frac{t'}{\alpha} \circ\end{aligned}\quad (65)$$

這結果可以寫成比較熟知的擴散公式：

$$\begin{aligned}\rho(\Delta \mathbf{r}, t') &= (4\pi Dt')^{-3/2} e^{-(\Delta \mathbf{r})^2/4Dt'} \\ D &\equiv \frac{\langle v^2 \rangle}{3\alpha} = \frac{T}{m\alpha} \circ\end{aligned}\quad (66)$$

D 是擴散係數。

以上各量的平均值，都是對時間的平均。如果同時觀測許多粒子，則平均值看做是對這些粒子的平均也是一樣。如果在小區域 $d^3 \mathbf{r}'$ 內的粒子數為 $n(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'$ ，則時間 t 後這些粒子的位置分佈為

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) n(\mathbf{r}') \quad (67)$$

這 $n(\mathbf{r}, t)$ 是擴散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (68)$$

之解。

8. 巨觀變數的起伏

在第六章，最後一節，我們提到，大值變數分佈總是常態分佈。(見 (6.86))。這分佈是指活動範圍各形象的統計結果，這結論只適用於大值 (N 量級) 變數，這樣的常態分佈，是不是可以和中央極限定理扯上關係呢？

現在舉例討論這問題。把某物體分成兩半 1、2。令

$$\hat{A}(s) = H_1(s_1) - H_2(s_2) \quad (69)$$

H_1, H_2 為兩部的能量，這個變數在第六章分析過，(見 (6.84), (6.85) 及討論) 它的分佈是

$$\frac{\Gamma(E, A)}{\Gamma(E)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi K_A}} e^{-(A-\bar{A})^2/2K_A}。 \quad (70)$$

$\bar{A}$ 是 (6.85) 之解。在此 $\bar{A} = 0$ ，因為兩部份一樣大。 K_A 的定義是

$$-\frac{1}{K_A} = \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} = -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)。 \quad (71)$$

稍加整理，即得

$$K_A = T^2 C_v。 \quad (72)$$

$C_v = \partial E / \partial T$ 是物體的熱容率。

現在我們直接從分子運動的觀點來分析 $\hat{A}$ 值的分佈。我們先把 $\hat{A}$ 寫成能量密度的積分：

$$\hat{A}(s(t)) = \int d^3 r f(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (73)$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= 1, \quad \text{如果 } \mathbf{r} \text{ 在第 1 部分} \\ &= -1, \quad \text{如果 } \mathbf{r} \text{ 在第 2 部分} \end{aligned} \quad (74)$$

$\epsilon(\mathbf{r}, t)$ 是能量密度。例如，這物體若是一羣粒子，則

$$\begin{aligned} s &\equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N), \\ \epsilon(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \frac{p_i^2(t)}{2m} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)) \delta\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_j(t)}{2}\right)。 \end{aligned} \quad (75)$$

$p_i^2/2m$ 為粒子之動能。 $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ 為 i, j 間之交作用能。 $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)$ 為在時刻 t 的位置及動量。因此 (73) 事實上是一大羣變數之組合。組合中每一項都是動量和位置的函數，每個變數都是隨時刻 t 改變。現在來求 $\langle \hat{A}^2 \rangle_c$ 。由 (73) 得

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_c = \int d^3 r d^3 r' f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') \langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}') \rangle_c。 \quad (75')$$

此地的平均值是觀測時間內的平均值：

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T dt \hat{A}(s(t)), \\ \langle \hat{A}^2 \rangle_c &= \frac{1}{T} \int_0^T dt \hat{A}^2(s(t)) - \langle \hat{A} \rangle^2.\end{aligned}\tag{76}$$

現在假設相離很遠的各點的能量密度不相干，即

$$\langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}') \rangle = 0, \quad \text{如果 } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \xi \tag{77}$$

ξ 為相干距離，為一微觀尺度。再假設物體為均勻，則

$$\langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}') \rangle_c = \langle \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \epsilon(0) \rangle_c. \tag{78}$$

原點 0 可取為物體中央。由這些假設，得

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_c = V \left[\int d^3 \mathbf{r}'' \langle \epsilon(\mathbf{r}'') \epsilon(0) \rangle_c + O\left(\frac{\xi}{L}\right) \right], \tag{79}$$

$V = L^3$ 是物體的總容積。最後一項是物體表面，及 1, 2 部份交界面而來的誤差。因為 $\xi \ll L$ ，所以 (73) 是一羣大致獨立的變數的組合。

現在引用中央極限定理，得 $\hat{A}$ 值之分佈

$$\begin{aligned}\rho(\hat{A}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi N \sigma^2}} \exp \left\{ -\frac{(A - \langle A \rangle)^2}{2N \sigma^2} \right\}, \\ \langle \hat{A} \rangle &= 0, \\ \sigma^2 &= \frac{V}{N} \int d^3 \mathbf{r} \langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(0) \rangle_c.\end{aligned}\tag{80}$$

這個分佈，是從分子運動觀點，和獨立的假設 $\xi \ll L$ ，得來。能量密度的相干函數是可以由實驗測定的，此類測定方法在上章末節說明過。

9. 起伏和基本假設的延伸

現在我們可以用以上的結果，來對基本假設作更深一層的分析。這假設是為求熵而設，把熵和活動範圍的體積連起來。活動範圍包括各不變量容許的形象。有了熵，熱力學的各量就可以計算了。在第六、七、八章，我們是舉了不少例子，推出了一些計算法則，來說明這基本假設應用。

簡單、方便是這假設的特點。有了它，我們不需要詳細的分子運動資料，就可以計算熱力性質。

我們三番五次地強調：活動範圍必須要由運動來決定，它代表各變數起伏的幅度。但基本假設並沒有指出如何計算起伏的大小。第五到七章的分析只指出巨觀變數的起伏很小，並沒有明確的定量結論。不錯，分佈 (70) 是從活動範圍中的形象統計得來。它

指出幾乎整個活動範圍內的 $\hat{A}(s)$ 值都是 $\bar{A}$ ，百分誤差為 $O(1/\sqrt{N})$ 。不過常態分佈函數 (70) 本身和分子運動的關係並不清楚 (見第六章末節)。

在上章末節，我們指出，相干函數可以用散射實驗測量。上一節我們討論了 $\hat{A}$ 的起伏和相干函數的關係。結論是，起伏是可以由散射測定。實驗測定的各式平均值，都是對時間的平均值。變數值的分佈，是指時間的分配。(80) 這個分佈的意義如下：令

$$R = \{s; A_1 < A(s) < A_2\}, \quad (81)$$

即，所有形象 s ，其 $\hat{A}(s)$ 值在 A_1, A_2 之間者，都在 R 內。令 $\mathcal{T}_R$ 為軌跡花在 R 內的時間，則 (80) 的意義是

$$\int_{A_1}^{A_2} dA \rho(A) = \frac{\mathcal{T}_R}{\mathcal{T}}. \quad (82)$$

$\mathcal{T}$ 是總觀測時間。這可以看成一個純粹由軌跡的時間分配而定的量。它並未涉及熵和基本假設。

(70) 這個分佈是由活動範圍中的區域大小而來。令 $\Gamma(R)$ 為 R 的容積，則

$$\int_{A_1}^{A_2} dA \frac{\Gamma(E, A)}{\Gamma(E)} = \frac{\Gamma(R)}{\Gamma(E)}. \quad (83)$$

這純粹是區域容積的計算，並未涉及軌跡和時間的觀念。

(80) 的 $\rho(A)$ 和 (70) $\Gamma(E, A)/\Gamma(E)$ 顯然意義不同，但形式相同。同為常態分佈。它們是不是相等呢？相等的條件是 $K_A = N\sigma^2$ ，「見 (72)，(80)」，即

$$T^2 C_v = V \int d^3 \mathbf{r} \langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(0) \rangle_c. \quad (84)$$

這條件是否成立，可以用熱力實驗測左邊，用散射實驗測右邊，看等不等。或者用基本假設計算左邊，用其他方法計算右邊，看看結果是否一樣。且不多談這些實驗和計算的細節。它們的結果都是兩邊相等。這些結果指出

$$\frac{\mathcal{T}_R}{\mathcal{T}} = \frac{\Gamma(R)}{\Gamma(E)}. \quad (85)$$

也就是說軌跡花在 R 內的時間，是和 R 的大小成正比。注意： R 是由 A 的分類而定， A 是個大值變數。因此 R 是個大區域。我們曾提過， R 必須是大區域， $\mathcal{T}_R$ 才有意義。(見 (10.34)~(10.35) 討論)。

雖然以上的討論是用一個特別的例子，但一般的結論可想而知。 R 可以是任何大區域，式 (85) 都成立。這結論可以講成：「軌跡均勻地分佈在活動範圍內」或「活動範圍內任一形象都有相同的出現機率」。隨便怎麼講都可以，只是必須記住式 (85) 的 R 必須是大區域。 R 若太小，則 $\mathcal{T}_R$ 無意義。

式 (85) 可以看作基本假設的延伸。它大致告訴我們軌跡是如何分散盤桓在活動範圍中。現在，我們不但可以用活動範圍來計熵，及其他熱力學坐標 $\hat{A}$ 之平均值，我們還可以用它來計算 $\hat{A}$ 的起伏。 $\hat{A}$ 之平均值為 $O(N)$ 。而其起伏為 $O(\sqrt{N})$ 。從 $O(N)$ 到 $O(\sqrt{N})$ ，確是非常重要的步驟。

我們再次強調; 此地所講 $\hat{A}$ 的起伏, 是指 $\hat{A}$ 隨時間的改變, 不是對 $\hat{A}$ 測量的不精確度。一般說來這測不準度是從物體表面來的。體外, 體內的界限不清, 造成 $O(N^{2/3})$ 的觀測誤差。物體表面附近的分子數是 $O(N^{2/3})$ 。這誤差比起伏 $O(N^{1/2})$ 要大很多。兩者絕不可以混為一談。 $\hat{A}$ 的平均值的測定和它的起伏的測定, 是用完全不同的方法。前者的 $O(N^{2/3})$ 誤差並不表示後者 $O(N^{1/2})$ 不能測定。前者是觀測時間內的平均值, 是「不變部分」而後者是起伏, 是「改變」的部分, 或頻率不等於零的部分。

讀者大概注意到, 以上用作例子的是 $\hat{A} = H_1 - H_2$ (見 (69))。為什麼不用 $H_1 + H_2 = H$ 為例? 原因是 H 為一守恒量。它的起伏, 是由物體和外界的交界面的作用決定。如果交界面是絕熱的, H 的起伏就很小。如果是開放的, 則起伏較大。我們用 $H_1 - H_2$, 可以避開這問題。 $H_1 - H_2$ 不是個守恒量, 能量密度的起伏, 用 $H_1 - H_2$ 來分析比較方便。用散射實驗分析的是波分量

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}), \quad (86)$$

$H_1 - H_2$ 可以算是 $k \rightarrow 0$ 而非零的極限, 即 $k \sim 1/L$, L 為物體的大小。如果 $k = 0$, 則 $\epsilon_0 = H$ 。

請注意, 起伏的現象, 告訴我們分子, 原子之存在。也就是說, 物質不是連續的, 而是由分立的個體組成。如果是連續的, 則 N 必是無窮大, 起伏 (百分比) $O(N^{1/2})/N = O(N^{-1/2})$ 將是零。 N 為有限, 才有起伏。因為我們用了熱常數 $k = 1$ 的單位, 所以容易忽略這熱常數在各公式中的地位。 kT 是一個微觀量。它大致是每一個分子的能量。如果物質是連續的, k 必是零。 k 之非零, 表示分立個體之存在。熱力學的式子, 是沒有 k 的。但是涉及起伏而又有溫度出現的式子, 一定會有 k 出現。例如 (62) 和 (84)

$$m\alpha = \frac{1}{2kT} \int dt' C(t'), \quad (87)$$

$$\frac{TC_v}{V} = \frac{1}{kT} \int d^3\mathbf{r} \langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(0) \rangle_c. \quad (88)$$

式中的 α , m 和相干函數都是和溫度無關的觀念。 TC_v/V 是一個巨觀量。剩下的 T 一定要有 k 相陪, 否則單位就不對了, 相干函數當然是起伏的特性。

討論問題十二

1. 求二項分佈

$$\rho(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \quad (88)$$

的连接特性函數

$$\ln \langle e^{-ikn} \rangle$$

答:

$$N \ln [1 - p(1 - e^{-ik})]. \quad (89)$$

2. 在上題中, N, n 都很大的情形下, $\rho(n)$ 和常態分佈有何不同?
3. 求分佈 (18) 的特性函數, 再推出 (20)。
4. 連接值展開定理, 對統計力學而言是個極其重要的定理。令

$$H = H_0 + U$$

(A) 試證

$$F = F_0 - T \ln \langle e^{-U/T} \rangle_0,$$

式中 $\langle \rangle_0$ 的定義是對 $e^{-H_0/T}$ 的平均:

$$\langle A \rangle_0 = \sum A e^{-H_0/T} / Z_0, \quad (90)$$

F_0 是由 H_0 求得的熱位能。

(B) 由連接值展開定理, 試證

$$F = F_0 - T \langle e^{-U/T} - 1 \rangle_{0c}. \quad (91)$$

即 U 對 F_0 的修正, 是 U/T 的各次連接值。

(C) 令 H_0 為某氣體動能, U 為交互作用能, 並假設短程交互作用。試證 F 對 U 的各展開項都和容積成正比。這結果若非連接值展開定理, 就極難證明。

提示: 用第九章第 1 節的模型, 把 U 寫成

$$U = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (92)$$

注意

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle_0 = Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (93)$$

理想氣體的密度在不同地方是不相干的。先試求 $\langle U \rangle_{0c}$, $\langle U^2 \rangle_{0c}$, 高次項的情形就大致知道了。

5. 有效能量

令物體的形象為 $s = (s_1, s_2)$, s_1 和 s_2 各為物體兩部分的形象。令總能量為

$$H(s) = H_1(s_1) + H_2(s_2) + H_{12}(s_1, s_2). \quad (94)$$

如果某變數 $A(s_1)$ 只和 s_1 有關, 試證其平均值可以用「有效能量」 $H'_1(s_1)$ 計算, H' 的定義是

$$H'_1(s_1) = H_1(s_1) - T \ln \langle e^{-H_{12}/T} \rangle_2$$

$$\langle e^{-H_{12}/T} \rangle_2 \equiv \frac{\sum_{s_2} e^{-H_{12}/T} e^{-H_2/T}}{\sum_{s_2} e^{-H_2/T}}. \quad (95)$$

也就是說， H'_1 是 H_1 加上一修正項。修正的來源是和第 2 部分的作用。如果 H_{12} 和 H_1 的大小相若，則此修正項不能忽略。

以上求有效能量的步驟，又是一分類的例子，也是一投影的例子。（復習第五章末節，及第六章第 1 節）。

6. 注意，在上題， s_1 在形象空間（ $s = (s_1, s_2)$ 之集）中，代表一區域 $R(s_1)$ 即 $\{s_1$ 固定，所有 s_2 之集}。如果第 2 部份有 N_2 粒子， N_2 為大數，則此區域為一大區域，容積為 e^{N_2} 級大數：

$$\Gamma(R(s_1)) = O(e^{N_2}). \quad (96)$$

令

$$P(s_1) = \Gamma(R(s_1)) / \Gamma. \quad (97)$$

Γ 為整個物體的活動範圍體積。試討論 $P(s_1)$ 的意義。它是否可以代表 s_1 出現的機率？令 N_1 為第 1 部分的粒子數，如 N_1 不是大數， $P(s_1)$ 的數量級為何？如 N_1 是大數，又如何？

注意： $\Gamma = O(e^{N_1+N_2})$ 。

第十三章 相干函數

以上幾章，討論獨立和相干的觀念在統計力學中的重要性。本章的重點在相干函數的示範例子。因此，數學運算稍多一點。從這些例子，可以對相干的觀念有更結實一點的認識。首先我們把上一章講的感應和起伏的關係再簡單地歸納一下，並定義感應函數。然後是密度相干函數及感應函數在氣體模型中的計算例子，包括稀疏氣體，稠密氣體（一度空間模型），及不合羣量子氣體。量子力學帶來的一些特別性質，也略作分析。

1. 感應和起伏

借中央極限定理，上一章的分析把變數 $\hat{A}(s)$ 在活動範圍的分佈，及其起伏的相干值連了起來。熱容率和能量密度起伏的關係是一個重要的示範例子。熱容率是一種「感應效率」，它度量物體對溫度改變的一種反應，現在我們用比較抽象一點的步驟，導出一般感應和起伏間的關係。以下的結果更進一步地指出，相干值其實也可以看成一大值變數，它在活動範圍中幾乎每個地方的值都一樣。

假想一物體的總能函數為 H ，現在加一外力 λ ，使總能量變成

$$H - \lambda \hat{A}. \quad (1)$$

例如 λ 是磁場， $\hat{A}$ 是總磁矩，或 λ 為拉力， $\hat{A}$ 為物長。由於這外力，引起物體內分子的反應，而作若干改變。這些反應，可以由各變數的改變測定。例如，某變數 $\hat{B}$ 之值可由平均值算出

$$B = \langle \hat{B} \rangle = \frac{\sum_s \hat{B} e^{-(H - \lambda \hat{A})/T}}{\sum_s e^{-(H - \lambda \hat{A})/T}}. \quad (2)$$

B 自然是 λ 的函數，由上式微分得

$$\begin{aligned} \chi \equiv \frac{\partial B}{\partial \lambda} &= \frac{1}{T} [\langle \hat{B} \hat{A} \rangle - \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{A} \rangle] \\ &\equiv \frac{1}{T} \langle \hat{B} \hat{A} \rangle_c. \end{aligned} \quad (3)$$

這是所謂「微分感應率」。

【例】令 $\hat{A} = \hat{B} = H$ ，即總能量本身。

則

$$H - \lambda \hat{A} \approx \frac{H}{(1 + \lambda)}, \quad (4)$$

λ 即是溫度的增加百分比 (假定 $\lambda \ll 1$)。由 (3) 得

$$T \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \langle H^2 \rangle_c,$$

即

$$\begin{aligned} T^2 C_v &= \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \langle \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}') \rangle_c \\ &= V \int d^3 \mathbf{r}'' \langle \epsilon(\mathbf{r}'') \epsilon(0) \rangle_c. \end{aligned} \quad (5)$$

這就是 (12.84)。 $\epsilon(\mathbf{r})$ 為能量密度。

【例】令 λ 為磁場 h ， $\hat{B} = \hat{A}$ 為總磁矩 $\hat{M}$ ，則由 (3) 得

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{1}{T} \langle \hat{M}^2 \rangle_c \\ &= \frac{V}{T} \int d^3 \mathbf{r}'' \langle m(\mathbf{r}'') m(0) \rangle_c. \end{aligned} \quad (6)$$

$m(\mathbf{r})$ 為磁矩密度， χ 是磁感應率，或磁化效率。

由這些結果可見，相干函數可以看成一種大值變數，因為它可以由 B 的微分而得，而 B 是大值變數 $\hat{B}$ 之值。

現在再倒退一步，問：外力 λ 對熱位能的影響是什麼？熱位能是

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z, \\ Z &= \sum_s e^{-(H - \lambda \hat{A})/T}. \end{aligned} \quad (7)$$

令 Z_0 為 Z 在 $\lambda = 0$ 時之值，則

$$Z = Z_0 \langle e^{\lambda \hat{A}/T} \rangle_0. \quad (8)$$

平均值 $\langle \dots \rangle$ 是指 $\lambda = 0$ 時的平均值：

$$\langle \hat{B} \rangle_0 \equiv \sum_s \hat{B} e^{-H/T} / \sum_s e^{-H/T}. \quad (9)$$

現在用上一章的連接值展開定理，(見 12.32 至 (12.38))，得

$$\ln \langle e^{\lambda \hat{A}/T} \rangle_0 = \frac{\lambda}{T} \langle \hat{A} \rangle_0 + \frac{\lambda^2}{2T^2} \langle \hat{A}^2 \rangle_{0c} + \dots. \quad (10)$$

將 (10) 代入 $\ln Z$ ，得

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z_0 - T \ln \langle e^{\lambda \hat{A}/T} \rangle_0 \\ &= F_0 - \lambda \langle \hat{A} \rangle_0 - \frac{\lambda^2}{2T} \langle \hat{A}^2 \rangle_{0c} + \dots. \end{aligned} \quad (11)$$

因此,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \langle \hat{A} \rangle, \\ -\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{T} \langle \hat{A}^2 \rangle_c, \end{aligned} \quad (12)$$

等等。(12) 式中未在 $\langle \cdots \rangle$ 下加注 0, 因為不必, 以上展開可以用任何 λ 值為原點。

因此, 各種平均值, 相干值都可以和熱位能的微分扯上關係。從這觀點看來, 既然基本假設指定了計算熵及熱位能的法則, 它也就指定了它們的微分的計算法則。因此, 基本假設也就指定了所有平均值和相干值的計算法則。

以上的討論, 沒有考慮到量子力學。因此, 有些結論可能須要修改。如果 $[\hat{A}, H] \neq 0$, 則 (8) 需修正, 因為

$$e^{-(H-\lambda\hat{A})/T} \neq e^{-H/T} e^{\lambda\hat{A}/T}.$$

這在本章末再討論。現在暫不考慮量子力學。

【例】感應函數和相干函數。這些只是 (3) 的例子而已。令

$$\begin{aligned} \hat{B} &= \int d^3\mathbf{r} a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \equiv a_{\mathbf{k}}, \\ \hat{A} &= \hat{B}^*. \end{aligned} \quad (13)$$

代入 (3) 得

$$\begin{aligned} VG_{\mathbf{k}} &\equiv \frac{1}{T} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \langle a(\mathbf{r}) a(\mathbf{r}') \rangle_c e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \frac{V}{T} \int d^3\mathbf{r}'' \langle a(\mathbf{r}'') a(0) \rangle_c e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}''} \\ &\equiv \frac{V}{T} C_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (14)$$

$C_{\mathbf{k}}$ 是能量起伏的相干函數的波分量。 $G_{\mathbf{k}}$ 叫做「感應函數」的波分量, 它的富瑞積分, 即「合波量」為

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \equiv (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} G(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \quad (15)$$

它的意義是: 如果 $\lambda(\mathbf{r})$ 代表一個外力分佈, 則

$$\langle a(\mathbf{r}) \rangle = \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \lambda(\mathbf{r}'). \quad (16)$$

以上假定 λ 很小, 且 $\langle a \rangle$ 在 $\lambda = 0$ 時為零。(這結果可由 $\langle a_{\mathbf{k}} \rangle = \lambda_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}$ 得來)。感應函數指出因果的關係。 $\lambda(\mathbf{r}')$ 是因, $\langle a(\mathbf{r}) \rangle$ 是果。 $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 指出由在 $\mathbf{r}'$ 的單位前因在 $\mathbf{r}$ 所產生的後果, 它也可稱為「傳播函數」。

【例】以上的結果自然可用在開放分佈。令 $\hat{A} = \hat{B} = \hat{N}$, 即分子人口, 則 λ 為人口壓 μ 之增加。(3) 的結果即成了

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial \mu} &= \frac{1}{T} \langle \hat{N}^2 \rangle_c \\ &= \frac{V}{T} \int d^3\mathbf{r} \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c. \end{aligned} \quad (17)$$

此地 $\rho(\mathbf{r})$ 是分子密度。注意

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = V \frac{\partial n}{\partial \mu} = V \frac{\partial n / \partial p}{\partial \mu / \partial p} = V n \frac{\partial n}{\partial p}, \quad (18)$$

以上用到 $n = \partial p / \partial \mu$, $n \equiv N/V = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ 。因此

$$n \frac{\partial n}{\partial p} = \frac{1}{T} \int d^3 \mathbf{r} \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c. \quad (19)$$

所以，密度對應力的感應是和密度起伏有關。

2. 密度相干函數

現在來看密度相干函數的求法。令

$$n(\mathbf{r}|0) \equiv \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle / n. \quad (20)$$

這是在 $\mathbf{r} = 0$ 放了一個分子時的密度分佈，注意

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle &= (\text{在 } \mathbf{r} = 0 \text{ 有分子之機率}) \times (0 \text{ 有分子條件下，在 } \mathbf{r} \text{ 有分子之機率}) \\ &\equiv n \times n(\mathbf{r}|0). \end{aligned} \quad (21)$$

因此，(20) 可以看作一「條件機率」。

如果物體是一理想氣體，則

$$n(\mathbf{r}|0) = \delta(\mathbf{r}) + n. \quad (22)$$

右第一項是放在 0 的分子的密度，第二項 n 是其他分子的平均分佈。

我們可以把 (22) 應用到 (19) 來求壓力和密度的關係。由 (22)，(20)，得

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c = n \delta(\mathbf{r}). \quad (23)$$

代入 (19)，得

$$\frac{dn}{dp} = \frac{1}{T}. \quad (24)$$

這當然就是理想氣體定律 $p = nT$ 。

如果分子間有交互作用能 $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ ，($\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ 為分子 i, j 之位置)，則在 $\mathbf{r} = 0$ 放一分子後，分子的分佈不再是 (22)，而是

$$n(\mathbf{r}|0) = n e^{-u(\mathbf{r})/T} + \delta(\mathbf{r}), \quad (25)$$

此式在 r 很大時趨近於 n 。(23) 現在成了

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c = n [\delta(\mathbf{r}) + n (e^{-u(\mathbf{r})/T} - 1)]. \quad (26)$$

這式子只有在氣體密度低時是正確的，因為 (25) 是在位能 $u(\mathbf{r})$ 內理想氣體的分佈。如果密度高，則必須考慮這些分子的作用。所以 (26) 的最後一項是低密度下的第一修正項。

把 (26) 代入 (19)，得

$$T \frac{\partial n}{\partial p} = 1 + n \int d^3 \mathbf{r} (e^{-u(\mathbf{r})/T} - 1), \quad (27)$$

積分後即得

$$p = nT + n^2 T \int d^3 \mathbf{r} (1 - e^{-u(\mathbf{r})/T}). \quad (28)$$

這是理想氣體公式加上一修正項，這修正項將在下一章詳細討論。此地只說明 (19) 的一個應用而已。

相干距離 ξ 的定義是：相干函數在距離大於 ξ 時漸趨於零。由 (23) 可見，理想氣體相干距離是零。由 (26) 可見，稀疏的氣體，其分子作用 $u(r)$ 的有效距離就是 ξ 。嚴格說來，不同的相干函數可能有不同的相干距離。例如密度相干函數的相干距離就可能和自轉相干函數的不一樣，但一般說來，各相干距離大小都差不多。

以上例子是稀疏的氣體，下面看一個一度空間例子，密度可高可低。這就是第八章第 3 節的例子。現在來求 $\langle \rho(\mathbf{x}) \rho(0) \rangle$ 。把一粒子固定在原點，令右邊的第一粒子的位置為 y_1 ，第二粒子位置為 $y_1 + y_2$ ，第 n 粒子位置為 $y_1 + y_2 + \cdots + y_n$ 。因此，

$$\begin{aligned} n(x|0) = & \delta(x) + \langle \delta(x - y_1) \rangle + \langle \delta(x - y_1 - y_2) \rangle \\ & + \cdots + \langle \delta(x - y_1 - y_2 - \cdots - y_n) \rangle + \cdots. \end{aligned} \quad (29)$$

$n(x|0)$ 的定義是 (20)。各個 y_i 是相鄰分子間的距離，(29) 專用於 $x \geq 0$ 。如果 $x \leq 0$ ，相似的式子可照樣寫下。從 (29) 得

$$\begin{aligned} C_k &= \int dx e^{-ikx} \langle \rho(x) \rho(0) \rangle \\ &= n \int dx e^{-ikx} n(x|0) \\ &= n \left[1 + \sum_{m=1}^{N/2} (\phi_k^m + \phi_{-k}^m) \right], \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \phi_k &\equiv \langle e^{-iky} \rangle = \frac{1}{\zeta} \int_0^\infty dy e^{-(py+u(y))/T} e^{-iky}, \\ \zeta &\equiv \int_0^\infty dy e^{-(py+u(y))/T}. \end{aligned} \quad (31)$$

p 是壓力。這 ζ 已在第八章第 3 節討論過 ((8.35))。 $u(y)$ 是相鄰分子間的作用能，以上假設原點左、右兩邊都有 $N/2$ 個分子。(30) 中的 ϕ_{-k}^m 是由左邊的分子供給，以上並假定 $k \neq 0$ 。

(30) 中的和可以求出，把 N 看成 ∞ ，得

$$\begin{aligned} C_k &= n \left(\frac{1}{1 - \phi_k} + \frac{1}{1 - \phi_{-k}} - 1 \right) \\ &= n \frac{1 - |\phi_k|^2}{|1 - \phi_k|^2}. \end{aligned} \quad (32)$$

現在看一個特殊的作用能 $u(y)$ ，即硬球作用

$$u(y) = \begin{cases} \infty, & y < b, \\ 0, & y > b. \end{cases} \quad (33)$$

b 是硬球的直徑。

將 (33) 代入 (31)，得

$$\begin{aligned} \phi_k &= \frac{p/T}{(p/T + ik)} e^{-ikb} \\ &= \frac{1}{1 + ik(a - b)} e^{-ikb}, \\ a &\equiv 1/n. \end{aligned} \quad (34)$$

以上用到 $p(a - b) = T$ 。這氣體一如理想氣體，只是有效體積是 $L - Nb = N(a - b)$ 。從 (34)，(32) 得

$$C_k = \frac{nk^2(a - b)^2}{|1 - e^{-ikb} + ik(a - b)|^2}. \quad (35)$$

注意，這結果和溫度無關，因為 $n(y)$ 並無能量尺度標準。也就是說，一羣硬球在亂動，無論溫度是多少，密度相干函數不會受影響。如果 $a \gg b$ ，即密度低時，(35) 約是

$$C_k \approx n \left(1 - \frac{2b}{a} \right). \quad (36)$$

此式合用於 $kb \ll 1$ 。如果密度很高，即 $a - b$ 很小，則在 k 不很大時，(35) 的分母在 $k \approx 2\pi m/b$ 時很小， m 為整數

$$\begin{aligned} &1 - e^{-ikb} + ik(a - b) \\ &\approx \frac{1}{2} (k'b)^2 + i \left[2\pi m \left(\frac{a}{b} - 1 \right) + k'a \right], \\ &k \equiv 2\pi m/b + k', \end{aligned} \quad (37)$$

以上 $k'a$ ， $1 - a/b$ ，均視為小量。因此，(35) 的分母在 $k = k_m$ 時為零

$$\begin{aligned} k_m &\approx \frac{2\pi m}{a} - i4\pi^2 m^2 \frac{(a - b)^2}{a^3}, \\ m &= \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots. \end{aligned} \quad (38)$$

所以 C_k 是一羣尖峰，坐落在 $2\pi m/a$ ，峰的寬度是 $4\pi^2 m^2 a^{-3} (a - b)^2$ 。(見圖 1)，如果 m 很大，則 (38) 不合用。這些尖峰的意義是：

$$C(x) \equiv \langle \rho(x) \rho(0) \rangle_c = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk C_k e^{ikx} \quad (39)$$

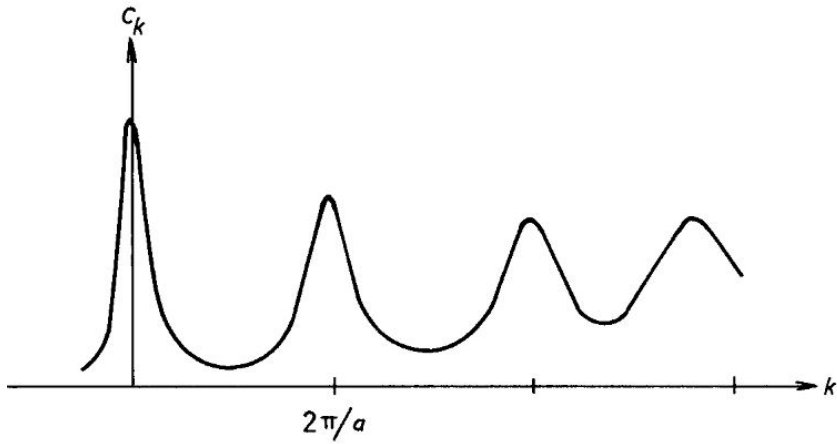


圖 1

約是以 a 為週期的函數，但逐漸隨 $|x|$ 減小。(38) 的虛數部份為減小率。因此，相干距離約為

$$\xi = \frac{a^3}{4\pi^2(a-b)^2},$$

因為

$$C(x) \sim e^{-|x|/\xi}. \quad (40)$$

這個例子的目的是指出分子間類似硬球的強斥力，會造成一段大致週期性的密度分佈。在一般液體中，這現象早已為實驗者所觀測到。(見圖'2)。

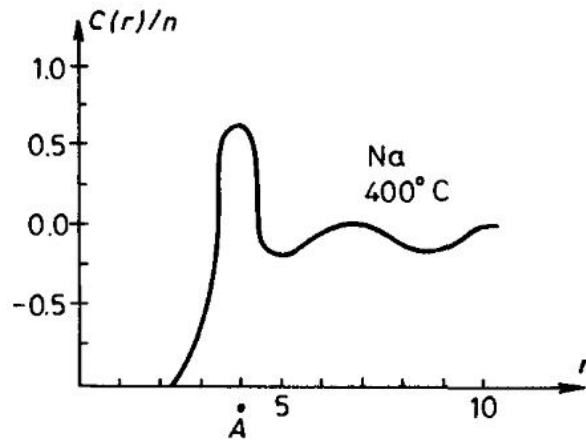


圖 2 液態鈉在 400°C 的密度相干函數

3. 不合羣粒子氣體

現在來看量子氣體中的密度相干情形，先看不合羣粒子。

要計算密度相干函數，最簡單的方法是從它的定義著手：它是一個散射率：

$$C_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c \quad (41)$$

是和散射率成正比。散射過程是：一外來粒子射入，把動量 $\mathbf{k}$ 傳給物體，再走掉。因此，把一個粒子的動量由 $\mathbf{p}$ 變成了 $\mathbf{p} + \mathbf{k}$ 。我們知道這散射率必和 $f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}})$ 成正比（見第三章）：

$$C_{\mathbf{k}} \propto \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}), \quad (42)$$

右邊的 2 是由自轉 1/2 的兩態而來。 $f_{\mathbf{p}}$ 是 $\mathbf{p}$ 位子的平均人口

$$f_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1}, \quad (43)$$

$1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}$ 是 $\mathbf{p} + \mathbf{k}$ 位子空著的機率。(42) 的比例常數為 1，因為當 f 很小時，（高溫低密度時）(42) 就成了已知的理想氣體結果 (23)。

從 (42) 可以求出

$$\begin{aligned} C(\mathbf{r}) &= \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(0) \rangle_c \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= n\delta(\mathbf{r}) - 2|f(\mathbf{r})|^2, \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \frac{I(\mathbf{r})}{2\pi^2 r}, \\ I(\mathbf{r}) &\equiv \int_0^\infty dp \frac{p \sin pr}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1}. \end{aligned} \quad (45)$$

這 $I(r)$ 積分已被人積出*：

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &= \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1/2\xi}{\sinh(r/2\xi)} \sin(p_F r) \right], \\ 2\xi &\equiv p_F/mT, \\ \mu &= p_F^2/2m. \end{aligned} \quad (46)$$

如果， $r \ll \xi$ ，或 $T \rightarrow 0$ ，則

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &\approx \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \sin p_F r \right], \\ C(\mathbf{r}) &\approx n\delta(\mathbf{r}) - \frac{p_F^4}{2\pi^4 r^2} \left[\frac{\cos p_F r}{p_F r} - \frac{\sin p_F r}{(p_F r)^2} \right]^2. \end{aligned} \quad (47)$$

*見 Landau and Lifshitz (1980) p.358。

這結果的特點是它帶有週期性的改變，週期為 $2\pi/2p_F$ 。這是粒子分佈在頂層突然切斷所致，也可以說是不合羣粒子的獨佔性使密度圍著原點形成一層層的結構。

在 $T \rightarrow 0$ ，沒有相干距離的存在，也就是說 $C(r)$ 不是以 $e^{-r/\xi}$ 的形式減弱。不過 $C(r) \propto 1/r^4$ ， r 很大時仍然消失得相當快。

如果 $T > 0$ ，就有了一個相干距離 ξ ，(見 (46)) 在 r 很大

$$C(\mathbf{r}) \approx \frac{p_F^2 e^{-r/\xi}}{2\pi^4 \xi^2 r^2} \sin^2 p_F r, \quad (48)$$

$$\xi = \frac{1}{p_F} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right).$$

$\epsilon_F = p_F^2/2m$ 。在低溫時， ξ 比粒子間距離大很多。在導出 (48) 的過程中我們假設了 $\xi \gg 1/p_F$ 。

現在來看感應函數 $G(\mathbf{r})$ ，它和 $C(\mathbf{r})$ 的關係。由 (14) 得 $G = C/T$ ，只在古典力學中成立，在量子力學中不成立，這一點稍後再講，現在直接看一下 G 。

$G(\mathbf{r})$ 的意義是：若加上一個位能 $-\lambda\delta(\mathbf{r})$ ，則密度的改變為 $\lambda G(\mathbf{r}) + O(\lambda^2)$ 。現在我們就加這樣一個位能，再計算密度。這位能的結果是把粒子的波函數改了。令氣體的容積為一圓球，原點在球心。只有動量 $l = 0$ 的波函數被修改，因 $\delta(\mathbf{r})$ 只影響了原點，這波函數是

$$\begin{aligned} \varphi_0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{\sin(pr + \delta_0)}{pr} \\ &\approx \frac{1}{\sqrt{V}} \left[\frac{\sin pr}{pr} + \frac{\delta_0 \cos pr}{pr} \right], \quad (49) \\ \delta_0 &= -\frac{\lambda m p}{2\pi}. \end{aligned}$$

δ_0 讀者自己導出。

密度的改變是

$$\lambda G(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}} \left[|\varphi_0(\mathbf{r})|^2 - |\varphi_0(\mathbf{r})|_{\lambda=0}^2 \right]. \quad (50)$$

右邊的 2 是由兩自轉態而來。因此，由 (50)，(49) 稍加整理得

$$G(\mathbf{r}) = \frac{-m}{2\pi^2 r^2} I(2r), \quad (51)$$

$I(2r)$ 正好是 (45)，但需將 r 改成 $2r$ 。在 $r \ll \xi$ ，或 $T \rightarrow 0$ 時，由 (46) 得

$$G(\mathbf{r}) \approx -\frac{2mp_F^4}{\pi^2} \left[\frac{\cos 2p_F r}{(2p_F r)^3} - \frac{\sin 2p_F r}{(2p_F r)^4} \right]. \quad (52)$$

在 $T > 0$ 時， ξ 就很重要， $r \geq \xi$ 時，

$$G(\mathbf{r}) \approx -\frac{p_F m e^{-r/\xi}}{2\pi^3 r^2 \xi} \cos(2p_F r). \quad (53)$$

因此， $C(r)$ 和 $G(r)$ 雖然有許多共同性質，如週期性的變化及相干距離，但它們之間的關係卻不很明顯。

4. 量子力學中的感應和相干函數

現在提一下感應和起伏在量子力學中的關係。我們再從 (2) 開始， $\hat{B}$ 、 A 和 H 都是算符，不一定可以對易，因此，(3) 不一定對。現在來求 (2) 對 λ 的展開的一次項，令

$$U(\beta) \equiv e^{\beta H} e^{-\beta(H-\lambda\hat{A})} \quad (54)$$

則它的微分是

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= e^{\beta H} (H - H + \lambda\hat{A}) e^{-\beta(H-\lambda\hat{A})}, \\ &= \lambda\hat{A}(\beta)U(\beta), \\ \hat{A}(\beta) &\equiv e^{\beta H} \hat{A} e^{-\beta H}. \end{aligned} \quad (55)$$

積分得

$$U(\beta) = 1 + \lambda \int_0^\beta d\tau \hat{A}(\tau) + O(\lambda^2). \quad (56)$$

(2) 式現在可寫作

$$B = \frac{\text{Tr} e^{-H/T} U(1/T) \hat{B}}{\text{Tr} e^{-H/T} U(1/T)}, \quad (57)$$

形象空間的統計和 $\sum_s$ 現在改寫成本徵和 Tr 。將 (56) 代入 (57) 得

$$\chi = \frac{\partial B}{\partial \lambda} = \int_0^{1/T} d\tau [\langle \hat{A}(\tau) \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle]. \quad (58)$$

當然，如果 $[\hat{A}, H] = 0$ ，也就是說 $\hat{A}$ 如果是守恒量，(58) 和 (3) 就沒有兩樣，(3) 以下的結論也就跟著成立了。

當然， $[\hat{A}, H]$ 在 $\hbar \rightarrow 0$ 時也趨於零，即在古典力學中可略去。

令 $|s\rangle$ 為定態，即 H 的本徵態，則

$$\int_0^{1/T} d\tau \langle A(\tau) B \rangle = - \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{S(\omega)}{\omega}, \quad (59)$$

$$\begin{aligned} S(\omega) &\equiv 2\pi (1 - e^{-\omega/T}) \frac{1}{Z} \sum_{s,s'} e^{-E_s/T} A_{ss'} B_{s's} \delta(\omega - E_{s'} + E_s) \\ &\equiv (1 - e^{-\omega/T}) S'(\omega), \\ Z &\equiv \sum_s e^{-E_s/T}. \end{aligned} \quad (60)$$

E_s 為能量本徵值， $A_{ss'} \equiv \langle s|A|s'\rangle$ 。讀者可自證

$$\begin{aligned} \langle AB \rangle &= \int \frac{d\omega}{2\pi} S'(\omega) \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{S(\omega)}{1 - e^{-\omega/T}}. \end{aligned} \quad (61)$$

以上的結果總結如下：

$S(\omega)$ 是感應函數的「頻率譜」而 $S'(\omega)$ 是相干函數的頻率譜，只有在低頻率時，即 $\omega \ll T$ 時

$$\frac{1}{\omega} S(\omega) \approx \frac{1}{T} S'(\omega). \quad (62)$$

全能算符 H 不但是代表能量，而且兼管運動的一切細節。 $S'(\omega)$ 事實上就是起伏的頻率分佈：

$$S'(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{A}(t) \hat{B} \rangle, \quad (63)$$

$$\hat{A}(t) \equiv e^{iHt} \hat{A} e^{-iHt}.$$

$\hat{A}(t)$ 代表 $\hat{A}$ 之隨時間變化。因此，從感應函數的分析，可以同時分析運動的問題[†]。 ω 一方面是能量差，一方面也代表 $\hat{A}$ 的運動時間尺度。在古典力學中， $\hbar\omega$ 是被看成小得可以略去的，即 $\hbar\omega/T \rightarrow 0$ 。

因此，感應函數和相干函數之間的關係，在量子力學中比較複雜。同理，熱位能的微分也不能像 (12) 一樣簡單地寫成起伏的相干值。

現在看個簡例。再考慮不合羣粒子氣體的密度起伏。令

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{V}} \rho_{\mathbf{k}}, \quad (64)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{\sqrt{V}} \rho_{-\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \rho_{\mathbf{k}}^*$$

(60) 可以用來求 $S(\omega)$ 和 $S'(\omega)$ 。它看來複雜，其實用起來卻不難。

$\rho_{\mathbf{k}}^*$ 的作用是把一粒子的動量增加 $\mathbf{k}$ ，這在討論散射實驗時講過，寫得仔細些：

$$\rho_{\mathbf{k}}^* = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^* a_{\mathbf{p}\sigma}, \quad (65)$$

$\sigma = \pm 1$ 是自轉方向， $a_{\mathbf{p}\sigma}$ 是消去一個粒子（動量 $\mathbf{p}$ 自轉 σ ）的算符， $a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^*$ 生出一個粒子。(65) 就是說：把在 $(\mathbf{p}, \sigma)$ 位子中的粒子送到 $(\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma)$ 位子去。因此，(60) 中的 $|s'\rangle$ 和 $|s\rangle$ 不同的地方是 $|s\rangle$ 中的某粒子的動量增加了 $\mathbf{k}$ 。(60) 中的對 s 求和

$$\frac{1}{Z} \sum_{s'} e^{-E_s/T} |\langle s' | \rho_{\mathbf{k}}^* | s \rangle|^2 \delta(\omega - E_{s'} + E_s) \quad (66)$$

就是對各 $|s\rangle$ 求平均值。現在考慮 (65) 中的一項 $a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}\sigma}^* a_{\mathbf{p}\sigma}$ 。如果 $|s\rangle$ 形象有粒子在 $(\mathbf{p}, \sigma)$ 位子，且無粒子在 $(\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma)$ 位子，則 $\langle s' | a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}\sigma}^* a_{\mathbf{p}\sigma} | s \rangle$ 是 1，否則是零。其為 1 的機率是 $f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}})$ 。(66) 中的和就是計算這機率。因此，(66) 是

$$f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{p}}). \quad (67)$$

這只是 (65) 中一項的結果。要計算 (66)，還得對 $\mathbf{p}, \sigma$ 求和，注意 $E_s - E_{s'} = \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{p}}$ ，因為只有一個粒子的動量有改變。

[†]這種分析技術，由日人 Matsubara(1955) 及一些俄國人發展出來。見 Abrikosov 等的著作 (1963)。

代入 (60), 得

$$\begin{aligned} S'(\omega) &= \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{p}} 2f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{p}}), \\ S(\omega) &= \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{p}} 2(f_{\mathbf{p}} - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{p}}). \end{aligned} \quad (68)$$

由於 δ -函數, (68) 裏的粒子人口有以下關係

$$f_{\mathbf{p}} - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} = f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) (1 - e^{-\omega/T}). \quad (69)$$

讀者試證之。

將 (68) 代入 (61), (59), 即得 (42) 及感應函數

$$G_{\mathbf{k}} = 2 \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{f_{\mathbf{p}} - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}}. \quad (70)$$

這積分不容易做, 我們只看 k 很小的情形, 在這情形

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{p}} - f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} &\approx -\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}}, \\ \epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} &\approx -\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}, \\ \mathbf{v} &\equiv \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}}, \\ G_{\mathbf{k}} &\approx 2 \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}} \approx \frac{mp_F}{\pi^2}. \end{aligned} \quad (71)$$

這結果也可以由 (51) 積分得來

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} G_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} G(\mathbf{r}).$$

用 (45) 來求 $I(2r)$, 這積分很容易, 得 (71)。

討論問題十三

1. 在上兩章, 物體各部的獨立性, 中央極限定理, 散射實驗, 相干函數等觀念, 都扯在一起。讀者應複習一遍。本章比較著重在計算方面的問題。讀者應導出每一式子。
2. 熱位能的展開式 (11) 是一個連接值的級數。這展開式在上一章問題 4 也討論過。

令該問題中的作用 u 為

$$u(r) = \frac{e^2}{r},$$

即粒子帶電荷 e 。

(A) 求這模型的展開式 (e^2 的級數) 的頭兩項。

(B) 以上 (A) 的答案是否合理? 即求出的熱位能是否和容積、粒子數成正比? 如果「不合理」, 則原因何在?

注意, 在許多計算中, 常含有各種無限大的積分出現。這些積分常被視為一種數學上的毛病, 而設法把積分修理或乾脆丟掉。但是這些無限大事實上都是有原因的。或是模型不合理, 或是極限步驟有問題, 或是某種近似法所使然。往往這些看來不合理的結果會帶來重要的新發現。總之, 當你面臨一個不合理的結果, 你必須設法了解它。無限大的積分不是零, 不可以丟掉。

3. 感應函數代表物體對外力的感應。當然, 物體中的任一分子對其他分子來說都是一「外力」, 因此, 感應函數也可以用來分析物體本身的結構。以下是一個例子。

假想一硬球氣體, 令 $G_{0\mathbf{k}}$ 為密度感應函數。 $C_{0\mathbf{k}} = G_{0\mathbf{k}}/T$, $C_{0\mathbf{k}}$ 即第 2 節談的密度相干函數。現在假想硬球之間又多加了相互吸引力, 作用能為 $-v(\mathbf{r})$, r 為二球間的距離, $v > 0$ 。

(A) 試證感應函數 $G_{\mathbf{k}}$ 大約是

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{G_{0\mathbf{k}}}{(1 - v_{\mathbf{k}}G_{0\mathbf{k}})}。 \quad (72)$$

$v_{\mathbf{k}}$ 是 $v(r)$ 的波分量。這個近似結果和第二十七章的「平均力」近似解內容相似。

(B) 如果 $v_{\mathbf{k}}G_{0\mathbf{k}}$ 趨近於 1, 則 (72) 指出 $G_{\mathbf{k}}$ 變得很大。注意 $G_{0\mathbf{k}} = C_{0\mathbf{k}}/T$, 而 $C_{0\mathbf{k}}$ 不隨 T 變, (硬球的特性, 見第 2 節的例子)。因此, 當

$$T \rightarrow v_{\mathbf{k}}C_{0\mathbf{k}}$$

時, 此物對外力非常敏感, 密度起伏很大, 是一個不穩定的情形。這可以算是一個「變態」現象的雛形。

令硬球的半徑為 a , 令

$$-v(r) = -\epsilon\theta(b - r)。 \quad (73)$$

求 $T_0 \equiv v_0C_{00}$, 並討論此溫度的意義。(26) 式可用來計算 C_{00} , 這當然只是一粗略的近似計算。

4. 試證一度空間模型 (29)—(32) 不可能有不穩定的情形發生, 即 $G_{\mathbf{k}}$, $C_{\mathbf{k}}$ 都是有限的。因此不能有變態現象發生。
5. 試將 (29)—(32) 的結果對密度展開, 用以討論低密度近似結果 (22)—(28)。
6. 最後一節的量子力學計算, 可以在固態物理書籍中找出, 不過讀者應自己推導, 不要依賴書本。

第四篇

應用

本篇的六章，討論一些稍微複雜一點的應用例子。這些例子，是用來把一些熟知的自然現象，作一粗略的分析。以上各篇中的例子，多是些理想氣體。本篇以下的例子，大致以分子間的交互作用為重點，並介紹磁性、雜質、異態共存現象。交互作用的分析，是近代統計力學的內容。各種理想氣體是初等統計力學的領域。但是，交互作用是一非常複雜的問題，今天的數學技巧，仍不足用。所做到的是一些極其簡化的模型和近似的計算法。

第十四章討論理想氣體定律的修正，即把分子間交互作用看成一小量，而求其展開式的第一項。這章的討論，重點在了解交互作用和碰撞時間對熱位能的影響。第十五章簡單地復習一下異態共存現象。這現象可以說是交互作用的最奇妙的後果。第十六章複習各式磁性現象。第十七章介紹易形模型。這是一個最簡單的模型，可用來分析許多不同的現象，是一個十分重要的工具。第十八章討論雜質，特別強調遊動雜質和凍結雜質之不同。第十九章討論靜電作用。這是一個在長距離仍不能忽視的作用，導致許多奇特的現象。

第十四章 理想氣體定律之修正

我們講理想氣體時，分子間的作用，是看作碰撞的原因，但碰撞時間長度，和其他細節卻略去了。因此，考慮到的效果，只是使分子動量不斷的改變而已。事實上，交互作用的效果不只如此，在這一章，我們討論這些作用和它對理想氣體定律 $p = TN/V$ 之影響。我們只討論低密度下的第一個修正項，即 $T(N/V)^2$ 的係數 B ，所謂「第二均功係數」。先複習一下分子間的作用能，再指出它和 B 的關係。然後引出碰撞逗留時間的觀念，把碰撞所扮演的角色作更深一層的描述，對散射理論的一些基本觀念，也稍作討論。

1. 分子間的作用力

分子間的作用力，自然要看分子的結構而定。複雜的分子之間的作用，十分的複雜，我們略為復習一下簡單分子間的作用。

如果兩分子間的距離近到電子層互相接觸，則發生強斥力。這大致是由於電子為不合羣粒子，互不相容。如果兩分子相距很遠，則會有一點引力。原因大致是電二極作用。原子單獨時不會有電二極，(即電子的重心必與原子核重心重合)。但這可以說是一種時間的平均性質，電二極是在高速運轉，平均是零。如有二原子，則電子仍會互相影響，(由不同原子組成的分子可以自備二極，不必其他分子幫忙。)交互作用能是和 r^{-6} 成正比。 r 是原子或分子間的距離，這 r^{-6} 可以大致解釋如下：

在原點放一個原子。它有個高速運轉的二極 $\mathbf{d}$ 。在 r 點的電場是 (略去細節)

$$\mathbf{E} \sim \frac{\mathbf{d}}{r^3}。 \quad (1)$$

如在 r 放另一原子，則 $\mathbf{E}$ 使它的軌道偏向一方，而產生二極

$$\mathbf{d}' \sim \mathbf{E}。 \quad (2)$$

因此二原子間產生作用能

$$U(r) = -\mathbf{d}' \cdot \mathbf{E} \sim -\frac{\mathbf{d}' \cdot \mathbf{d}}{r^3} \sim -\frac{d^2}{r^6}。 \quad (3)$$

雖然 d , d' 之平均值均為零，但 d^2 之平均非零。

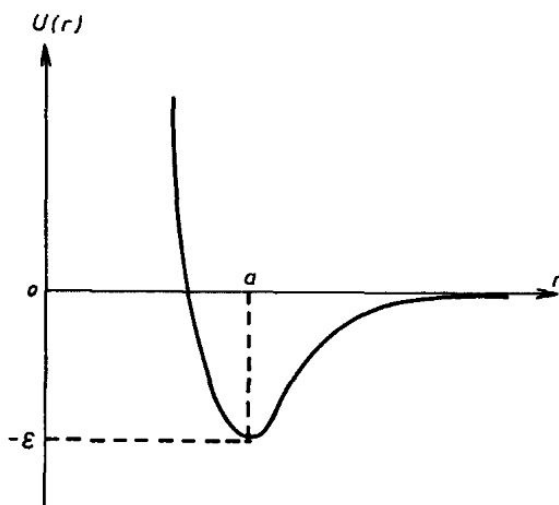


圖 1

短距離的斥力和長距離的引力造成一個如圖 1 所示的交互作用能。其極小處之值為 $-\epsilon$ ，在 $r = a$ 。一般常用所謂「6—12 位能」*

$$U(r) = \epsilon \left(\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right) \quad (4)$$

來作為近似。一些例子見表 1，這樣粗略的作用模型，卻有非常廣泛的用途，氣體、固體、液體的許多性質，都可以相當精確地由它來解釋。

表 1 作用能極小值及距離

	$a(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{焦耳})$
He	2.2	1×10^{-22}
H ₂	2.7	4
Ar	3.2	15
N ₂	3.7	13
CO ₂	4.5	40

Tabor, (1979) p.29

*或稱 Lenard-Jones 位能。

2. 理想氣體定律之修正

現在來看理想氣體公式 $p = \frac{N}{V}T$ 的修正。我們只討論 $(N/V)^2$ 項。我們可以從開放法則出發。在第九章，展開式已列出 (見 (9.3) 至 (9.7))。在此，取到 z^2 項：

$$\begin{aligned} p &= \frac{T}{V} \ln \Sigma, \\ \frac{TN}{V} &= z \frac{\partial p}{\partial z}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln \Sigma &= zZ_1 + z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right), \\ \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \left[zZ_1 + 2z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$z \equiv \frac{e^{\mu/T}}{h^3} (2\pi mT)^{3/2} = \text{理想氣體密度},$$

$$Z_1 = V, \quad (7)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 e^{-u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/T}. \quad (8)$$

把以上式子整理一下，消去 z ，即得

$$p = \frac{N}{V} T \left(1 + B \frac{N}{V} \right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} B &\equiv -\frac{1}{V} \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \\ &= -\frac{1}{2V} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 [e^{-u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/T} - 1] \\ &= -\frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} [e^{-u(r)/T} - 1]. \end{aligned} \quad (10)$$

因此，要求 B ，只需要分析一對粒子的作用。(10) 這積分的大致是 b^3 ， b 是 $u(\mathbf{r})$ 的有效距離。由此可見，以上的展開式是

$$zb^3 \sim \frac{N}{V} b^3 \quad (11)$$

的級數。所謂「低密度」，是指在交互作用的有效距離內，不常有分子，也就是說，交互作用能不常生效。

因為 $u(r)$ 大致是由一個強斥力，加上一個弱引力形成，(見圖 1)，因此

$$\begin{aligned} B &\approx \frac{2\pi}{3} a^3 + \frac{1}{2T} \int_a^\infty u(r) d^3 \mathbf{r} \\ &\equiv v_0 - \frac{y}{T}. \end{aligned} \quad (12)$$

代入 (9) 得

$$p = \frac{N}{V}T \left(1 + \frac{Nv_0}{V} \right) - y \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (13)$$

$$\approx \frac{NT}{(V - Nv_0)} - y \left(\frac{N}{V} \right)^2。$$

因此，理想氣體公式的修正大致可以看成 ① 由於斥力，分子可以活動的容積從 V 減小至 $(V - Nv_0)$ ，② 由於分子間的吸引，壓力減低。當一個分子往牆上撞，背後常有人拉一把，因此撞得輕一些。

(13) 式就是有名的「凡得瓦」方程式，在討論變態時會再出現。

B 是所謂「第二均功系數」。密度展開常稱作「均功展開」。(9) 式可直接由均功定理求得，可作練習用。(見討論問題)

從氣體壓力的測量結果、可以推測 B ，進一步利用公式 (10) 大致可定出圖 1 的作用能。

3. 碰撞的逗留時間

以上的分析，十分簡單。現在從一個不同的觀點來看。雖然比較複雜，但它把分子運動的角色，描述得清楚些。

早在討論「細節平衡」時，就強調了碰撞之重要性。理想氣體不是指碰撞不發生，而是指碰撞發生的時間十分短。因此，理想氣體公式之修正，就是由碰撞時間引起。也就是說，每個分子的自由時間受到了影響。以下的分析的結論是 (10) 式的 B 是和碰撞的「逗留時間」成正比。

我們先把 $z^2 Z_2$ 改寫一下：

$$z^2 Z_2 = \frac{e^{-2\mu/T}}{2h^6} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-H/T}, \quad (14)$$

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

$$= \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m'} + u(r), \quad (15)$$

$$d^3 p_1 d^3 r_1 d^3 p_2 d^3 r_2 = d^3 R d^3 P d^3 r d^3 p。$$

式中的 $\mathbf{P}$ 是二粒子的總動量， $M = 2m$ 是總質量。 $\mathbf{r}$ ， $\mathbf{p}$ 是重心坐標系中的相對位置及動量， $m' = m/2$ ，

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2),$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2。$$

我們假設 $u(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{r}$ 的方向無關。將 (15) 代入 (14)， $d^3 R$ 和 $d^3 P$ 的積分不涉及 $u(r)$ ，

可以立即做了，得

$$z^2 Z_2 = \frac{e^{2\mu/T}}{h^3} (2\pi MT)^{3/2} V \times V \int d\epsilon g(\epsilon) e^{-\epsilon/T}, \quad (17)$$

$$Vg(\epsilon) \equiv \frac{1}{h^3} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m'} - u(r)\right).$$

$g(\epsilon)$ 自然是粒子軌道的能量分佈，它可以直接由軌道的統計得來。各軌道可以由其守恒量加以分類。守恒量中除了能量 ϵ 之外，還有角動量

$$\mathbf{l} = \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{\hbar}. \quad (18)$$

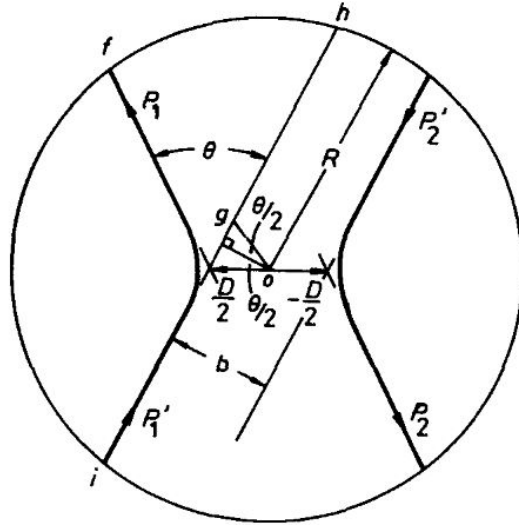


圖 2 重心坐標系中的粒子軌道

(見圖 2)。(17) 可作

$$g(\epsilon) = \frac{1}{8\pi^3\hbar} \int 2\pi l dl \frac{dp_r}{d\epsilon} dr d\Omega. \quad (19)$$

式中的 p_r 是 $\mathbf{p}$ 在 $\mathbf{r}$ 方向的分量， $d\Omega$ 積分是對入射方向的積分。因為 $d\epsilon/dp_r = v_r$ 是在 $\mathbf{r}$ 方向的速度，所以， $v_r = d\mathbf{r}/dt$ 。

$$\frac{dp_r}{d\epsilon} dr = \frac{dt}{dr} dr = dt \quad (20)$$

是時間的微分，(19) 成為

$$Vg(\epsilon) = \frac{1}{8\pi^3\hbar} \int 2\pi l dl 4\pi \int dt. \quad (21)$$

如果 $u(r) = 0$ ，則

$$z^2 Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2. \quad (22)$$

所以，將 (21) 代入 (17)，得

$$z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) = \frac{e^{2\mu/T}}{h^3} (2\pi MT)^{3/2} V \times \frac{1}{\pi h} \int_0^\infty l dl \int_0^\infty d\epsilon \cdot t'(\epsilon, l) e^{-\epsilon/T}, \quad (23)$$

$$t'(\epsilon, l) \equiv \int dt(\text{軌道}) - \int dt(u=0 \text{軌道}) \\ = \text{逗留時間。} \quad (24)$$

這也就是圖 2 中從 i 到 f 所費的時間減去從 i 到 h 的時間。圖中這軌道的逗留時間顯然是負的，即跑出來得比沒有碰撞還要快。像圖 3 的情形 $t'(\epsilon, l)$ 就是正的。

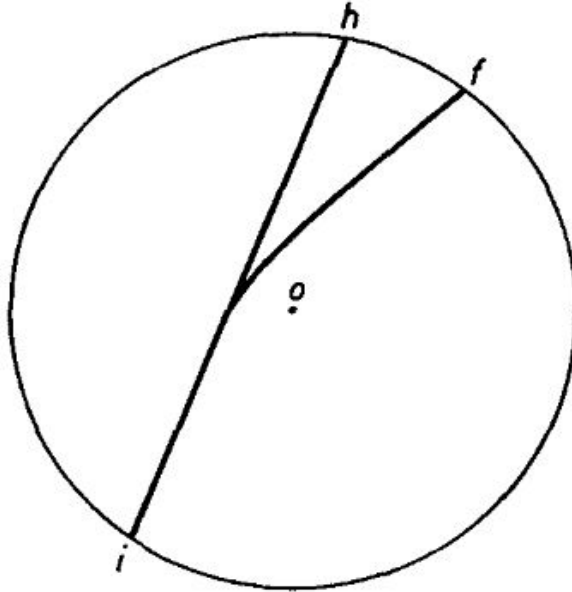


圖 3 同圖 2，只是交互作用力為引力，粒子 2 的軌道未畫出。

以上分析，總結一下，是

$$B = \frac{2^{3/2} \lambda^3}{\pi h} \int l dl \int d\epsilon t'(\epsilon, l) e^{-\epsilon/T}, \quad (25) \\ \lambda \equiv h/(2\pi mT)^{1/2}.$$

這個結果的意義是： B 和軌道的關係，只是逗留的時間而已。這逗留時間是可以從軌道的自由部分定義。在圖 2 中，只需測得粒子入圈時間和出圈時間。至於軌道在圈內的詳情，則全不必知道，也就是說，要計算 B ，我們只需要知道入射前及射出後的資料，不必知道作用時的資料。

從第 3 節到此的分析，有一個重點，即係數 B 並不直接涉及分子作用的細節。它可以直接以作用前後的各量表示，雖然 B 是一個統計力學的觀念，而且由 (10) 看來，

它是和作用 $u(r)$ 有直接的關聯，但是以上分析的結論是，統計並不必涉及短距離的細節，只要 $u(r)$ 有效範圍之外的資料就夠了。量子力學的結果更是明顯，波函數 $\psi(r)$ 在小 r 處的細節全不需要。重要的是在 r 很大時，自由區域內的 $\psi(r)$ 。結合態則可當作一自由粒子。

以上這些分析的進一步推廣，請參閱文獻[†]。

4. 量子力學結果

用量子力學來計算 B ，步驟和以上的差不多。有兩個要修正的地方。一是粒子的合羣性或不合羣性，這不是很困難的事，我們不討論它。二是 (17) 的 $g(\epsilon)$ 須要用量子力學計算，而不用 (17) 這短波近似。這是個有趣的問題，討論如下。

我們把 $\mathbf{r}$ 限制在一個半徑為 L 的球中。只有在原點附近， $u(r)$ 才不是零。 $g(\epsilon)$ 可以寫成

$$g(\epsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_{nl}), \quad (26)$$

ϵ_{nl} 來自波動方程式

$$\left(-\frac{1}{2m'} \nabla^2 + u(r) \right) \psi_{nlm} = \epsilon_{nl} \psi_{nlm}, \quad (27)$$

$$\psi_{nlm} = Y_{lm}(\mathbf{r}) \phi_{ln}(r),$$

之解。令在邊界上的 ϕ_{ln} 值為零，以定 ϵ_{nl} 。邊界 $r = L$ ，距原點很遠。在 $u(r)$ 的勢力範圍外，

$$\phi_{ln}(r) \sim \frac{1}{r} \sin \left(kr + \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right). \quad (28)$$

k 之值，決定於 $\phi(L) = 0$ ，即

$$kL + \frac{l\pi}{2} + \delta_l = n\pi, \quad n = \text{整數}, \quad (29)$$

$$\epsilon_{nl} = \frac{k^2}{2m},$$

δ_l 是量子散射理論中的「相位移」。它的意義簡述如下。

我們學初等光學時，學到「像」的觀念。反射鏡，透鏡把來自某光源的光反射了，或折射了等等。最方便的分析方法是說反射鏡或透鏡造成了一個「像」。光好像從「像」射出似的，像位一旦求出，問題就解決了。散射理論中的「相位移」，有相同的效用。如果 $u(r) = 0$ ，即粒子不受任何作用，則 $\delta_l = 0$ ， $\phi_{ln}(r)$ 可寫作入射波和出射波之和，即 (28) 是

$$\phi_{ln}(r) \propto -(-1)^l e^{-ikr} + e^{ikr}, \quad (30)$$

[†]Dashen, Ma, Bernstein (1969), Dashen and Ma (1971)。

末項為出射波。右第一項為入射波，前面的 $-(-1)^l$ 和三度空間的幾何有關，我們可以不要管。如果 $u(r) \neq 0$ ，則出射波受影響，(28) 成為

$$\phi_{ln}(r) \propto -(-1)^l e^{-ikr} + e^{2i\delta_l} e^{ikr}, \quad (31)$$

即 (30) 的第二項多了個 $e^{2i\delta_l}$ 乘數。因此，碰撞的結果，是把出射波的振動相角加了 $2\delta_l$ 。要看粒子如何射出，我們把動量在 k 附近的波組合起來，使成一厚度有限的球面波，再看這波如何向外移動：

$$\psi(r, t) \propto \int dq A(q) e^{2i\delta_l(k+q)} e^{i(k+q)r} e^{-i\epsilon(k+q)t}. \quad (32)$$

以上只考慮出射波，並把時間因子放進去，

$$\begin{aligned} A(q) &= \int dr e^{-iqr} a(r), \\ a(r) &= \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iqr} A(q), \end{aligned} \quad (33)$$

$a(r)$ 是一個比 $1/k$ 寬很多的包絡曲線，(見圖 4)

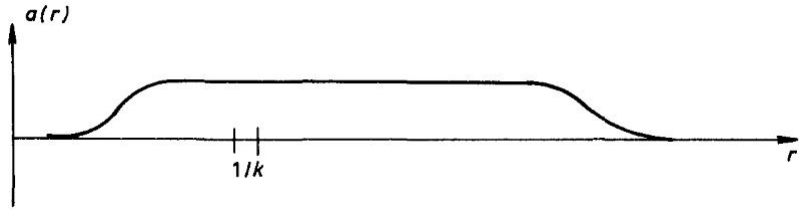


圖 4

因為 $a(r)$ 很寬，故 $A(q)$ 很窄，(32) 的指數可以展開，得

$$\begin{aligned} \delta_l(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &\approx \delta_l(\mathbf{k}) + \mathbf{q} \frac{\partial \delta_l}{\partial \mathbf{k}}, \\ \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &\approx \frac{1}{2m'} (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 \approx \epsilon(\mathbf{k}) + \frac{\mathbf{k}}{m'} \cdot \mathbf{q}. \end{aligned} \quad (34)$$

應用 (34) 之近似 (32) 可寫成

$$\begin{aligned} \psi(r, t) &\propto e^{2i\delta_l(k)} e^{ikr - i\epsilon(k)t} \int dq A(q) e^{iq(r - vt - r_0)} \\ &\propto e^{2i\delta_l(k)} e^{ikr - i\epsilon(k)t} a(r - vt + r_0), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} v &\equiv k/m', \\ -r_0 &\equiv 2 \frac{\partial \delta_l}{\partial k}. \end{aligned} \quad (36)$$

(35) 的解釋十分清楚：出射波以速度 v 向外移動，它的來源在 r_0 ，也就是說，「像」的位置在 $r = r_0$ ，如果 $\delta_l = 0$ ，則來源在原點。作用能 $u(r)$ 的結果是在 r_0 成「像」。

現在回到 (29)，及 (26)。我們要的是 $g(\epsilon) - g_0(\epsilon)$ 。 $g_0(\epsilon)$ 是 $u(r) = 0$ 時的能量分佈，從 (29) 可得

$$\frac{dn}{d\epsilon} - \left(\frac{dn}{d\epsilon} \right)_0 = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l}{d\epsilon}. \quad (37)$$

這 $dn/d\epsilon$ 是指在能量間隔 $d\epsilon$ 內有多少角動量為 l 的形象。因此，由 (29)，(37) 得

$$g(\epsilon) - g_0(\epsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l}{d\epsilon}. \quad (38)$$

從這式子得[‡]

$$B = -2^{3/2} \lambda^3 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{\pi} \int d\epsilon e^{-\epsilon/T} \frac{d\delta_l}{d\epsilon}. \quad (39)$$

是為量子力學計算的第二均功係數。此式尚未考慮粒子之合羣性。如果是合羣粒子，則 l 必為偶數。如果為不合羣，則要看粒子之自轉。如是 $\frac{1}{2}$ ，二自轉平行，則 l 必須是奇數，整個式子須乘以 3，如二自轉反向，則 l 為偶數。平行和反向的結果加起來才是總係數 B 。

現在可以把 (39) 和 (25) 作一比較。由 (36) 得

$$\begin{aligned} 2 \frac{d\delta_l}{d\epsilon} &= 2 \frac{d\delta_l}{dk} \bigg/ \frac{d\epsilon}{dk} \\ &= -r_0/v = t'(\epsilon, l). \end{aligned} \quad (40)$$

r_0 是像的位移，除以速度，正好就是逗留時間，也就是說，射出波看來是遲了 t' 。因此，除了 l 該改成 $l + \frac{1}{2}$ ，積分該改為計和之外，(25) 和 (39) 是完全一樣的。

5. 結合態，勒文生定理

以上的分析，沒有包括兩粒子的結合態。如果兩粒子可結合而成一新分子，則是一種化學反應



A_2 的人口壓為 2μ ，質量為 $2m \equiv M$ ，能量為動能減去結合能 W ：

$$\frac{P^2}{2M} - W. \quad (42)$$

這 A_2 氣體的壓力是

$$\begin{aligned} p_2 &= T \frac{e^{(2\mu+W)/T}}{\lambda_2^3} \approx 2^{3/2} T \lambda^3 \left(\frac{N}{V} \right)^2 e^{W/T}, \\ \lambda_2 &\equiv \frac{h}{(2\pi MT)^{1/2}} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (43)$$

[‡]這結果見 Beth and Uhlenbeck (1937)。

要造一個 A_2 需要兩個 A ，因此，(41) 的反應，反使總壓力減少 p_2 ：

$$p = \frac{N}{V}T - p_2 \approx \frac{N}{V}T \left(1 - 2^{3/2} \left(\frac{N}{V} \right) \lambda^3 e^{W/T} \right). \quad (44)$$

和 (9) 比較一下，可見結合態 A_2 的效果是

$$B = -2^{3/2} \lambda^3 e^{W/T}. \quad (45)$$

碰撞和結合態的效果統統算在一起，可以寫成

$$g(\epsilon) - g_0(\epsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[\sum_{\alpha} \delta(\epsilon + W_{l\alpha}) + \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l}{d\epsilon} \right]. \quad (46)$$

也就是 (38) 式加上結合態 $l\alpha$ 。當然，如果某個 l 沒有結合態， $\delta(\epsilon + W_{l\alpha})$ 就不存在。(25) 也沒有包括結合態的影響，也該修正。

我們順便提一下散射理論中的一個有趣的定理，即「勒文生定理」[§]

$$n_l = \frac{1}{\pi} [\delta_l(0) - \delta_l(\infty)]. \quad (47)$$

式中 n_l 是角動量為 l 的結合態數目。在這是低能和高能相位移之差。這定理把散射實驗的結果，即 δ_l 和結合態扯到一起，看來十分玄妙。但是，從統計的觀點來看，這定理的意義十分明顯。說明如下。

令 $g_l(\epsilon)$ 為角動量為 l 的諸形象時能量分佈，則

$$g_l(\epsilon) - g_{0l}(\epsilon) = (2l+1) \left[\sum_{\alpha} \delta(\epsilon + W_{l\alpha}) + \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l}{d\epsilon} \right]. \quad (48)$$

是角動量為 l 的形象總數，即整個角動量為 l 的形象空間的總體積，應該和交互作用 $u(r)$ 無關。作用的功效只是把各形象的能量改變一下，把波函數重新組和，但不會改變形象的總數。因此

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [g_l(\epsilon) - g_{0l}(\epsilon)] = 0. \quad (49)$$

(48) 右邊的積分就是

$$(2l+1) \left[n_l + \frac{1}{\pi} (\delta(\infty) - \delta(0)) \right]. \quad (50)$$

由 (49)，(50) 即得 (47)。(讀者注意，一般的情形下，雖然 (49) 成立，但若是把各 l 項加起來，就不一定對了，原因是級數不一定收斂。)

[§]Levinson 定理，見量子力學書籍。

討論問題十四

1. 試證「均功定理」，(從牛頓定律開始):

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle + 2K = 0. \quad (51)$$

$\mathbf{r}_i$ 是第 i 個粒子的位置， $\mathbf{F}_i$ 是它所受之力， K 是總動能， $\langle \dots \rangle$ 是長時間的平均值，共有 N 個粒子。

2. 某氣體的容積為 V ，總能量為

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (52)$$

(A) 用「均功定理」證明:

$$\text{如果 } U = 0, \quad \text{則 } pV = \frac{2}{3}K. \quad (53)$$

(B) 令 U 之有效距離為 a ，即

$$U(r) = 0, \quad r > a. \quad (54)$$

試證: 如果 $a \rightarrow 0$ ，則即使 $U(r)$ ， $r < a$ ，很大， pV 仍然大約是 $\frac{2}{3}K$ 。

(C) 如果 $\alpha \equiv Na^3/V \ll 1$ ，求第二均功係數 B :

$$pV = NT \left(1 + \left(\frac{N}{V} \right) B + O(\alpha^2) \right). \quad (55)$$

從 (51) 開始。再利用上章的相干函數得 $\sum_i \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$ 。

3. 某金屬內有固定的雜原子，電子和雜原子的作用能為 $U(r)$ ， r 為電子和一雜原子間的距離。令電子散射的相位移為 δ_l 。

(A) 求此雜質引起的熱容率改變。(提示: 熱容率只和 $g(\epsilon)$ 有關)，假定雜原子的密度很低。

(B) 如果雜原子是硬球，半徑為 a ，試將 (A) 的結果算出。考慮 $k_F a \ll 1$ 和 $k_F a \gg 1$ 兩特殊情形。 k_F 是頂層電子的動量。

在 $k_F a \gg 1$ 的情形下，答案很容易求，不必經過 δ_l ，只須考慮雜質所佔的容積。

4. 高次均功係數，比較複雜。展開式須從第十二章的問題 4 做起。有關這一方面的書籍很多，例如 Brout and Carruthers (1963) 的第 1 章。讀者可自修。

第十五章 異態共存

一般說來，在一定的環境下，例如在一定的溫度、壓力、磁場下，物系的性質，如密度、熵、磁矩方向等，都有一定的值。(微小的起伏不計)。但在某些特殊環境下，有些性質卻不一定，而可以有兩個或更多的值。例如在 100°C ，一大氣壓下，水可呈氣態(密度小)或液態(密度大)。再如一磁鐵，如無外加磁場，則其磁矩不一定，而可指任一方向。在這些特殊環境下，蒸汽和水可以共存，磁鐵的磁矩可以有一半朝東，一半朝西。這樣的現象曰異態共存，這是一極為廣泛，極其困難的題目，也是近代統計力學中最引人注意的一部門。這一章只將最基本的一些常識和概念作一簡介。

1. 氣態和液態

一般原子之間的作用力，在短距離時為強斥力，在較長距離有弱引力，(見圖 1)。因此，各原子大致是一些略相吸引的硬球。溫度很低時， $F = E - TS$ 之極小值決定於 E ，故呈晶體，使 E 小。高溫時， F 決定於 $-TS$ ，故呈氣態， S 大也。液體出現在中間溫度，一方面原子間距離和 a 相近(見圖 1)，一方面位置不定，熵亦不小。液體中原子的詳細運動情形非常複雜，有短時間晶狀排列，也有滑動、轉動、振動等運動。其詳情視原子或分子的結構和其他性質而異，將不在此地討論。

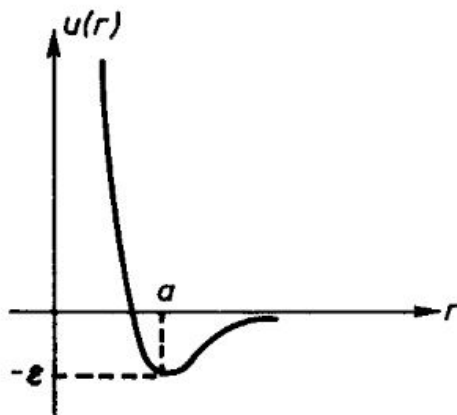


圖 1

現在，講一點二態共存的簡單常識。當二態共存時，例如一瓶水和水上的蒸汽，這物體就不是一均勻的物體，因為水和蒸汽的密度不同。不過水這一部分是均勻的。同樣，蒸汽的一部分也是均勻的。這兩部分可看作兩個物體，在定溫定壓的環境中。既然分子可以自由地從一物系到另一物系，故在平衡狀態下，分子的人口壓在水中和在蒸汽中是一樣的，

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)。 \quad (1)$$

乍看起來， μ_1 ， μ_2 的意義很明顯，但細看卻有問題，要費些周章才能說清楚，現在且就 (1) 談些簡單的結論。把這些周章延到末節再說。

(1) 可以說是在 (T, p) 平面上一條曲線的定義。只有在這曲線上的點才適合 (1) 這條件。這曲線可稱為態 1 和態 2 之分界線，(見圖 2) 氣態，液態的分界線之終點曰「臨界點」。此點以上就沒有氣液之別了，同理，若是要有三態共存，則 (T, p) 需合乎

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)。 \quad (2)$$

這 (T, p) 可看作 (1, 2)，(2, 3)，(3, 1) 三條分界線的交點，即「三態點」。

氣態部分，曰蒸汽。平衡的氣壓曰「飽和蒸汽壓」。現在復習幾個名詞，及常識。

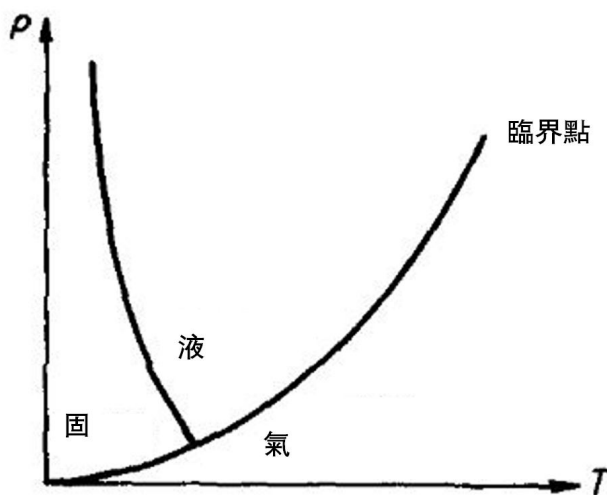


圖 2

(甲) 潛熱:

潛熱 q 是把一分子從一態送到另一態所需的能量，令

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= E_1/N_1, & \epsilon_2 &= E_2/N_2, \\ v_1 &= V_1/N_1, & v_2 &= V_2/N_2, \\ s_1 &= S_1/N_1, & s_2 &= S_2/N_2. \end{aligned} \quad (3)$$

要把一分子從態 2 送到態 1，不但需要能量 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ ，還要對壓力做功 $p(v_1 - v_2)$ 。因此

$$q = (\epsilon_1 - \epsilon_2) + p(v_1 - v_2)。 \quad (4)$$

因為 $\mu_1 - \mu_2 = 0$ ，且 $\mu_{1,2} = \epsilon_{1,2} - Ts_{1,2} + pv_{1,2}$ ，故

$$(\epsilon_1 - \epsilon_2) - T(s_1 - s_2) + p(v_1 - v_2) = 0。$$

即

$$q = T(s_1 - s_2)。 \quad (5)$$

潛熱是可以直接測量的，因此，二態的熵差可以直接測量。

(乙) 交界線方程式

沿著交界線 $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ 取微分，得 $d\mu_1 = d\mu_2$ ，

$$\text{即 } -s_1dT + v_1dp = -s_2dT + v_2dp, \quad (6)$$

因為 $d\mu = -sdT + vdp$ 。整理之，得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}。 \quad (7)$$

q 是由 (5) 而來，這就是 1, 2 兩態的交界方程式。此式至為重要，因為 q , T , v_1 , v_2 ，都是可以直接測量的，因此整個交界線可以用積分算出。如二態之一是氣體，則交界線曰「蒸汽壓曲線」。^{*}

現在來用 (7) 看氣態和固態在極低溫度的交界線，以此作為一簡單的應用例子。令 1 指氣態，2 指固態，溫度既低，氣壓亦低，故可將氣體作理想氣體看。固體密度較氣體大得多，故

$$v_1 - v_2 \approx v_1。 \quad (8)$$

因為 $pv_1 = T$ ，故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{T^2}。 \quad (9)$$

現在

$$\begin{aligned} q &= \epsilon_1 - \epsilon_2 + p(v_1 - v_2) \\ &\approx \epsilon_1 - \epsilon_2 + T \approx \epsilon_1 - \epsilon_2。 \end{aligned} \quad (10)$$

$\epsilon_1 - \epsilon_2$ 為將一分子踢出固體的能量。固體外氣壓甚低， T 很小，可以略去。因此，如 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ 大致不隨 T 改，(9) 立即可以解出，得固體的飽和蒸汽壓。

$$p \propto e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_2)/T}。 \quad (11)$$

這自然是意料中事。

(丙) 蒸發率

每單位面積的液面，每秒有多少分子蒸發？現在來估計一下這蒸發率。令液體和其蒸汽呈平衡狀態。則蒸發率等於氣體分子進入液體的速率。假設蒸汽很稀，可當作一理想氣體，則每秒每平方公分氣體分子，撞上液面的有

$$n\bar{v}_z = n \frac{\int_0^\infty dp_z (p_z/m) e^{-\beta p_z^2/2m}}{\int_{-\infty}^\infty dp_z e^{-\beta p_z^2/2m}} = \frac{nT}{\sqrt{2\pi mT}}。 \quad (12)$$

^{*}(7) 式亦稱 Clausius-Claypeyron 方程式。

式中 n 是氣體密度， v_z 是垂直於液面的平均速度。有些撞上液面後不留下，卻立即回升。因此真正進入液體的只有 (12) 的一部分， $0 < \alpha < 1$ ，這 α 可稱作「膠著係數」。既然進去的等於出來的，故

$$\text{蒸發率} = \alpha \frac{p}{\sqrt{2\pi m T}}。 \quad (13)$$

這 α 之值要看詳細運動情形，液面結構等等。 p 是飽和蒸汽壓 $= nT$ 。

現在調回頭來說，即使蒸汽不飽和，(13) 仍然該是對的。因為蒸發率 and 有多少分子進來不會有太大關係。只要把 T 當作液體的溫度就行了，飽和氣壓可當作一溫度的已知函數。當然，蒸汽不飽和，液體蒸出的多，進來的少，過一會兒就乾了。

蒸發和沸騰不一樣。如一氣泡在液體中出現後，能支持住不縮小，這種溫度就叫沸點，氣泡中的壓力是飽和蒸汽壓。因此，當飽和蒸汽壓等於液體壓力時，(即外加壓力，且常是一大氣壓) 再加熱就造成沸騰。

2. 水珠的消長

以上的討論著重於二態的共存，對二態之間的分界面未作任何考慮。如在分界面的分子，比在液中、氣中的少很多，則可以略去不計。但有時沒有少很多，則不能略去。例如一個小水珠，其表面上的分子對整個水珠的性質影響頗大。水珠的成長是凝結現象的第一步，這是一門大學問，在討論雨、露、霜、霧時不可少，氣象學者們在這方面下了不少工夫，現在我們把水珠消長的最基本概念提一下。

水珠所處的環境，是一個定溫、定壓，而且是開放的環境。我們定義熱位能 Λ 為

$$\Lambda(p, T, N) = G(p, T, N) - \mu N。 \quad (14)$$

N 為水珠內的分子數， μ 是環境的人口壓，即水蒸汽的人口壓， G 為水珠的定溫定壓位能。在平衡時， Λ 的極小在

$$\partial \Lambda / \partial N = 0 \text{ 處，即 } \mu = \partial G / \partial N。 \quad (15)$$

如果 N 是一大數，則 $G(N)$ 該是

$$G(N) = Ng + N^{2/3}\eta + \dots。 \quad (16)$$

略去的是比 $N^{2/3}$ 次數低的各項。如果 $N \gg N^{2/3}$ ，而略去 $N^{2/3}$ ，即略去分界面，則 G 必須是 $\mu' N$ ， $\mu'(T, p)$ 是液體的人口壓。因此， $g = \mu'$ 。第二項的來源是水珠表面張力。在表面的分子數和 $N^{2/3}$ 的成正比，只要表面夠平。這些分子有一邊沒有其他分子作鄰居，少了吸引力，因此少了負的作用能，故表面積越大，能量越高。 η 因此和表面張力 α 成正比。(此 α 與 (13) 之 α 無關) $\eta N^{2/3} = \alpha 4\pi r^2$ ，所以

$$\alpha = \frac{\eta}{4\pi} \left(\frac{4\pi}{3} n' \right)^{2/3}， \quad (17)$$

n' 是液體的密度, r 是水珠半徑。注意, 我們在此並沒有對這水珠作確切的定義。水珠的「表面」並非一確定的幾何面, 那些分子在「水珠內」, 那些算是在「水珠外」, 並沒有明確的定義。所謂水珠的表面, 只是一大略的內外分界。在 (16) 中, 略去的項並無太大意義, 因為 N 之值本身的意義有限。(大致說來, N 的意義只限於 $\pm\sqrt{N}$ 之內, 注意 $\sqrt{N} < N^{2/3}$)。

將 (16) 代入 (14), 得

$$\Lambda(N) \approx (\mu' - \mu)N + N^{2/3}\eta. \quad (18)$$

圖 3 示 $\Lambda(N)$ 。最後一項總是隨 N 而增的, $(\mu' - \mu)N$ 這項可要看 μ' 和 μ 那個大些, 如果 $\mu' > \mu$, 則 $\Lambda(N)$ 一直是隨 N 而增, 如果 $\mu' < \mu$, 則先增而後落, μ 是水珠四周水蒸汽的人口壓, μ' 是在同一溫度, 壓力下液體的人口壓, μ 和 μ' 可以用蒸汽的壓力 p 和飽和蒸汽壓 p' 表示。把蒸汽當作一理想氣體, 則

$$p = e^{\beta\mu} \frac{z}{\lambda^3}, \quad (19)$$

$$\frac{z}{\lambda^3} \equiv \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} e^{-\beta p^2/2m} \sum_{\alpha} e^{-\beta\epsilon_{\alpha}} \quad (20)$$

(20) 中的 α 是指水分子內部結構的形態, 從 (19) 得

$$\begin{aligned} \mu &= T(\ln p - \ln(z/\lambda^3)), \\ \mu' &= T(\ln p' - \ln(z/\lambda^3)), \\ \mu - \mu' &= T \ln(p/p') \equiv T \ln s. \end{aligned} \quad (21)$$

式中的 $s = p/p'$ 稱曰「飽和度」, 注意 p' 是當水和蒸汽平衡時的蒸汽壓, 即飽和氣壓。如果水珠四周的氣壓 p 比 p' 小, 即 $s < 1$, 則曰「未飽和」。如 $s > 1$, 則曰「過飽和」, 過飽和則 $\mu' < \mu$ 。當 N 夠大時, $\Lambda(\mu)$ 會落下 (見圖 3)。 N 趨向 $\Lambda(N)$ 低處, 則 N 將無限制增加, 即水珠越長越大。如未飽和, 則 N 不會增大, 水珠將消失。當然最重要的一個特點是在過飽和蒸汽中, 水珠的體積, 如是小於臨界體積 N_c , (見圖 3), 也不免趨於消失的方向。因此, 若非先有些大於臨界體積的水珠, 蒸汽就不會凝成水。 N_c 可由 (18) 微分求出, 得

$$N_c^{1/3} = \frac{2\eta}{3T \ln s}. \quad (22)$$

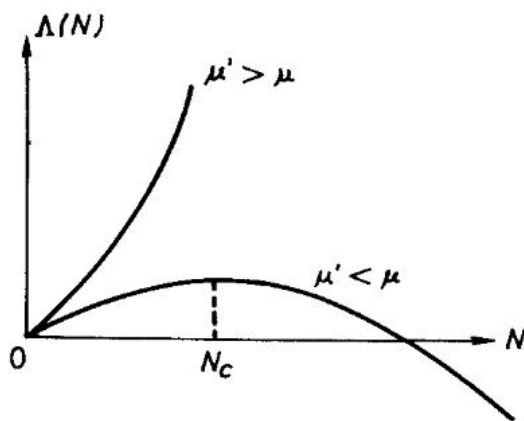


圖 3

因為飽和度 s 是以其對數 $\ln s$ 方式出現，所以它對 N 的影響不太大， s 加個幾倍對 N_c 不會發生大作用。在 $T \sim 273^\circ\text{K}$ ， $s \sim 250\%$ 時， $N_c \sim 300$ ，相當於半徑約 $13\text{\AA}$ 的水珠，雖然這臨界體積並不大，但事實上在水蒸汽中要三百個分子靠碰撞而聚合卻不容易。據實驗 $s \sim 500\%$ 的過飽和蒸汽都不會凝結。這當然是指純水蒸汽而言，如果汽中有雜質，如灰塵、水粒，各種帶電的粒子，如離子等，則凝結在 s 稍大於 1 就可以很快發生。雜質成了凝結的中心，水珠在各粒子上開始形成。有關這一方面的常識，讀者可以從氣象學書籍中得到，許多十分有趣的問題，如霧、露、霜、雪、雨點的運動，人造雨的技術等，都在氣象學中。

3. 潛熱和分子作用能

在第 1 節提到，固態和氣態間的潛熱，即「升華熱」，和把一原子踢出固體的能量相近。「見 (10)」。這能量當然和圖 1 這條曲線有關。固體中，原子間的距離大約是 a ，一對原子間的作用能約為 $-\epsilon$ 。因此，要踢出一個原子，必須拆散 n 對原子，假定每原子有 n 個鄰居。因此，昇華熱是

$$q = \frac{1}{2}n\epsilon. \quad (23)$$

這是因為 N 個原子間只能有 $1/2Nn$ 對鄰居。fcc(面心方) 及 hcp(六角密集) 的晶體，都有 $n = 12$ 即 $q = 6\epsilon$ ，表 1 是一些此類晶體的昇華熱及 ϵ 的數字。 ϵ 可以由計算，或氣體的性質求得。「見第十五章」

表 1

晶體	升華熱實驗	$q(10^3\text{J/mole})$ 計算 (23)	ϵ (焦耳)
He	0.08	0.33	0.9×10^{-22}
Ne	1.3	1.7	4.8
Ar	7.3	5.9	16.5
Kr	10.0	9.0	25

Tabor(1979) p.152。

表 1 中的分子，都是球形，圖 1 的作用能最可靠。此表中所謂「實驗」值，其實是熔解熱及蒸發熱之和。昇華熱不容易直接測定。熔解熱和蒸發熱大致是由固態經液態而至於氣態所需的能量，應該和昇華熱相去不遠。表 1 中的數字，只是大略的數字。但確指出分子間的作用能和昇華熱的關係。氦是一個例外，原因是氦原子很輕，有大幅的零點振動，它的晶體原子間距離不是在圖 1 的極小左右，而分散到更大的值。

晶體密度和氣體的差很多，但和液體的差不多。因此，可以想見熔解熱應比昇華熱小很多，而蒸發熱和昇華熱差不多。事實上是如此，一般的熔解熱只有昇華熱的三十分之一至十分之一間。

4. 熔解，林德曼公式

固體熔成液體，是一個非常複雜的現象，固體的原子作一定的排列。溫度升高，則原子振動幅度加大，而且會產生結構上的缺陷。溫度升到熔點，則整個結構「瓦解」，成了液體。熔點溫度和壓力有關，可用交界線方程式 (7) 決定。如果固態容積小於液態，則加壓使熔點上升 (即比較不易熔)。如果固態體積較液態小，則加壓使熔點降低，冰和水是最重要的例子。

因為固態和液態的密度相差很小，圖 1 的作用能曲線，對於熔解的了解，就無甚幫助，因為熔解前後的 r 都是在 a 附近。但是，有人用十分簡略的假設，得到一個熔點和作用能的關係，有意料不到的好結果。這是所謂林德曼公式[†]。我們略提一下。

假定：晶體中分子的振幅大到某一程度，晶體即熔解，振幅和溫度有關，由能量均分定律得

$$\frac{1}{2}K \langle (r - a)^2 \rangle = \frac{1}{2}T. \quad (24)$$

K 是作用能曲線在最低點的二次微分。照假定，振幅到 αa 時，晶體熔解，即

$$Ka^2\alpha^2 = T_0. \quad (25)$$

T_0 為熔點溫度。 K 是可以直接由彈性係數決定。立方晶體的楊氏係數 E 和 K 的關係是 $K = Ea$ 。因此，

$$T_0 = E \frac{\alpha^2}{nk}. \quad (26)$$

[†]Lindemann 公式，見固態物理書籍。

$n = 1/a^3$ 是晶體的密度， k 是熱常數，(一向設為 $k = 1$ 者) E ， n 都可以直接測定，現在要湊一個 α 值，使 (26) 儘量和測得的熔解溫度符合。表 2 是一些結果，(26) 的成績可以說是驚人。所取 $\alpha = 1/10$ 指出，振幅不需要很大，晶體就熔了。

表 2 林德曼公式計算的熔點 $\alpha^2 = 1/100$

	T_0 (26) 式	T_0 實驗
鉛	400°K	600°K
銀	1100	1270
鐵	1800	1800
鎢	4200	3650
鹽	1200	1070
水晶	1900	2000

取自 Tabor(1979) p.246。

因此，要了解熔解的道理，必須要了解為什麼 (26) 如此成功。

5. μ_1 , μ_2 的定義

以上的討論主要是複習有關氣液共存的一些現象，現在來澄清一點基本觀念上的問題，也就是在 (1) 下提到的問題。在 (1) 中， μ_1 和 μ_2 的定義並不清楚。乍看起來， μ_2 是氣體的人口壓， μ_1 是液體的人口壓，但統計力學的基本假設只容許一個 μ ，也就是溫度壓熱位能 $G(T, p)$ ，除以 N ：

$$e^{-G(T, p)/T} = \sum_s e^{-(H(s) + pV(s))/T}, \quad (27)$$

$$\mu = G/N.$$

從 (27) 看來， G 的計算並未提到氣態或液態或共存。在一定的溫度壓力下，只有一個 G ，也只有一個 μ ，那裏來的兩個 μ_1 , μ_2 呢？現在來把以上 μ_1 , μ_2 的意義仔細檢討一下。

在一定壓力下，(1) 的意思說我們可以找到兩條曲線 $\mu_1(T)$ 和 $\mu_2(T)$ 的交點。由這交點定氣液共存的溫度。也就是假定 $\mu_2(T)$ 在 $T(p)$ 以下 (至少在 $T(p)$ 附近) 仍有意義， $\mu_1(T)$ 在 $T(p)$ 以上也仍有意義。否則談何交點？不過 $\mu_1(T)$ 在 $T(p)$ 以上，及 $\mu_2(T)$ 在 $T(p)$ 以下的意義是什麼呢？從統計力學的基本假設看來，是無意義的，因為 (27) 明白的指出，只有一個 $\mu(T)$ ，即一條曲線。我們應該把 (1) 和圖 4 看作圖 5 的情形。即只有一條曲線。在 $T(p)$ ，曲線的斜率為不連續。圖 4 中「不該有」的部分去掉，即得圖 5。

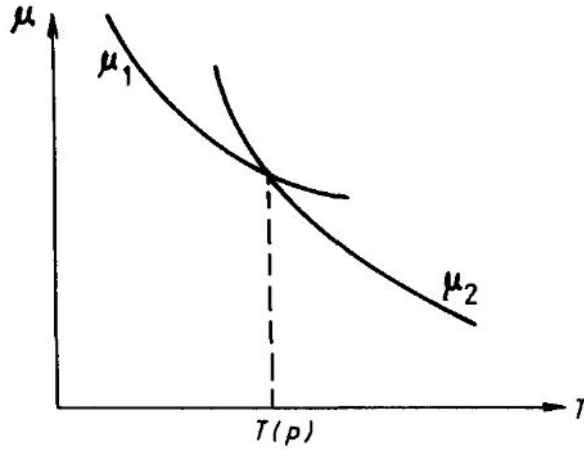


圖 4

現在的問題是，(27) 看來是一個 T, p 的連續函數，也看不出它會導致不連續的斜率，計和中的每一項，即每一統計份量

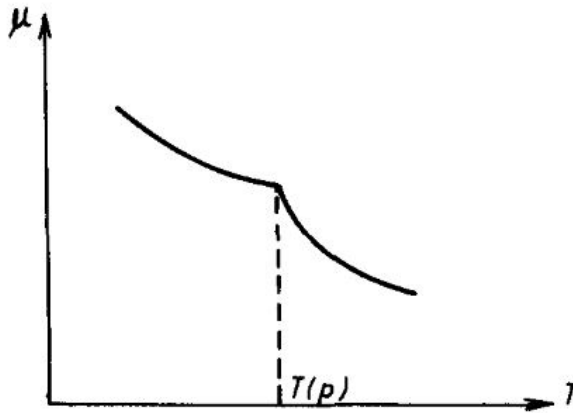


圖 5

$$e^{-(H+pV)/T} \quad (28)$$

都是 T 和 p 的平滑，可微分多次的函數，不連續的斜率何從來起？這個數學問題自然是極其重要。如果 (27) 中的合計中的項數為有限，則當然不會有任何不連續性發生，但是分子人口 N 為大數，當此數趨向無限大，連續性即成問題。楊、李指出 $N \rightarrow \infty$ 時，不連續性可能發生，只要 N 夠大， $\mu(T)$ 的曲線的斜率看來就是不連續的了。此後這方面的文獻甚多，讀者可自閱參考資料[‡]。

[‡]Yang and Lee (1952), Griffiths (1972)。

雖然圖 5 中的曲線和 $T(p)$ 的意義已是大致清楚，但圖 4 中的 μ_1, μ_2 的延伸部分，也並非無意義。在 $T(p)$ 之下，仍可以有氣體存在，即過冷氣體 (即過飽和蒸汽)。在 $T(p)$ 之上，亦可有液體存在，即過熱液體，只是這些過冷過熱的東西，是暫穩。加以擾動，則氣化或凝結。用來觀測高能量帶電粒子的「雲室」和「氣泡室」即是用過冷蒸汽和過熱液體作成。粒子過處，蒸汽凝成小水珠，液體呈現小氣泡。我們在第 2 節討論水珠時，並未遭遇任何困難，只是時間長短，成為一重要問題。直接用基本假設 (27) 來做計算，常會失去暫穩態的性質，而暫穩態往往是代表性的特徵。

最後，我們提一下名詞上的問題。因為，如圖 5，熱位能的一次微分不連續，所以像氣液間的變態被稱為「一級變態」。如果某種變態中，二次微分不連續，如熱容率

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}, \quad (29)$$

則這種變態應叫做「二級」。事實上一般所指的二級變態是像由順磁性到鐵磁性，由氦液到超流氦之類的改變，這些改變都不該叫做「二級」，因為在改變發生時的溫度，(即臨界溫度)，熱容率是無限大，只有在某些近似計算下 (平均力計算)， C 才是有限而不連續。這「一級」，「二級」的名稱，不必重視。

討論問題十五

1. 液體的蒸汽壓曲線，亦大致適合 (9)。實驗指出在 99°C 和 101°C 的水蒸汽壓是 733.7 及 788.0mm(汞柱高)。試用 (9) 求水的蒸發潛熱。

(水的蒸發潛熱在 100°C 是每克分子 9717 卡)。

2. 實驗結果指出，許多液體的蒸發熵 (蒸發潛熱除以溫度) 在沸點時 (一大氣壓下) 都幾乎相同。見表 3, (取自 Zemansky (1957) p.322 Trouton's Rule)。這些結果，該如何解釋？

表 3

	T_b	L	ΔS
Ne	27.2	415	15.3
Ar	87.3	1560	17.9
Kr	120	2158	18.0
Xe	165	3021	18.3
Rn	211	3920	18.6
F ₂	85.0	1562	18.4
Cl ₂	239	4878	20.4
HCl	188	3860	20.5
HBr	206	4210	20.4
HI	238	4724	19.9
N ₂	77.3	1330	17.2
O ₂	90.2	1630	18.1
NO	121	3293	27.1
N ₂ O	373	9717	26.0
CS ₂	319	6400	20.0
SO ₂	263	5955	22.6
H ₂ S	213	4463	21.0
N ₂ O	185	3956	21.4
NH ₃	240	5581	23.3
CH ₄	112	1955	17.5
CF ₄	145	3010	20.7
CCl ₄	350	7140	20.4
CH ₂ O	254	5850	23.0
CF ₂ Cl ₂	243	4850	20.0
CHCl ₃	334	6970	20.8
C ₂ N ₂	252	5576	22.1
C ₂ H ₆	185	3517	19.1
C ₆ H ₆	353	7350	20.8
(C ₂ H ₅) ₂ O	307	6470	21.1

	T_b	L	ΔS
Li	1599	30800	19.3
Na	1156	21800	18.8
K	1030	18600	18.1
Rb	985	17100	17.4
Cs	986	15700	15.9
Hg	630	14100	22.4
Ga	2540	62000	24.4
In	2273	51600	22.7
Cd	1040	23900	22.9

T_b = 沸點溫度(°K), L = 蒸散熱 (卡 / 克分子), $\Delta S = L/T$ 。

3. 由表 3 的結果及 (9), 試證

$$\left(\frac{dT}{T}\right) / \left(\frac{dp}{p}\right) \approx 0.1。$$

dp 為壓改變, dT 為 dp 引起的沸點溫度的改變。

- 某液體的沸點在一山頂上為 95°C, 在山下為 105°C, 其潛熱為 1000 卡 / 克分子, 求山高。
- 討論二度、和一度空間中水珠之消長。(即推廣第 2 節的討論)。
- 在氣液共存的狀態下, $\partial p / \partial V = 0$, 即總容積可變而壓力不改。
第十三章的公式 (13.19) 在這情形下的意義如何? 試分析之。
- 在臨界溫度 T_c 以上, 無氣體和液體之分。在 T_c 之上, $\partial p / \partial V < 0$ 。在接近 T_c 的溫度, $-\partial p / \partial V$ 很小。試討論在臨界溫度附近的中子或光子的散射實驗。

第十六章 磁性

從我們的祖宗黃帝到現在，磁性一直是一個研究和應用的對象。在近代的統計力學和許多自然科學的領域中，磁性佔了極重要的地位。磁性的作用，大略可分兩類：一是外加磁場和個別電子或原子的作用，二是各電子或原子之間的作用。如果第二類作用較弱，問題就比較簡單。一般的順磁性和電子軌道引起的反磁性，都屬此類。如果第二類作用很強，則問題就十分複雜，因為我們需要考慮許多單元的集體行為。鐵磁性，反鐵磁性等，都是屬於這第二類作用的問題。當然，第二類的問題也必須考慮外加磁場。本章討論順磁性的問題和電子軌道的反磁性，最後復習一下交互作用的成因。

1. 順磁性

令 $s_1, s_2 \dots s_N$ 為 N 個自轉單元，每單元來自一電子，或一原子、一核子等。令總能量為

$$\begin{aligned} H &= H_0 - \mathbf{h} \cdot \mathbf{M}, \\ \mathbf{M} &= g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i. \end{aligned} \quad (1)$$

$g\mu_B$ 是磁二極和自轉之比，如果自轉為電子自轉，則

$$\begin{aligned} g &= 2, \\ \mu_B &= \frac{e}{2mc} = 9.27 \times 10^{-18} \text{ erg/kG} \\ &= 6.72 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K/kG}. \end{aligned} \quad (2)$$

m 是電子質量，kG $\equiv$ 一千「高斯」。 (1) 式中的 H_0 是其他能量，即所有不含 h 的能量。現在假定 H_0 不含 s_i 。

假定 $s = 1/2$ 。每個單元有兩個形象，即順著 $\mathbf{h}$ 或與 $\mathbf{h}$ 相反，熱位能十分容易求：

$$\begin{aligned} e^{-F/T} &= \sum_s e^{-H/T} \\ &= \left(e^{h'/T} + e^{-h'/T} \right)^N e^{-F_0/T}, \\ F &= F_0 - NT \ln \left(2 \cosh \frac{h'}{T} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

F_0 是 H_0 部份供給的熱位能，

$$h' \equiv \frac{1}{2}g\mu_B h. \quad (4)$$

由微分可得熵及其他各量：

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_h = S_0 + N \left[\ln \left(2 \cosh \frac{h'}{T} \right) - \frac{h'}{T} \tanh \frac{h'}{T} \right], \quad (5)$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{2}g\mu_B N \tanh \frac{h'}{T}, \quad (6)$$

$$E = E_0 - hM, \quad (7)$$

$$F' \equiv E_0 - TS \equiv F + hM. \quad (8)$$

式中 M 是沿著 h 方向的總磁矩， F' 的意義等下就講。 E_0 ， S_0 是由 H_0 計算而得的能量和熵。

注意此地的熱位能 F 是在一定磁場下的熱位能，包括了各自轉在磁場內的位能，即 $-\mathbf{h} \cdot \mathbf{M}$ 。磁矩 $\mathbf{M}$ 是看作一變數，而非不變量。這一點我們用氣體的情形比較一下可說得更清楚。在第七章，我們談熱位能定義時指出：「能量」 E 是內能，不包括外加壓力引起的位能，如果包括，則能量和定溫熱位能 E 和 F 就改成定壓量即

$$\begin{aligned} E &\rightarrow A = E + pV, \\ F &\rightarrow G = F + pV. \end{aligned} \quad (9)$$

pV 是外加壓力 p 產生的位能。

熱力學第一定律中的「功」，是專對內能而言，即

$$\begin{aligned} dW &= -pdV, \\ p &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \end{aligned} \quad (10)$$

但是在 A ， G 中， p 是不變量，而 V 是運動變數，其平衡值是

$$V = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (11)$$

前面 (1)、(3) 和 (7)，都包括和 $\mathbf{h}$ 作用的位能。因此， E_0 和 F' 相當於 (9) 中的 E ， F ，不包括位能 $-hM$ ，($-hM$ 相當於 pV)：

$$\begin{aligned} dW &= h dM, \\ h &= \left(\frac{\partial E_0}{\partial M} \right)_S = \left(\frac{\partial F'}{\partial M} \right)_T, \end{aligned} \quad (12)$$

而 (10) 的 A ， G 相當於 (7)，(3) 的 E ， F ：

$$M = - \left(\frac{\partial E}{\partial h} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T. \quad (13)$$

F 是定磁場，定溫熱位能，而 F' 是定磁矩定溫熱位能。

一般說來，任何磁性物體的熱位能 F 可視為 M 和 T 的函數，而 $F = F' - hM$ 視為 h 和 T 的函數：

$$\begin{aligned} dF' &= -SdT + h dM, \\ dF &= -SdT - Mdh. \end{aligned} \quad (14)$$

這並不限於順磁性。

現在提一下「絕熱去磁」冷卻法，或「核子冷卻」法。這是一個低溫實驗重要的成就。所謂冷卻，就是要吸熱。低溫實驗中，我們儘量把要觀測的物體中的能量吸出來。也就是要把它環境的溫度降低。所謂低溫環境，就是很會吸熱的環境。要吸熱必須要很容易動。在低溫，一般物質都成了固體，振動在 10^{-2}°K 以下可以說是停止了。唯一還可以動的只有核子的自轉，它們之間的交互作用能非常之小*。在 1°K 時它們還可以自由翻身。「絕熱去磁」法，就是用這種運動來吸熱，這方法的理論如下。圖 1 是熵在不同磁場下的曲線 (5)。(S_0 不計)。如果 $h = 0$ ，則 $S/N = \ln 2$ 。圖中 $h_2 < h_1$ ，磁場越高， S 越低，因為磁場限制了自轉的活動範圍。

冷卻的步驟如下：先加高磁場，使自轉排列起來，(見圖 1，由 A 到 B)，然後逐漸把磁場減小，同時保持絕熱。絕熱過程中熵不變，因此，磁場減小，溫度也降低了，是為絕熱去磁的冷卻法。

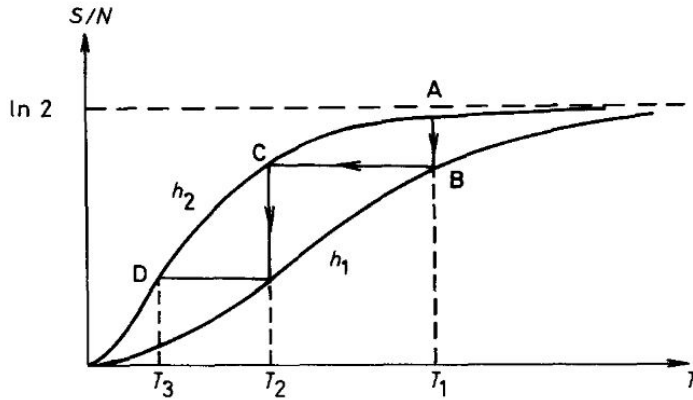


圖 1

注意，當磁場降低時，總磁矩 M 並沒有變。熵只是 M 的函數，(5) 可以寫成

$$S = \frac{1}{2}N \left[(1+m) \ln \frac{2}{1+m} + (1-m) \ln \frac{2}{1-m} \right], \quad (15)$$

$m \equiv M/N$ 。

熵沒變， M 也沒變。磁場低，則自轉容易翻身，容易翻身的意思就是低溫，因為能量容易進來，也就是容易吸取體外的熱。

*一對核子自轉相距 10^{-8}cm 時的磁二極作用能大約為 10^{-6}°K 。

圖 1 中的過程 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 可以再往下重覆，到 D ，或再重覆。當然可以用其他不同大小的磁場。

以上的理論很簡單，做起實驗卻又是一回事。平衡須要夠長的時間來定義。在觀測時間內，每個自轉必須有很多次的變動。自轉的變動要靠它和其他自轉和環境的作用。我們一方面要求這些作用強，使自轉不斷地改變，以達成平衡，縮短觀測時間，一方面又要這些作用弱，使作用能不影響到自轉的自由。真是「又要馬兒好，又要馬兒不吃草」，實驗者面臨的難題，可以想見。約在十五年前，有人用金屬中的核子自轉來做成這種實驗，達到低於 10^{-4}K 的溫度[†]。用金屬的原因是自由電子在極低的溫度下仍能活動。在低溫，可以活動的電子人口是和 T 成正比，即熱容率和 T 成正比，雖然這很小，但比起晶體振動的 T^3 熱容率要強多了。核子自轉和電子有一點點作用。靠電子的來往疏通，核子自轉可達平衡。觀測時間往往要一星期。

2. 磁化效率

「磁化效率」或「磁感應率」的定義是

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h}, \quad (16)$$

一般都指 $h \rightarrow 0$ 時的情形，即 $\chi = M/h$ ，上一節的模型的磁化效率由 (6) 可知：

$$\chi = \frac{1}{4} \frac{N (g\mu_B)^2}{T} \quad (17)$$

這個和溫度成反比的結果是很普遍的現象，一般稱作「居禮定律」[‡]。在第十三章 (見 (13.6))，我們指出

$$\chi = \frac{1}{T} \langle M^2 \rangle_c. \quad (18)$$

如果各自轉為獨立，則

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle_c &= \frac{1}{3} \left\langle \left(\sum_i s_i \right)^2 \right\rangle_c (\mu_B g)^2 \\ &= \frac{1}{3} N s(s+1) (\mu_B g)^2. \end{aligned} \quad (19)$$

式中的 $1/3$ 是因為 M 的意思是沿 $\mathbf{h}$ 方向的磁矩，即 $\langle M^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} \rangle$ 。如果 $s = \frac{1}{2}$ ，則得 (17)。注意，(18) 假設了 $[\mathbf{M}, H] = 0$ ，即 $\mathbf{M}$ 為守恒量，或略去量子效應。

現在來看一個不合羣粒子羣體的磁化效率，例如金屬電子，或 He^3 。我們只考慮電子自轉，不考慮其軌道引起的磁性。

在 $T = 0$ 時，粒子位在頂層能量 ϵ_F 以下客滿，層外全空。每一動量有兩位子，自轉向上或向下。因此，在 $T = 0$ 時，自轉全被鎖住了，一半向下，一半向上。在 $T > 0$

[†]Osgood and Gookind(1967), Dundon and Gookind (1974).

[‡]居禮夫人之夫所發現。

時，頂層外有些外層粒子，內有些空子。這些粒子，空子的自轉可以活動，可以造成磁感應。這些粒子、空子的人口是和 T 成正比，因此， χ 在低溫時是一常數，因為 (18) 分母也是 T 。要計算這常數很簡單，令 $N_{\pm}$ 為自轉朝上朝下的人口，則

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2} g \mu_B (N_+ - N_-), \\ \langle M^2 \rangle_c &= \frac{1}{4} (g \mu_B)^2 [\langle N_+^2 \rangle_c + \langle N_-^2 \rangle_c], \end{aligned} \quad (20)$$

$\langle N_+ N_- \rangle_c = 0$ ，因為 N_+ ， N_- 不相干。

現在再用第十三章的關係 (見 (13.17)):

$$\langle N_{\pm}^2 \rangle_c = T \frac{\partial N_{\pm}}{\partial \mu} = \frac{1}{2} T \frac{\partial N}{\partial \mu} \quad (21)$$

在低溫 $\partial N / \partial \mu$ 即是能位密度 (見 (4.14)):

$$Vg(0) = V \frac{mp_F}{\pi^2}, \quad (22)$$

也就是說，頂層能量，即 μ ，增加 $d\mu$ ，佔滿的位子數就增加 $dN = Vg(0)d\mu$ 。由 (18)、(20)、(21) 得

$$\chi = \frac{1}{4} (g \mu_B)^2 \frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{V}{4} (g \mu_B)^2 \frac{mp_F}{\pi^2}. \quad (23)$$

注意: 在高溫， $\langle N_{\pm}^2 \rangle_c = N_{\pm}$ ，則 χ 又回到 (17)。(23) 是所謂炮立[§]磁化率。

實驗測得 He^3 的磁化效率遠比 (23) 的大 (He^3 的 $g \mu_B$ 必須用 He^3 核子的值)。原因是原子間的作用。 He^3 液體實在不是理想氣體。由於互斥， $\langle N_+ N_- \rangle_c < 0$ ，因而把 $\langle M^2 \rangle_c$ 加大不少。

3. 帶電粒子的反磁性

帶電粒子在磁場中會走圓圈軌道。這圓圈會產生和外加磁場反向的磁矩，造成反磁性。但這樣的看法並不可靠，圖 2 示一些軌道，磁場向下，(假定電荷為正)，圓圈軌道的磁矩向上，現在我們在氣體中任取一區域，(圖 2 的虛線內)。完全在區內的軌道造成向上的磁矩，但靠邊的軌道卻造成反時針的電流，形成向下的磁矩。

[§]發現獨佔定律的那位炮立，Pauli。

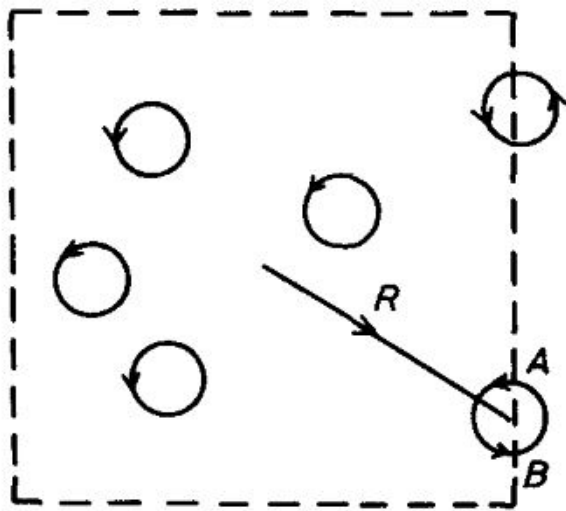


圖 2

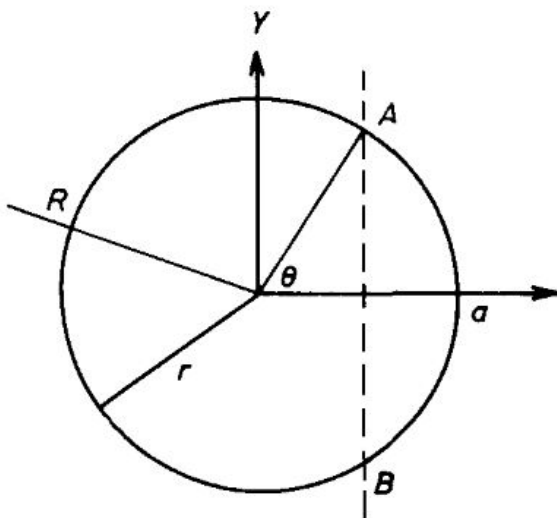


圖 3

我們可以證明在區內的總磁矩為零，如下：一個軌道的磁矩是和

$$\sigma \equiv \frac{1}{2} \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} \quad (24)$$

成正比。積分是沿著軌道做，如果軌道是一整圈，則 σ 是圈內面積。現在假定磁場指向 $-z$ 方向，軌道都在 x, y 平面內， z 方向的運動略去。如果一軌道在圖 2 區內，則

$$\sigma = \pi a^2. \quad (25)$$

σ 方向指向 z , a 是圈圈的半徑。如果軌道有一部分在區外, 就比較麻煩, 令 $\mathbf{R}$ 為圓心的位置, 則

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &\equiv \mathbf{R} + \mathbf{r}', \\ \boldsymbol{\sigma} &= \frac{1}{2}\mathbf{R} \times \int d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \mathbf{r}' \times d\mathbf{r}'.\end{aligned}\quad (26)$$

圖 3 是圖 2 中右邊的軌道的放大圖。(26) 右第一項的積分是

$$\int d\mathbf{r}' = \text{向量 } AB = -2a \sin \theta \hat{\mathbf{y}}. \quad (27)$$

$\hat{\mathbf{y}}$ 為 Y 方向的單位向量。凡是中心在距邊界 $\pm a$ 之內的軌道, 都不全在區內, 這樣的軌道在 dR 長的一段邊界內有

$$n(2adR) \quad (28)$$

個。 n 是粒子密度 (人口 / 面積), 因此, 這些靠邊的軌道的總磁矩是, 由 (27), (28),

$$\begin{aligned}2andR \frac{1}{2}\mathbf{R} \times (-2a \langle \sin \theta \rangle) \hat{\mathbf{y}} \\ = -\pi a^2 \frac{n}{2} \mathbf{R} \times d\mathbf{R},\end{aligned}\quad (29)$$

$$\langle \sin \theta \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d(\cos \theta) = \frac{\pi}{4}. \quad (30)$$

式中的 $d\mathbf{R}$ 是沿著邊界反時針方向。(26) 的最後一項略去了, 因為它最後供給的磁矩只是和邊界長成正比, 而 (29) 是和面積成正比。將 (29) 沿邊界積分, 得

$$-\pi a^2 \frac{n}{2} \oint \mathbf{R} \times d\mathbf{R} = -\pi a^2 n \mathbf{A}. \quad (31)$$

$\mathbf{A}$ 是區域面積方向朝 z 。(31) 的大小正好是在區內完整軌道的總磁矩相同, 不過方向相反。因此, 整個區內的磁矩為零。

以上的分析足以證明軌道不能產生總磁矩, 這是古典力學的結果。其實, 磁場只能改變粒子運動方向, 不能改變其能量。熱位能只和能量有關, 因此, 不是磁場的函數。既非磁場的函數, 微分必為零, 即總磁矩為零。

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = 0. \quad (32)$$

如果把量子力學考慮進去, 則情形又稍有不同, 量子力學計算的結果是: 粒子位子的能量分佈受到了磁場的影響, 因此, 熱位能也受影響, 磁矩因而不是零。這個結果是非常的重要[¶]。我們只略提一下重點。為求簡明, 只考慮 xy 平面運動, 磁場在 z 方向。

由量子力學的波動方程式可解得單粒子的能量:

$$\begin{aligned}\epsilon_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \omega &\equiv \frac{eh}{mc},\end{aligned}\quad (33)$$

[¶]蘭道 (Landau) 反磁性理論, 見任何固態物理教科書。

$\hbar$ 是磁場, ($\hbar = 1$), c 是光速, ω 是粒子的轉動頻率。因此, 本來 $p^2/2m$ 的能量, 成了簡諧振動的能量, 粒子位子的能量分佈成了

$$L^2 g(\epsilon) = \sum_n W_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (34)$$

L^2 是物體的面積, W_n 是能量 ϵ_n 的統計份量, 在沒有磁場時 ϵ_n 和 ϵ_{n+1} 間的位子數是

$$L^2 \int_{\epsilon_n}^{\epsilon_{n+1}} d\epsilon g_0(\epsilon) \approx L^2 \omega g_0(\epsilon_n), \quad (35)$$

$g_0(\epsilon)$ 是在無磁場時的能位密度。 ϵ 從 0 算起。以上假設了 $g_0(\epsilon)$ 在這段能量中大致不變, 所以

$$g(\epsilon) \approx g_0(\epsilon) \omega \sum_{n=0}^{\infty} \delta\left(\epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega\right). \quad (36)$$

本來在 ϵ_n 和 ϵ_{n+1} 之間的位子, 全擠到同一能量了。

有了 $g(\epsilon)$, 熱位能和其他平衡性質就可以計算了。自由電子的熱位能是

$$\frac{1}{L^2} \Omega = -T \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 + e^{-(\epsilon - \mu)/T}). \quad (37)$$

注意, $g(\epsilon)$ 的積分和 $g_0(\epsilon)$ 的積分只差在: 一個是分立點的和, 一個是連續積分, 如果 ω 很小, 則所差有限。圖 4 指出積分與和之不同。任一積分可寫成

$$\int_0^{\infty} R(\epsilon) d\epsilon \approx \sum_{n=0}^{\infty} R\left(\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega\right) - \frac{\omega^2}{24} \left(\frac{dR}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=0} + O(\omega^3). \quad (38)$$

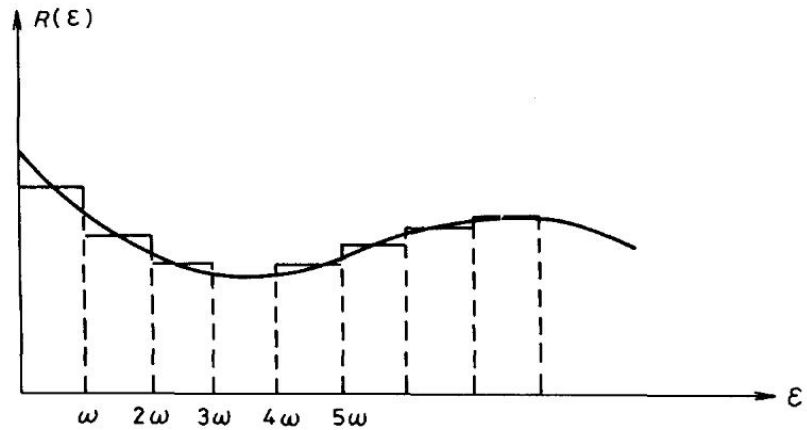


圖 4

只要 $R(\epsilon)$ 相當平滑, 且積分為有限。(38) 的和是圖 4 中諸方塊的面積, 方塊的高是 $R\left(\left(n + \frac{1}{2}\right) \omega\right)$, 讀者可自導出 (38)。因此, 只有在端點 $\epsilon = 0$ 的值和 ω 有關。所以, (37)

是

$$\begin{aligned}\frac{1}{L^2}\Omega - \frac{1}{L^2}\Omega_0 &= \frac{-\omega^2}{24}T \frac{d}{d\epsilon} [g_0(\epsilon)\ln(1 + e^{-(\epsilon-\mu)/T})]_{\epsilon=0} \\ &= \frac{\omega^2 m}{24\pi} \frac{e^{\mu/T}}{1 + e^{\mu/T}}\end{aligned}\quad (39)$$

注意， $g_0(\epsilon) = m/\pi$ 是個常數。 Ω_0 是 $\omega = 0$ 時的熱位能。

如果氣體密度很低，則 $e^{\mu/T}$ 很小，(39) 約是

$$\frac{1}{L^2}(\Omega - \Omega_0) \approx \frac{\omega^2 m}{24\pi} e^{\mu/T}。 \quad (40)$$

理想氣體的密度是

$$n = 2e^{\mu/T} \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} e^{-p^2/2mT} = \frac{mT}{\pi} e^{\mu/T}。 \quad (41)$$

由 (40)，(41) 得總磁矩

$$\begin{aligned}M &= -\frac{\partial \Omega}{\partial h} = -N \frac{\mu_B^2 h}{3T} \\ \omega &= 2\mu_B h。 \end{aligned} \quad (42)$$

因此，粒子的軌道仍是有一點反磁性。但這純是量子效應。這結果也合用於三度空間，因為理想氣體的 z 方向運動是獨立的。

如果氣體密度很高且 $\mu = \epsilon_F \gg T$ ，則 (39) 成了

$$\begin{aligned}\frac{1}{L^2}(\Omega - \Omega_0) &\approx \frac{(\mu_B h)^2 m}{6\pi}, \\ M &\approx -N \frac{\mu_B^2 h}{3\epsilon_F}。 \end{aligned} \quad (43)$$

這結果只合用於二度空間，因為在三度空間，高密度的不合羣氣體的各方向運動不是獨立的。

在高密度時，如果 T 很小，即 $\omega/T \gg 1$ ，顯然 (39)，(43) 是一定不對的，因為積分函數不能看成光滑曲線。在 $\epsilon = \mu$ 附近，在低溫時總是有快速改變發生，例如圖 5 的 $R(\epsilon)$ 。方塊的面積，和曲線下的面積可以大不相同，當 ω 增大時， 5ω 會向右移，(5,6) 間的方塊面積減少。要待 (4,5) 間的方塊移過來才增大，但再移又減少。因而成了一種週期性的改變。溫度愈低，這種改變越明顯。注意，每當 $(n + \frac{1}{2})\omega$ 經過 μ ，方塊面積就大改一次，即在

$$n + \frac{1}{2} = \frac{\mu}{\omega}。 \quad (44)$$

時。因此，變化是 $1/\omega$ 的週期性函數，這是在固態物理中的一非常重要的研究題目，在此不多談。注意， ω 的展開式，顯然不成立，無論 ω 多小，這種週期性的變化都存在。 ω 的級數是無法形容這樣的變化。因此，我們再回頭來檢討一下 (38)。這是一個數學問題。

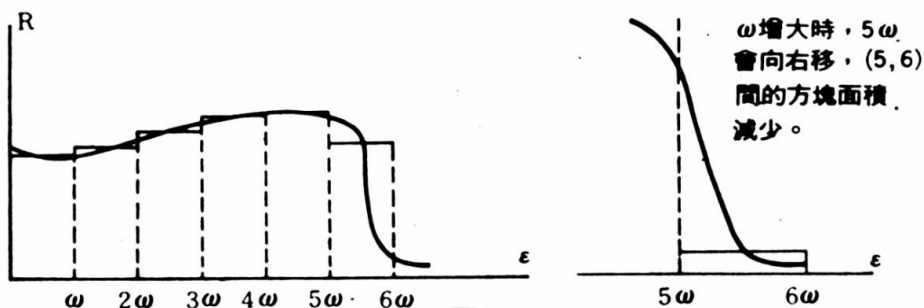


圖 5

一個函數 $R(\epsilon)$ 的積分和圖 4 中方塊面積到底差多少?(38) 是直接了當的對 ω 展開, 但以上 (44) 的結果稍令人不安。現在把 (36) 寫成

$$\frac{g(\epsilon)}{g_0(\epsilon)} = \sum_{n=0}^{\infty} \delta\left(\frac{\epsilon}{\omega} - \frac{1}{2} - n\right) \equiv q\left(\frac{\epsilon}{\omega} - \frac{1}{2}\right), \quad (45)$$

$$q(x) \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k x}. \quad (46)$$

(46) 是週期為 1 的 δ -函數, 我們只管 $\epsilon > 0$ 。因此, 任一函數之和可以寫成

$$\begin{aligned} \omega \sum_{n=0}^{\infty} R\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega\right) &= \omega \int_0^{\infty} dx R(x\omega) q\left(x - \frac{1}{2}\right) \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \omega \int_0^{\infty} dx R(x\omega) e^{2\pi i k \left(x - \frac{1}{2}\right)} \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} R_k (-1)^k, \end{aligned} \quad (47)$$

$$R_k \equiv \int_0^{\infty} d\epsilon R(\epsilon) e^{2\pi i k \epsilon / \omega}. \quad (48)$$

$R(\epsilon)$ 的積分即是 R_0 , 因此,

$$\begin{aligned} \omega \sum_{n=0}^{\infty} R\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega\right) - \int_0^{\infty} d\epsilon R(\epsilon) \\ = \sum_{k=1}^{\infty} (R_k + R_{-k}) (-1)^k \end{aligned} \quad (49)$$

此所謂「卜阿松求和公式」之一例。如果這 k 級數收斂得快, 則非常有用。看兩個例子:

【例】 $R(\epsilon) = e^{-\epsilon/T}$, 則

$$R_k + R_{-k} = \frac{2\omega^2/T}{(\omega/T)^2 + (2\pi k)^2}, \quad (50)$$

無甚奇特之處，級數收斂。

【例】 $R(\epsilon) = e^{-\epsilon^2/2\sigma^2}/\sqrt{2\pi}\sigma$ ，則

$$R_k + R_{-k} = e^{-\frac{1}{2}(2\pi\mu\sigma)^2/\omega^2}。 \quad (51)$$

這式子就很奇怪了，它不能用 ω 的級數展開，在 $\omega = 0$ 時，每一次微分都是零，如用 (38)，則得零。但 (49) 的 k 級數卻收斂得很快。這例子給我們一個教訓：有些看來天衣無縫的展開式，卻是靠不住的。

注意， $R(\epsilon)$ 如果在 $\epsilon = \mu$ 有任何不連續性，或快速改變，(48) 立即會有

$$e^{2\pi i k \mu / \omega}$$

出現，即有 $1/\omega$ 的週期函數出現。

4. 自轉的交互作用

現在複習一下自轉間的交互作用，最重要的是短距離的「交換作用」和長程的磁二極作用。在固體中，由於晶體結構、雜質等因素，各式作用名目繁多。這些作用可以引起磁性的千變萬化。在此主要討論交換作用。

(甲) 短距離的交換作用

這是電子自轉間最強的作用。大致說來，它是電子間的靜電斥力，和電子的不合羣性所引起，不合羣性即是波函數的反對稱性。設想二電子，其波函數可作

$$\psi(1, 2) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(s_1, s_2)。 \quad (52)$$

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 為電子位置， s_1, s_2 為自轉方向。電子為不合羣，所以

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)。 \quad (53)$$

現在已知：如自轉同向，則 $\chi(s_1, s_2) = \chi(s_2, s_1)$ ，如反向則 $\chi(s_1, s_2) = -\chi(s_2, s_1)$ ，因此，

$$\begin{aligned} \text{同向則：} \quad \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \\ \text{反向則：} \quad \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)。 \end{aligned} \quad (54)$$

所以，在 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ 時，同向的 ϕ 必須是 0，而反向的 ϕ 不必。 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ 是指二電子在一起的情形，因此，自轉同向則二電子不常接近，不常接近則靜電斥力引起的位能小。因此，自轉同向時的能量較低。自轉反向時，電子比較相近，故電能大，以上這堆話的結論可以用下式表示

$$\text{有效作用能} = -J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2, \quad (55)$$

J 是一個常數。我們來做一個十分粗略的計算：假定兩個氫原子核固定在兩點 O 和 $\mathbf{R}$ ，令

$$\begin{aligned} \phi_1(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{r}), \\ \phi_2(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})。 \end{aligned} \quad (56)$$

$\phi(\mathbf{r})$ 為氫原子的 $1s$ 波函數，略去電子間的靜電作用，則波函數為 (52)

$$\phi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \pm \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1)), \quad (57)$$

自轉同向則用 ϕ_- ，反向則用 ϕ_+ 。在這近似計算下， ϕ_+ ， ϕ_- 的能量相同。現在加上電子間的靜電作用

$$u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (58)$$

用一次近似計算，得

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \langle \phi_{\pm} | u | \phi_{\pm} \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \pm \frac{J}{2}, \\ \frac{J}{2} &\equiv \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned} \quad (59)$$

ϕ_+ 和 ϕ_- 之能量之差為 $E_+ - E_- = J$ ，也就是說自轉同向的能量較反向低了 J ，(55) 的含義就是如此。注意

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 &= \frac{1}{4} \quad \text{如果 } \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2 \text{ 同向,} \\ &= -\frac{3}{4} \quad \text{如果反向.} \end{aligned} \quad (60)$$

J 是一個短程作用，因為 $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ 要 ϕ_1, ϕ_2 在 $\mathbf{r}_1$ 同時不等於 0 才不等於 0。也就是要靠 ϕ_1, ϕ_2 的重疊。但 ϕ_1 中心在 $\mathbf{r} = 0$ ， ϕ_2 中心在 $\mathbf{r} = \mathbf{R}$

$$\begin{aligned} \phi_1(\mathbf{r}) &\sim \frac{1}{r} e^{-r/a}, \\ \phi_2(\mathbf{r}) &\sim \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{R}|/a}. \end{aligned} \quad (61)$$

a 是氫原子半徑，因此，如果 $R \gg a$ ，則 $J \rightarrow 0$ 。如果 $R \leq a$ 左右，則 J 很強。

以上粗略的分析，大致指出 (55) 是怎麼來的。(55) 的含意是兩個電子形態的能差。奇怪的是， J 和電子的磁性，竟是毫無關係，自轉之介入，是由於波函數的交換對稱性，而能差之來源是電子間的靜電作用。整個物體對外加磁場的反應，可以說是被 J 左右。因此，雖然每個電子是一個磁二極，但左右磁性的不是這個磁二極的磁性。

自轉間有效作用能的計算，當然不是如此簡單，連 (55) 的基本觀念都不是完全清楚。我們的目的是要把電子自轉的運動拿出來討論，把所有其他的運動的總效果放在一個有效作用強度 J 里面。這 J 的責任可是太大了一點。如果有三個自轉，有效作用是否可以寫成

$$-J_{12}\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - J_{23}\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_3 - J_{31}\mathbf{s}_3 \cdot \mathbf{s}_1? \quad (62)$$

答案是否定的，沒這麼好事[¶]。唯一的希望是 (62) 是一個近似。當然，最保險的做法是把所有電子的運動直接解了，自轉問題自然解決，用不著談有效作用能，但這做法太困難。如果我們只對自轉有興趣，不計較其他，則由有效作用著手，仍是比較方便的途徑。

[¶]有關 J 的理論，可參考 Mattis(1965)。

目前磁學中最常用的模型之一就是以前 (55) 為準，把自轉總能量寫成

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \mathbf{h} \cdot \sum_i \mathbf{m}_i, \quad (63)$$

$$\mathbf{m}_i = g\mu_B \mathbf{s}_i.$$

(63) 中的 J_{ij} 是自轉 i, j 間的「交換作用」能量。(63) 即所謂「向量模型」，或「海森堡」模型。用量子力學分析，各 $\mathbf{s}_i$ 是算符， H 也是。我們假定 (63) 為正確，求得一些結果後，再和實驗比較，而後定 J 之值以求和實驗符合，或者用計算求 J ，再用以推測實驗。總之，(63) 是一個分析的工具。對某些情形 (63) 可能很適用。對其他可能需要修正，譬如說加一些別的項，如

$$J_{ijk} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \times \mathbf{s}_k \quad (64)$$

之類。 $\mathbf{s}_i$ 不一定是一個電子的自轉，而可以是一個原子的總自轉。 J_{ij} 也不一定是正值。(乙) 長程磁二極作用。

兩個磁二極 $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$ 相距 $\mathbf{r}$ ，則作用能是

$$\frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (65)$$

這個作用能，雖然比交換作用要弱許多，但它是長程作用。如果諸自轉有集體排列現象，則這作用就不可忽略了。

交互作用的後果，是非常的不容易分析。無論是自轉間的作用，或是分子間的引力和斥力，只要一牽涉到許多單元的相干問題，我們的普通分析能力就不夠用了。我們儘量把模型簡化，但即使最簡單的模型也是十分困難的題目，下一章我們介紹易形模型。目的之一是對磁性作一粗略的了解。

討論問題十六

1. 體積為 V 的容器，內有 N 個粒子的稀薄氣體，器壁上有 N' ($N' \ll N$) 個單元，每個單元有二種狀態，能量為 $\pm h$ ， h 正比於外加磁場，起始溫度為 T 。假設氣體分子和單元之間有能量交流。

(A) 將磁場慢慢的關掉，求溫度的改變 ΔT ，假設沒有熱能損失。

(B) 若磁場突然關掉，求 ΔT 。

2. 壓力冷卻法

將液體的 He^3 絕熱加壓，使成固體，則溫度下降。這冷卻法原理由彭末軟恰 (Pomeranchuk) 指出，故亦常以他名字稱之。以下為說明原理的步驟，讀者試討論之。

(A) 求低溫 He^3 的熵，用一不合羣氣體模型。頂層能量約為 5°K 。

(B) 固體的 He^3 的熵在低溫幾乎全來自 He^3 的自轉。在 10^{-3}K 以下， He^3 呈反鐵磁性，各自轉有凍結現象。

把液態的熵和固態的熵畫在同一圖上，同為 T 的函數。

(C) 由以上簡圖解釋加壓冷卻的原理。

3. 磁化率和自轉的相干函數有關。(19) 是自轉互不相干的結果。假想一模型，有 N 個自轉 $1/2$ ， $\mathbf{s}_i$ ， $i = 1, 2, \dots, N$ 。

(A) 如果 $\mathbf{s}_i$ ， $\mathbf{s}_{i+1}$ ， $i = 1, 3, 5, \dots$ 總是平行的，而 $\mathbf{s}_i$ ， $\mathbf{s}_{i+2}$ 不相干，求磁化率。

(B) 如果 $\mathbf{s}_i$ 和 $\mathbf{s}_{i+1}$ ， $i = 1, 3, 5, \dots$ 總是方向相反，則磁化率如何？

討論金屬電子自轉的相干情形，並和「反鐵磁性」物體比較。反鐵磁物體的自轉是作週期性的排列。例如在立方晶格上，每自轉和它六個近鄰自轉方向相反。

這一題和第 2 題當然是有關係的。

4. 將熱位能 (37) 直接寫成

$$\Omega = -T \sum_n W_n \ln (1 + e^{-(\epsilon_n - \mu)/T})。 \quad (66)$$

然後對 h 微分，得

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial \Omega}{\partial h} \\ &= \sum_n W_n \left(-\frac{\partial \epsilon_n}{\partial h} \right) f_n + T \sum_n \frac{\partial W_n}{\partial h} \ln (1 + e^{-(\epsilon_n - \mu)/T}) \\ f_n &\equiv \frac{1}{e^{(\epsilon_n - \mu)/T} + 1}。 \end{aligned} \quad (67)$$

(67) 右第一項可解釋成各電子的圓形軌道為磁矩，(把每一個 n 看成一軌道)。第二項該如何解釋？先複習 (54) 至 (31) 的討論。

5. 一個電子在磁場中的總能函數可以寫成

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2m} \left[p_x^2 + (p_y + m\omega x)^2 \right]。 \end{aligned} \quad (68)$$

此地的磁場 h 是和 (x, y) 平面垂直。我們略去 Z 方向的運動。 $A = hx$ ，指向 y 方向， $\omega = eh/mc$ 。

(A) 由古典力學方程式，試證電子軌道是一圓圈。圓心在 (x_0, y_0) ，且

$$p_y = -m\omega x_0。 \quad (69)$$

是一不變量。

(B) 令 $x - x_0 = x'$, 則 (67) 可寫成

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + m^2 \omega^2 x'^2) . \quad (70)$$

從量子力學來看, $[H, p_y] = 0$, 故 p_y 為一不變量, (70) 是一簡諧振動的能量算符, 其本徵值為 (33)。讀者試求 $g(\epsilon)$ 。本題大致是「蘭道反磁性論」的主要內容。

第十七章 易形模型

最簡單的變數有二值 (如果只有一值, 就不可能變), 這種變數可稱為「易形」變數。這二值可指定為 $+1$ 和 -1 , 一如易經的陰、陽。最簡單的羣體模型是一羣易形變數, 這樣的模型我們統稱之為易形模型。這類模型, 在近代統計力學中用途非常之廣。雖然和真實物體相去甚遠, 但它卻能描述許多現象的大致原理。古人作易經就是企圖用最簡單的模型來分析一些自然現象。雖然我們在此不談易經但精神和目的是一樣; 看「萬物」的現象如何用「陰陽動」來解釋。在這一章, 我們介紹最簡單的易形磁鐵模型, 一度空間的解, 及二度空間的鐵磁性證明。再提一下其他內容相同的易形模型。本章提到的, 都是有關變態現象的模型。易形模型在這一方面最受注目, 但其用途不止於變態。

1. 易形磁鐵, 一度空間

近代物理中的易形模型是由磁鐵模型開始。令 $s_r (r = 1, 2, \dots, N)$ 為 N 個易形變數, 其值 ± 1 代表兩個磁針方向。每個 s_r 是一個運動單元。它們的總能量是

$$H(s) = -J \sum_{r=1}^{N-1} s_r s_{r+1} - h \sum_{r=1}^N s_r. \quad (1)$$

這是一個一度空間的磁鐵模型。相鄰的單元, (或稱「自轉」), 有交互作用。 h 是「外加磁場」*。

這模型沒有任何有關運動的內容。也就是說, 它沒有指出 s_r 如何因時而異。不像氣體模型和量子力學模型, 能量函數或算符可以決定運動方程式。此地 s_r 的運動須要另外指定。現在我們只假設各 s_r 不斷地改變, 使基本假設成立。

這模型的平衡性質可由定溫法則求出。我們先看 $h = 0$ 時之解。

如果溫度 $T = 0$, 則所有 s_r 都為 $+1$ 或都為 -1 , 使 H 為極小, 其值為

$$E(T = 0) = -J(N - 1). \quad (2)$$

如果 $T > 0$, 則有些 s_r 為 $+1$, 有些為 -1 。 $+1$ 和 -1 分界處做「分界點」(見圖 1)。在 $T = 0$ 時, 沒有分界點。在低溫時, 分界點很少。每個分界點的能量是 $2J$ 。這模型

*這是德國人 Ising 的論文題目。其後凡是此模型的推廣多被稱為「Ising 模型」。

成了一個分界點氣體的模型。分界點人口非守恒量，故其人口壓為 0。每個 r 和 $r+1$ 之間只能有一個分界點，所以我們可以用不合羣粒子的結果：

$$\begin{aligned} N'/N &= \frac{1}{e^{2J/T} + 1}, \\ \frac{1}{N}[E(T) - E(0)] &= \frac{2J}{e^{2J/T} + 1}. \end{aligned} \quad (3)$$

N' 是分界點的人口。以上假設 $N, N' \gg 1$ 。讀者可自計算其他量。

因為 $N'/N \neq 0$ 。(除非 $T = 0$)，所以 s_r 沒有作單方向的排列，總磁矩 M 因而是 0：

$$\frac{M}{N} = \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N s_r = 0. \quad (4)$$

也就是說，這模型沒有鐵磁性 (除非 $T = 0$)，這是個相當普遍的結果。一般一度空間的模型不會有鐵磁性。這結論是指很長的物體，即

$$N \gg \xi \equiv e^{2J/T}. \quad (5)$$

ξ 是兩分界點間的平均距離。如果 N 比 ξ 要小，則各 s_r 都是一樣了，這物體可以看作磁鐵。在一定的溫度下，只要物體夠長，鐵磁性會因分界點之出現而消失。

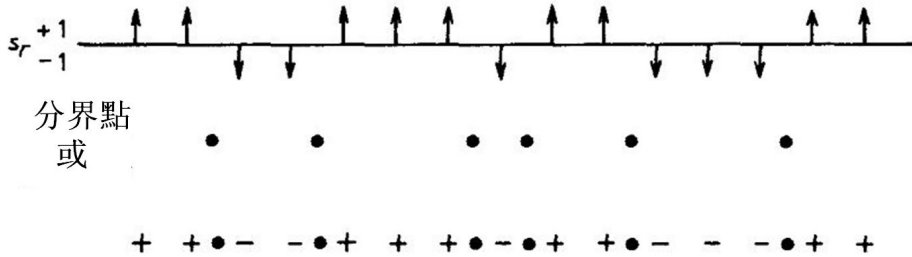


圖 1

現在來看 $h \neq 0$ 的情形。圖 1 指出：各分界點把物體分成許多段，每段中的單元同值。令 $y_1, y_2, y_3, \dots$ 為各段長度，即 y_i 為第 i 段中的單元數。因此，總能量 (1) 可寫成

$$H(y_1, y_2, \dots) = 2JN' + h(y_1 - y_2 + y_3 - y_4 \dots - y_{N'}) \quad (6)$$

這能量是由零點能量算起，假定第一段中的 s_r 為 $+1$ ，第二段的為 -1 ，等等，並假定 N' 為偶數。 $2JN'$ 為 N' 個分界點的能量。總長為各段長之和

$$N = y_1 + y_2 + \dots + y_{N'}, \quad (7)$$

這可以看作分界點氣體之容積。我們可以用定溫定壓法則來決定各平衡性質。這和第十章最後一例相同。令

$$\begin{aligned} G(p, T) &= -T \ln Z', \\ Z' &= \sum_{y_1, \dots, y_{N'}} \exp\{-(H + pN)/T\}. \end{aligned} \quad (8)$$

將 (6) 代入 (8)，得

$$Z' = e^{-2JN'/T} \left[\sum_{y=1}^{\infty} e^{-y(p+h)/T} \right]^{N'/2} \left[\sum_{y=1}^{\infty} e^{-y(p-h)/T} \right]^{N'/2}, \quad (9)$$

$$G(p, T) = 2N'J + \frac{1}{2}N'T \left[\ln(e^{(p+h)/T} - 1) + \ln(e^{(p-h)/T} - 1) \right]. \quad (10)$$

壓力 p 和分界點人口 N' 可以由

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial p} &= N, \\ \frac{\partial G}{\partial N'} &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

決定。結果是

$$N = \frac{1}{2}N' \left[\frac{1}{1 - e^{-(p+h)/T}} + \frac{1}{1 - e^{-(p-h)/T}} \right], \quad (12)$$

$$e^{-4J/T} = (e^{(p+h)/T} - 1)(e^{(p-h)/T} - 1).$$

從這兩式，可以解出 N' 和 p 。注意， p 是分界點的「壓力」，就是使各個 y 減小之力。溫度越高， p 越大。磁場 h 對單元為 $+1$ 各段是一張力，使 y 加大，對單元 -1 者為壓力。由 (12) 的第二式可得

$$e^{p/T} = \cosh \frac{h}{T} \pm \sqrt{\cosh \frac{2h}{T} - 1 + e^{-4J/T}}. \quad (13)$$

根號前的符號必須為正，方能使壓力 p 有意義。把 (13) 代入 (12) 的第一式即得 N' 。

在 h 很小時，總磁矩及磁化效率是

$$\begin{aligned} M &= - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{p, T, N} \\ &= \frac{hN'}{T} e^{-p/T} (1 - e^{-p/T})^{-2}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\chi = \frac{M}{h} = \frac{N}{T} e^{2J/T} = \frac{N}{T} \xi. \quad (15)$$

如果各單元為獨立，則 $\chi = N/T$ 。現在多了一個 ξ 。這是各單元維持一致方向的平均距離。

2. 二度空間，易形鐵磁性的證明

一度空間的例子是最簡單的。二度空間以上的易形模型就不容易解了。但是，若要證明易形磁鐵 (在二度以上空間) 有鐵磁性，卻不很難。證明鐵磁性，即是證明在沒有磁場而且溫度不必是零的情形下，磁矩之平均值非零。現在來作此一證明。

二度空間的模型定義如下。假想一圍棋盤格子。每格點 i 上有一個單元 s_i 。總能量是

$$H(s) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - h \sum_i s_i, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= J \quad \text{如 } i, j \text{ 相鄰,} \\ &= 0 \quad \text{如 } i, j \text{ 不相鄰.} \end{aligned}$$

每一點和四點相鄰。我們先簡單說明鐵磁性為什麼會發生，再循理作嚴格證明。

上節講的分界點觀念，可以推廣到二度空間。圖 2 示一些單元之值，(+1 或 -1，簡作 +, -)。

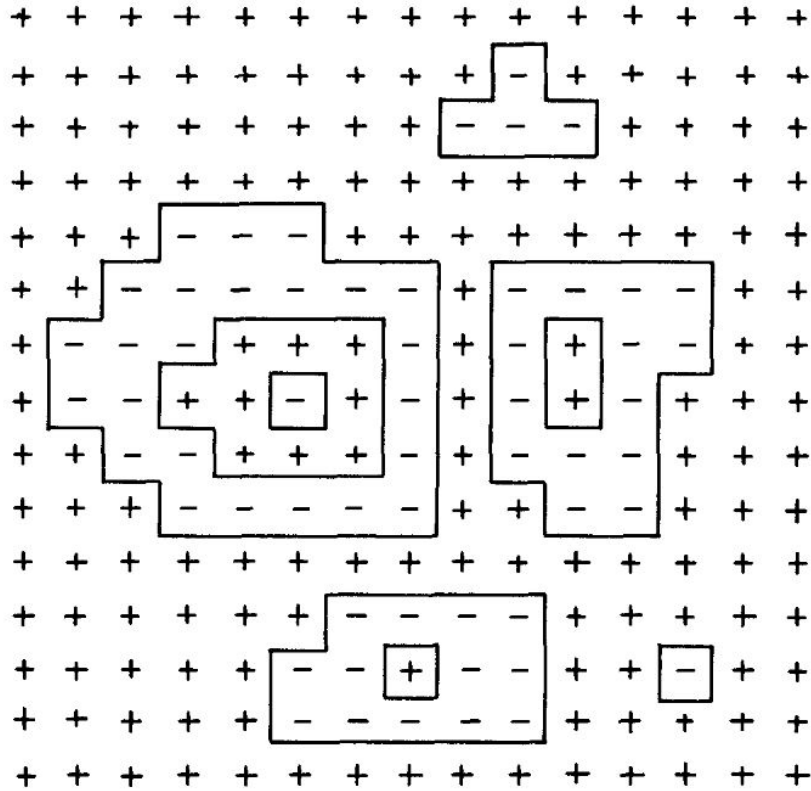


圖 2

凡相鄰而反向的單元之間，都有一分界點。這些點可以連成「分界線」，劃出區域來。這分界線的長度，可以由線上的點數計算。總磁矩是正區面積減去負區面積。要產生分界線，必須要花能量。在 $T = 0$ 時，全體方向一致，沒有分界線。假設方向為正。把溫度加到 T ，則負區會發生。如果某負區的界線長為 L ，則能量為 $2JL$ ，因為每分界點的能量為 $2J$ 。因此，這負區的產生機率約為

$$e^{-2JL/T}. \quad (17)$$

假設 $h = 0$ ， L 至少是 4。因此，只要溫度夠低，大的負值不易發生，因此多數單元為正，總磁矩為正，是為鐵磁性。

這和一度空間的情形不一樣。在一度空間，只要分界點的密度非零，就有正區和負區，各區大小可以不再花能量而改變。因此平均起來正和負的單元一樣多。在二度空間，雖然分界線的密度非零，但溫度低時負區不易擴張，因為擴張須要更長的分界線。三度空間結果也相似，分界線成了分界面。在低溫下，除了些小區域之外，所有的單元方向都一致。

現在把以上的話，用嚴謹的數學步驟重說一遍[†]。

任取一單元 s_1 。令 s_1 為 $+1$ ， -1 之機率各為 p_+ ， p_- 。則

$$\langle s_1 \rangle = p_+ - p_-。 \quad (18)$$

現在要證明，只要 T 夠小，則 $\langle s_1 \rangle \neq 0$ 。

假設棋盤四周邊上的單元都固定為 $+1$ 。我們來證明 p_- 比 p_+ 小。

如果 s_1 是 -1 ，則它一定是被一圈，或三圈，或五圈，……。分界線圍繞著。圈數必為單數。(如果圍了兩圈或四，六，……。圈，則 s_1 必是 $+1$ 。如果沒有圈子圍它，自然是 $+1$ 。)

如果把 s_1 和最內圈里的單元改成 $+1$ ，則少了一圈，成了一個 $s_1 = +1$ 的形象。因此，任一個 $s_1 = -1$ 的形象的機率可以寫成

$$e^{-2JL/T} \times e^{-2JL'/T} / Z \quad (19)$$

L 是最內圈的長度， L' 是所有其他分界線的總長，包括其他各處的分界線。 Z 是總份量。

(19) 只是一個形象之機率。要求 p_- ，我們先計算在其他圈子固定下，有多少形象其內圈長為 L ：

$$g(L) = \text{內圈長為 } L \text{ 的形象數。} \quad (20)$$

這 $g(L)$ 自然是要看其他分界線的位置。其他分界線佔住的地方是不可以再畫圈子的。但是，如果我們忽視其他分界線，計算所有繞 s_1 一圈的形象數，則我們就多算了。因此，在其他分界線固定的條件下， s_1 為 -1 之機率一定比

$$\left(\sum_L g(L) e^{-2JL/T} \right) e^{-2JL'/T} / Z \quad (21)$$

要小。式中 $g(L)$ 的計算忽略其他分界線之存在。現在我們把其他分界線的各形象加起來。(21) 括號外的就是一個 $s_1 = +1$ 的形象的機率，因為最內圈去了之後 s_1 就成了 $+1$ 。因此，加起來就成了 p_+ 。結果是

$$p_- < \left(\sum_L g(L) e^{-2JL/T} \right) p_+。 \quad (22)$$

[†]內容和派若氏 (Peierls, (1936)。) 的證明相同，細節稍有改變。

$g(L)$ 指繞著 s_1 畫一圈分界線有多少畫法。從任一點開始畫，每多畫一單位有三種畫法，即除了上一步的方向，其他三方向都可以走。畫 L 單位，即走 L 步，有 $4 \times 3^{L-1}$ 個畫法，4 是因為第一步有四個方向可走。我們要求在 L 步後回到原處，因此，真正的總數比 $4 \times 3^{L-1}$ 小。再者，從圈上任一點開始都可以，左右旋方向也一樣，因此， $4 \times 3^{L-1}$ 太誇大了些，應除以 $2L$ 。我們可以說

$$g(L) < \frac{4}{2L} 3^{L-1} \left(\frac{L}{4}\right)^2 \quad (23)$$

絕無問題。式中 $(L/4)^2$ 是分界線所能包括的最大面積，即以 $L/4$ 為邊的正方形面積。因為 s_1 可以在圈內任一點，故 $g(L)$ 必須有面積這一因子。將 (23) 代入 (22)，得

$$p_- < \sum_{L=4}^{\infty} \frac{L}{8} 3^{L-1} e^{-2JL/T}。 \quad (24)$$

注意：最短的一圈是 $L = 4$ ，且 L 必為雙數。

(22) 尾的 p_+ 略去了，因為 $p_+ < 1$ 。(24) 的級數很容易計算，把單數項也加入，以求簡單，得

$$p_- < \frac{5}{24} \frac{e^{-4\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})}, \quad (25)$$

$$\alpha \equiv \frac{2J}{T} - \ln 3,$$

$$\langle s_1 \rangle = 1 - 2p_- > 1 - \frac{5}{12} \frac{e^{-4\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})}。 \quad (26)$$

當 $T = J$ 時， $e^{-\alpha}$ 已小於 $1/2$ ，因此，如 $T < J$ ，以上的結論是

$$\langle s_1 \rangle > \frac{91}{96}。 \quad (27)$$

證明完畢。

在以上的證明，我們假設在邊界上的單元為 $+1$ 。如果不作任何假設，則 $\langle s_1 \rangle$ 必是零，因為這模型在 $h = 0$ 時有 $+-$ 對稱性，即

$$H(s) = H(-s)。 \quad (28)$$

鐵磁性的意思是：只要一點點的偏向力量就可以造成 $\langle s_1 \rangle \neq 0$ 。邊界只是總體的很小一部分。以上的證明還可以改良，使這 s_i 定為 $+1$ 的部分更縮小些。用一很小的磁場來指定方向亦可。

以上的證明，可以立刻推廣到三度或三度以上的空間。讀者試證之。

二度空間的模型已被解出[†]，只是數學過程太煩難，不在此討論。以下是一些結果。(見圖 3)

[†]Onsager(1944)。

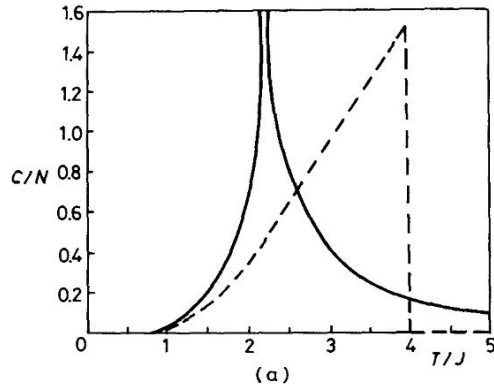


圖 3a, 熱容率

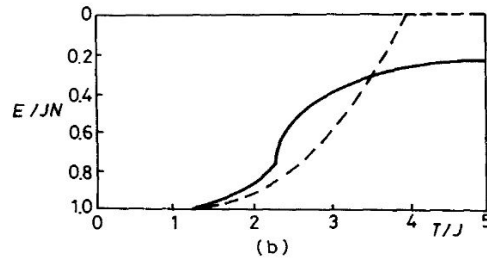
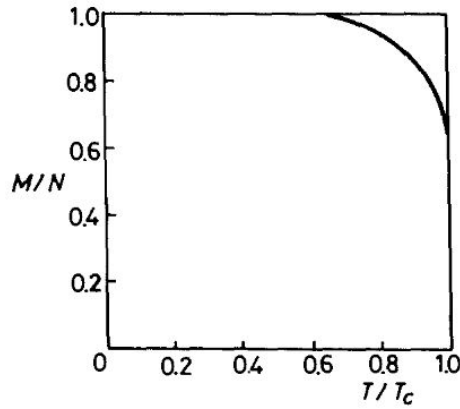


圖 3b, 能量

圖 3c, 磁矩。虛線為平均力解結果 (見第二十七章, 平均力解的 T_c 為 $4J$)。

$$\sinh \frac{2J}{T_c} = 1,$$

$$T_c = 2.269J,$$
(29)

$h = 0$, $T < T_c$ 的總磁矩是[§]

$$M = N \frac{\cosh^2 2J/T}{\sinh^4 2J/T} [\sinh^2(2J/T) - 1]^{1/8}. \quad (30)$$

在低溫, M/N 幾乎就是 1。在接近 T_c 時,

$$\frac{M}{N} \propto (T_c - T)^{1/8}. \quad (30')$$

3. 其它易形模型

以上的磁鐵模型, 稍為改頭換面一下, 就變成了別種物體的模型。因此, 很多不同的現象, 可以用同一模型分析, 使我們了解這些不同現象的相同地方。現在舉幾個例子。

(甲) 易形反鐵磁體模型

如果把 (16) 的 J 改成 $-J$ ($J > 0$), 則相鄰單元相反時能量較低。在低溫時, 相鄰單元反向, 這模型成了反鐵磁模型。

當 $h = 0$ 時, 如果把每隔一格的 s_i 改成 $-s_i$, 則相鄰單元和以前一樣, 因為又多了一個負號, 把剛才改 $-J$ 的負號消了。因此, 如果 $h = 0$, J 是正是負, 不會影響到熱位能。計算熱位能時, 每個 s_i 的正負二值都要加進去的。由以上兩節的結果可知, 一度空間的易形反鐵磁模型, 沒有反鐵磁性, 二度空間有。

如果 $h \neq 0$, 則鐵磁模型和反鐵磁模型就不同了。需要重新分析。

(乙) 合金模型

令 $s_i = 1$ 代表在 i 點有一個原子 A , $s_i = -1$ 代表在 i 點有一個原子 B 。令 ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} 為相鄰原子間的作用能。這就是一個「合金」的模型。這模型可以化成一個易形磁鐵模型。一對相鄰原子 ij 的能量可寫成

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= -Js_i s_j - \frac{1}{z} h (s_i + s_j) + K, \\ H &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{ij}. \end{aligned} \quad (31)$$

z 是每單元的鄰居數。

如果二原子都是 A , 則 $\epsilon_{ij} = \epsilon_{AA}$, $s_i = s_j = 1$, 即

$$-J - \frac{2h}{z} + K = \epsilon_{AA}. \quad (32)$$

同理,

$$\begin{aligned} -J + \frac{2h}{z} + K &= \epsilon_{BB}, \\ J + K &= \epsilon_{AB}. \end{aligned} \quad (33)$$

[§]Yang(1952)。

由 (32), (33) 解 J, h, K 得

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2}\epsilon_{AB} - \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}), \\ K &= \frac{1}{2}\epsilon_{AB} + \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}), \\ h &= \frac{z}{4}(\epsilon_{BB} - \epsilon_{AA}). \end{aligned} \quad (34)$$

用 (34), 則 (16) 就成了一合金模型。在溫度夠低時, A 原子聚到一起, B 和 B 聚到一起, 形成異態共存, (假定 $J > 0$)。如果 $J < 0$, 則低溫時 A 、 B 原子會作交互排列, 和反鐵磁相似。

(丙) 易形格子氣體模型

令 $s_i = 1$ 代表在 i 處有一分子, $s_i = -1$ 代表在 i 處沒有分子。同一地方不能有兩個或更多的分子。令相鄰分子之作用能為 $-\epsilon$, 再把相鄰兩點的能量寫成 (31), 則

$$\begin{aligned} -J - \frac{2h}{z} + K &= -\epsilon, & s_i = s_j &= 1, \\ -J + \frac{2h}{z} + K &= 0, & s_i = s_j &= -1, \\ J + K &= 0, & s_i &= 1, \quad s_j = -1. \end{aligned} \quad (35)$$

解之得

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{4}\epsilon, \\ h &= \frac{z}{4}\epsilon. \end{aligned} \quad (36)$$

因此, (16) 也是一個氣體模型。 $-\epsilon$ 代表氣體分子間的引力。格子的限制代表一種斥力, 使每格只能有一分子。只要溫度夠低, 這模型可有兩態。高密度, 即 $\langle s_i \rangle > 0$, 「液態」, 和低密度, $\langle s_i \rangle < 0$, 「氣態」。

以上的例子指出, 許多不同的現象可用同一模型分析。

以上只是三個最簡單的例子。還有數不清的易形模型。不均勻的作用, 不規則的作用, 長程作用, 等等。分析的現象包括變態、雜質、邊界, 等等。以後我們會講一些。

雖然易形模型用途很廣, 但有許多現象是不能用它來分析的。例如有球形對稱的問題, 自轉波, 等等。自轉是一向量, 而易形變數沒有角度的觀念在裏面。因此, 在用易形模型分析某種現象時[¶], 必須先了解模型先天上受到的限制。

討論問題十七

1. 一度空間的模型, 多可用所謂「轉送方陣」法, 只要交互作用限於近鄰。令

$$H = \sum_{i=1}^N K(s_i, s_{i+1}), \quad (37)$$

$$s_{N+1} = s_1.$$

[¶]易形模型頗有一些物理、化學、數學的人才問津。文獻太多。最近 Fisher(1981) 的簡介內列舉了一些。若要搜集資料, 可由此著手。

K 可以是 s_i, s_{i+1} 的任何函數。

(A) 試證:

$$Z = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-H/T} = \text{Tr}(Q^N), \quad (38)$$

方陣 Q 的定義是

$$Q_{\alpha\beta} \equiv e^{-K(\alpha,\beta)/T}, \quad (39)$$

是為「轉送方陣」。

(B) 試證

$$F = -T \ln Z = N\lambda. \quad (40)$$

λ 是 K 的最低本徵值，即 $e^{\lambda/T}$ 是 Q 的最大本徵值。 N 的大數。

(C) 用轉送方陣法，解模型 (1)，先證明

$$Q = \begin{pmatrix} e^{(J+h)/T} & e^{-J/T} \\ e^{-J/T} & e^{(J-h)/T} \end{pmatrix}, \quad (41)$$

2. 以上的 s_i 不必限於二值。如果 s_i 有 n 值，則 Q 為 $n \times n$ 方陣。讀者試解 $n = 3$ 的情形，即 $s_i = 1, 0, -1$ ，能量仍為 (1)。
3. 令某量子力學模型有 n 個形態，其總能算符為一個 $n \times n$ 的方陣 K 。如果 $\psi(0)$ 為在時刻 $t = 0$ 時的形態向量，則在時刻 t 之形態為

$$\psi(t) = e^{-iKt} \psi(0). \quad (42)$$

由此可見，一度空間統計力學的問題和量子力學的求零點能量類似。(42) 的 K 有如 (39) 的 K ，它相當於 $-N/T$ ， e^{-iKt} 相當於 (38) 的 Q^N 。此地 N 是空間的長度，而 t 是量子力學的時間。因此，易形模型 (1) 相當於量子力學的一個自轉 1/2 模型：

$$K = a + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (43)$$

b 是「磁場」， a 為一常數。 σ 為自轉 1/2 算符。試求 a, b 和 j, h 的關係。

4. 試將第 2 節的證明推廣到三度空間易形模型。
5. 如果 2 度空間易形模型的溫度很低， $T \ll T_c$ ，且有一很小的正磁場 h ，則大多數單元都是 +1。在某時刻忽然把磁場反過來，成 $-h$ 。試討論以後的運動情況。(提示：參考第十五章「水珠的消長」一節)。

第十八章 雜質和運動

不同的分子混在一物體中，可曰「雜」。溶液、合金都是例子。就雜原子的運動情況來分，可分成兩類，一為「走動」，如水中溶的氧。一為「固定」，如鋼鐵中的錳。這運動情況和物體的平衡性質大有關係。本章強調這兩種情況之不同，統計力學的分析亦大不相同。溶液中的溶質分子，一如氣體有滲透壓，固體中的雜原子，固定不動，就和氣體的行為完全不同了。走不動自然就談不上滲透了。無論其位置分佈是混亂或規則，不動和動就是不一樣，不可混為一談。混亂而凝固的物體曰「凝聚體」或「玻璃體」。凝聚體中的分子運動常有不同的時間尺度。無法把動和不動作明顯的劃分。本章舉例略提一下凝聚體的特徵。

1. 溶液和滲透壓

滲透壓是溶質分子運動產生的壓力。這壓力可以用「半透膜」來觀測，半透膜讓溶劑分子透過，卻不讓溶質分子通過。

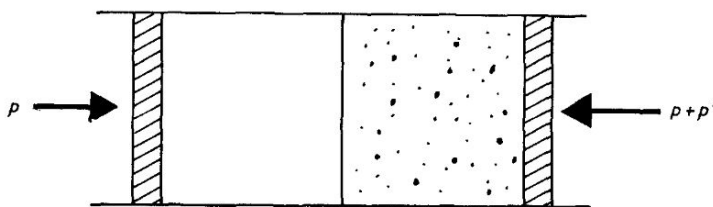


圖 1

圖 1 畫的是一個半透膜，把液體分成兩半。右半有溶質，左半沒有。兩邊的壓力用活塞維持住。右邊的溶質分子去不了左邊，而溶劑分子卻可以來往左右，不受半透膜影響。右邊比左邊高出的壓力叫做滲透壓。圖 1 的壓力也可以用重力來維持，如圖 2 所示， U 形管中間為半透膜。左右兩個活塞一樣重。右邊就要多加一些重量才能保持平衡，所加的重量就可以就用適量的溶液來代替，即

$$p' = \rho gh. \quad (1)$$

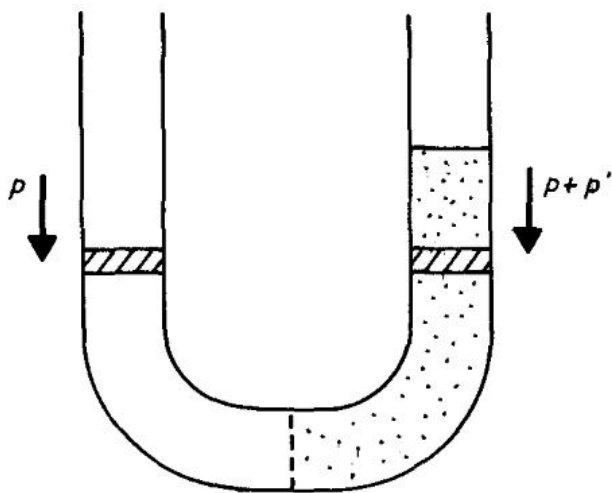


圖 2

ρ 是溶液的質量密度。其實把兩邊的活塞都拿掉也沒關係，因此，左邊的液面看來是被推上去了。由 (1) 可見，滲透壓是很容易測定的。

如果溶液很稀，則溶質分子就很像一個理想氣體。其壓力是

$$p' = n'T, \quad (2)$$

n' 為溶質分子密度。

2. 有效作用能

我們現在來仔細分析溶質分子在溶劑（以下簡稱「水」）中的作用。假定有 N 個水分子， N' 個溶質分子。令全能函數為

$$H = H_0 + H_1. \quad (3)$$

H_0 包括水分子的動能，水分子間的作用能及溶質分子的動能。 H_1 是溶質分子之間及其與水分子之作用能：

$$H_1 = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{N'} u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N'} v(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j). \quad (4)$$

$\mathbf{r}'_i$ 為各溶質分子之位置， $\mathbf{r}_k$ 為水分子位置。 u, v 為一對分子間之作用能。

總熱位能 $F(N, V, N', V', T)$ 可以用定溫法則計算

$$e^{-F/T} = \sum_{s'} \sum_s e^{-[H_0(s) + H_1(s, s')]/T}, \quad (5)$$

$$s \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad s' \equiv (\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{N'}).$$

式中的 s, s' 指水分子及溶質分子之坐標。 V, V' 為水分子，溶質分子所佔之容積， V' 為 V 之一部分。分子的動能部分可以立即積分算出，和 V, V' 無關，我們不再管它。

(5) 的和可以分兩步做，先做 s 再做 s'

$$\begin{aligned} e^{-F/T} &= e^{-F_0/T} \sum_{s'} e^{-W(s')/T} \\ e^{-F_0/T} &\equiv \sum_s e^{-H_0(s)/T} \end{aligned} \quad (6)$$

$$e^{-F_0/T - W(s', T)/T} \equiv \sum_s e^{-[H_0(s) + H_1(s, s')]/T} \quad (7)$$

F_0 是略去 H_1 時的熱位能。 $W(s', T)$ 是溶質分子的「有效作用能」。它是在各 s' 固定時的熱位能。這又是一個分類統計的例子，是在一定的 s' 下，統計水分子形象 s 而得。 W 代表一種作用能，是由水分子運動，溶質自己之間的作用，溶質和水之間的作用綜合而得。這有效作用能是一個非常重要的觀念，當我們要把物體的某一部分，(如此地的溶質分子)，拿出來單獨考慮時，這一部分和它的環境間的作用，有時十分強，必須考慮進去。用這有效作用能的觀念，我們可以把環境看成一「介質」。其功用是使這當事的一部分的作用能有適當的修正，然後我們可以把介質忘了。這種做法是十分常見的，例如，在物質中的靜電作用。外加電荷被物質分子影響的結果，可以用一介電係數表示。外加電荷除以介電係數就是其「有效電荷」。以有效電荷為電荷，即可把介質忘了。這是一個十分方便的處理方法。

必須要特別留意的是：「有效作用能」是為某一種用途而定，不能作別的用。例如，此地的 $W(s', T)$ ，是用來分析平衡現象，不能直接用來分析分子的運動。當然，它可能對分析分子運動有所幫助。但它本身不是一個全能函數，即不能用它的微分求分子運動方程式。

當然，我們也可以定義水分子之間的有效作用能。由於溶質分子的介入，水分子之間的作用受了影響，可以用有效作用能代表。

(7) 也可以寫成一個平均值：

$$\begin{aligned} e^{-W/T} &= \langle e^{-H_1/T} \rangle_0 \\ &\equiv \frac{\sum_s e^{-H_0/T} e^{-H_1/T}}{\sum_s e^{-H_0/T}}, \end{aligned} \quad (8)$$

也就是對水分子運動的平均值，溶質分子不動。注意， W 不是 H_1 的平均值，而是一個相當複雜的計算過程。

$$W = -T \ln \langle e^{-H_1/T} \rangle_0. \quad (9)$$

3. 低密度情形

有效作用能的計算自然是不容易的。但在特殊情形下，近似的計算可以適用。我們來看稀密度的情形。

密度稀則各溶質分子多半時間是分開的，其間交互作用 v 可以略去，但和水的作用 u 不能略去，(見 (4))。但水分子之間的作用為短程。如果溶質分子間的距離夠大，則各不相干，(8) 的計算可以簡化如下：

$$\langle e^{-H_1/T} \rangle_0 \approx \prod_{i=1}^{N^*} \left\langle \exp \left(-\frac{1}{T} \sum_k u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_i) \right) \right\rangle_0, \quad (10)$$

即 (4) 的末項略去，右第一項的各 $\mathbf{r}_i$ 為獨立。

再者，水為均勻，(10) 中的平均值不因 $\mathbf{r}'_i$ 而異。所以在這近似下，

$$W \approx -TN' \ln \left\langle \exp \left(-\frac{1}{T} \sum_k u(\mathbf{r}_k) \right) \right\rangle_0 \equiv N' f'. \quad (11)$$

f' 和 $\mathbf{r}'$ 無關。將 (11) 代入 (6)，得

$$\sum_{s'} e^{-w/T} = e^{-N' f'/T} \frac{V^{N'}}{N'!} \quad (12)$$

$$F = F_0 + N' f' - TN' \left(\ln \frac{V'}{N'} + 1 \right).$$

這結果指出，每溶質分子有熱位能 f' ，除此之外，它的平衡性質一如理想氣體分子。滲透壓是

$$p' = -\frac{\partial F}{\partial V'} = \frac{TN'}{V'}, \quad (13)$$

因為 F_0 非 V' 之函數， f' 是 T 的函數。(13) 和 (2) 是同一回事。我們的重要結論是：無論水分子和溶質分子之間的作用有多強，只要溶質分子密度夠低，滲透壓就是 (13)。

在低密度時，溶質和水的作用效果，全包括在 f' 裏了。現在用個例子說明 f' 之重要性。

【例】水面上溶質的氣壓為 p ，求水中溶質的密度 N'/V' 。

溶質分子可以自由出入水面，因此人口壓 μ 在水面上下一樣，水面以上的氣體可視為理想氣體，所以人口壓是

$$\mu = T \ln \left(\frac{\lambda^3 p}{T} \right), \quad (14)$$

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m T}}.$$

水面下的人口壓可以由 (12) 求得

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N'} = T \ln \left(\lambda^3 \frac{N'}{V'} \right) + f'. \quad (15)$$

注意 (12) 的 F_0 中包括了溶質動能所供給的各項。事實上在水中溶質除了能量 f' 之外和理想氣體一樣。由 (14)，(15) 得

$$\frac{N'}{V'} = \frac{p}{T} e^{-f'/T}. \quad (16)$$

因此，如果知道 f' 和 p ，就可以算出在水中溶質的密度。

如果溶質密度不是很低，則必須予 (10) 以修正。結果是除了 f' 之外，還有溶質分子之間的有效交互作用能。這一點在下節會更清楚。

4. 走動雜質和固定雜質

以上講的溶液中的溶質，是遊動雜質，在觀測時間內，溶質分子不斷地跑來跑去。

如果雜質分子不跑來跑去，而固定在一位置，則為固定雜質，或「凍結」雜質。在固體內的雜質多是固定不動的。在粘性高的液體內，雜質也可以不動。動或不動，是一個時間尺度的問題。雜質的行動，可用擴散來描述。在時間 t 內擴散之距離約為

$$l \sim (Dt)^{1/2} \quad (17)$$

(見第十二章第九節)， D 是擴散係數。如果 n 是雜質密度，則 $n^{-1/3}$ 為平均距離，令 $\mathcal{T}$ 為觀測時間，則雜質在

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &\gg \frac{1}{Dn^{2/3}}, \text{ 為游動} \\ \mathcal{T} &\ll \frac{1}{Dn^{2/3}}, \text{ 為固定。} \end{aligned} \quad (18)$$

在固體中，一般雜原子的擴散係數遵循以下實驗結果

$$D = D_0 e^{-E/T} \quad (19)$$

圖 3 示碳原子在鐵中的擴散係數。 $D_0 = 0.02 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ， $E = 0.87 \text{ eV}$ 。

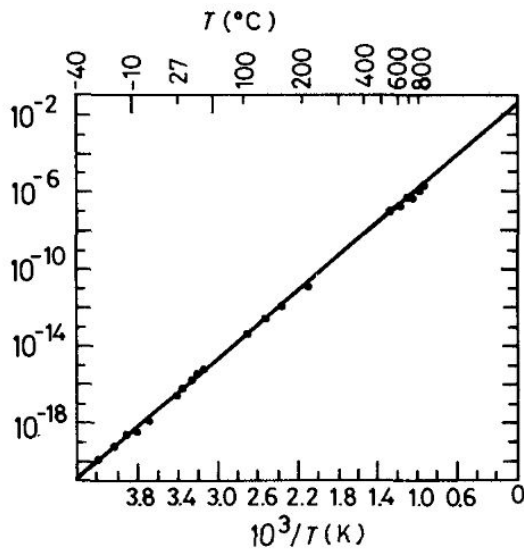


圖 3。(取自 Kittel(1966)p.569)

(19) 式中的指數顯示: 雜原子要走一步, 必須要越過一個能量為 E 的屏障。它的四週被其他原子圍住, 要擠一步很不容易。 D 對溫度極為敏感, 由 (19) 可見。一般的 E 都在 1 至 2eV 左右, 即 10^4°K 左右。在低溫時, D 是微不足道, 雜質除了作小幅度振動外, 是不走動的。在許多情形下, 只有在固體將要熔解的溫度, 雜原子才能走動。

在應用基本假設時, 走動雜質和固定雜質是兩個完全不同的情形。前者一如以上各節的溶液, 雜原子的坐標不斷地改變, 一如氣體分子。後者每個雜原子位置都是一個不變量, 一如固體原子。無論雜原子的位置分佈是如何的混亂, 或是如何的有規則, 它們每人的位置都是不變量。這一點非常重要。現在來看一個例子。

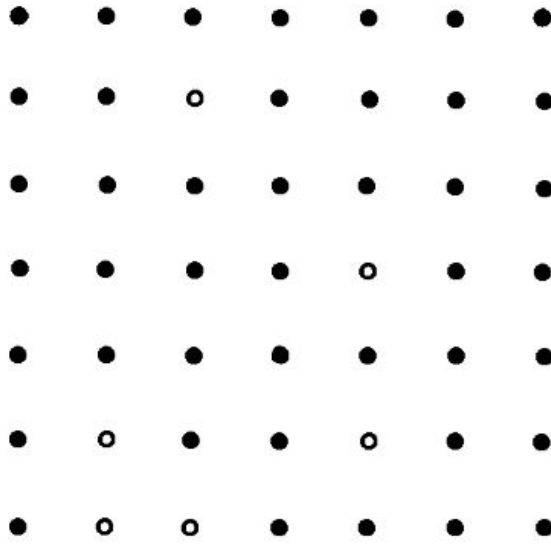


圖 4

圖 4 示一棋盤, 放滿了兩種原子, 正子 (黑) 及負子 (白)。 N_+ , N_- 為這兩種原子之人口。令同種原子間之作用能為 $-J$, 異種之間為 J , 作用限於相鄰原子。

現在假定 $N_- \ll N_+$, 即負子很少, 可視為「雜原子」。如果 $N_- = 0$, 即沒有負子, 則總能量為 $-\frac{1}{2}NzJ$, 此地 $z = 4$, 是每原子的鄰居數目。 N 為總原子數, 即棋盤上位子數。現在把一個正子換成負的, 則能量的增加為 $2Jz$ 。因此, 如果負子密度非常小, 則總能量為

$$H_0 = -\frac{1}{2}NzJ + 2JzN_- \quad (20)$$

但如果有負子相鄰, 則 (20) 須要修改。每一對相鄰的負子, 要多加 $-4J$ 的能量, 因此, 總能量為

$$H = H_0 + H_1, \quad (21)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_-} u(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|),$$

$\mathbf{R}_i, i = 1, 2, \dots, N_-$ 為負子的位置,

$$\begin{aligned} u(0) &= \infty, \\ u(1) &= -4J, \\ u(r) &= 0, \quad \text{如 } r > 1. \end{aligned}$$

相鄰原子之距離為 1。這當然就是第十六章尾的易形氣體模型。正子看成一個介質，或「溶劑」，負子為「溶質」。不過我們現在要討論的是這些原子是否走動的問題。

一個原子要走動，必須和一個鄰居交換位子。交換位子需要被「推一把」。在一般晶體中，這是一個相當複雜的過程。各原子是在不斷地做小幅度振動。如果剛好西鄰向南移了一點，自己向北移了一點，而東鄰正好向西推一把，則擠向西鄰位子的機會就大些（見圖 5）。這種過程本身就是一門研究專題。

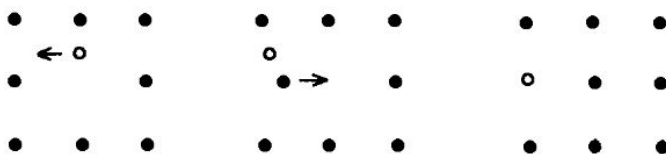


圖 5

在此我們只假定此種過程之存在，並假定過程本身很快。即不發生則已，一發生就很快結束。我們只考慮發生前後形象，過程中的形象略去了。

如果負子時常走動，則這問題和溶液問題相同，只是原子的位置被限制在分立的棋盤目上。在這簡單的模型裏，(20) 的 $2Jz$ 即是 (12) 式中的 f' 。在上一節我們並未討論雜質原子間的作用。在此，(21) 式的 H_1 有十分重要的效果。由上一章易形模型的討論可知，在低溫時，負子會聚到一起，即和正子分開，以降低能量。現在來看一點簡單的計算，令 F 為定溫熱位能，則

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z \\ Z &\equiv \frac{1}{N_-!} \sum_{\mathbf{R}_1} \cdots \sum_{\mathbf{R}_{N_-}} e^{-H/T} \end{aligned} \quad (23)$$

如果略去 J/T ，則結果是理想氣體：

$$\begin{aligned} F &\approx F_0 = H_0 - TS_0, \\ S_0 &= N_- \ln \left(\frac{N}{N_-} + 1 \right). \end{aligned} \quad (24)$$

如果負子濃度低，則可用低密度的展開法（見第十四章，第 1 節）。我們只寫下答案，細節讀者自己計算：

$$\begin{aligned} F &= F_0 + F_1, \\ F_1 &= -\frac{TN_-^2 v}{2N} (e^{3J/T} - 1) + \frac{TN_-^2}{2N}. \end{aligned} \quad (25)$$

以上假設溫度不太低，負子不聚在一起。任一負子，它的某鄰居為負子的機率是

$$p_{-}(T) = \frac{N_{-}}{N} e^{3J/T}. \quad (26)$$

(23)–(26) 是負子走動的結果。

如果負子不動，則情形大不相同。每個 $\mathbf{R}_i$ 都是不變量，無形象之改變。因此熱位能是

$$F'(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{-}}) = H, \quad (27)$$

如此而已。 H 是由 (21)、(20) 定義， F' 之值要看各負子的位置，這些位置是事先定好的，例如，由高溫冷卻下來。但是這些位置和冷卻過程有關，不同的冷法，負子的位置分佈就不一樣了。一旦各 $\mathbf{R}_i$ 被凍住，它們就不再受溫度改變的影響，(只要不再熱到又開始動的溫度)，因此對熵，對熱容率都不影響。注意，無論負子的分佈是如何混亂，熵都不受影響，因為沒有運動。(27) 和 (24)，(25) 可以說是非常不同。雜原子對物性的影響，和雜原子的走動與否，關係實在太大。

在特殊情形下，(27) 的 F' 可以簡化，例如，這物體是在某高溫 T 。突然冷卻下來，(是所謂「淬冷」)，而在 T_0 ，負子是可以走動。如此，負子的分佈是反映冷卻之前 $T = T_0$ 時的分佈。在那時，每負子的鄰居中平均有 $zp_{-}(T_0)$ 個負子。(p_{-} 見 (26))。因此， F' ，即 H 之值為

$$F'(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{-}}) = -\frac{1}{2}NzJ + 2JzN_{-} - \frac{1}{2}N_{-}z(3J)\frac{N_{-}}{N}e^{3J/T_0}. \quad (28)$$

注意，(28) 並非 F' 的「平均值」。 F' 並無起伏，沒有什麼好平均的，平均每個負子有多少負鄰居，是一項統計數字，由 N_{-} 個負子位置統計得來。我們假設這平均值是 $zp_{-}(T_0)$ 。

簡言之，雜原子如不斷地走動，則形象空間中的軌跡就有個活動範圍， $\mathbf{R}_i$ 的改變幅度越大，範圍也越大。如果不動，則活動範圍只是一點。

活動範圍須由運動決定。以上不是第一個例子。在第八章講氫分子時，就已再三強調過。

以上討論兩種情形，「走動」和「固定」。如果時間尺度是在這兩者之間怎麼辦？即走不太遠又不完全固定。這種情形就很麻煩了，觀測時間的長短，及運動的細節都必須考慮進去。也說是說，問題不再是「平衡」的問題，而是「不平衡」的問題了。

有許多物體中，時間尺度沒有明顯的劃分，而是有長有短。無論觀測時間是多長，都無法直接使用基本假設，這種情形是最頭痛的了，在「混凝態」中常發生。下節對混凝態作一簡介。

5. 混凝態

上一節討論的重點，在「動」和「不動」的分別。至於雜原子有多少，倒是不重要。在上個例子中，如果正、負原子數目差不多，結果會複雜一些，但基本觀念完全一樣。

如果數目差不多，「雜質」這名詞就不甚妥當，必須叫這模型「混合體」，如果各原子是固定的且分佈混亂，我們稱之為「混凝體」，或「混凝態」，混亂而凝固也。或稱之為「不規則物體」。

「混凝」這個觀念，並不須要有不同種的分子相混。同種的分子也可以有混亂而凝固的結構。凡是有不規則的凍結結構，都可稱為「混凝」。玻璃就是一個例子，冰也是一個例子。

自然界的固體，很少不是混凝體，不是有凍結的雜質，就是有不規則的結構。在今天的材料學中，混凝體是一主要部門。用統計力學仔細分析混凝體，還是最近十年的事，理論尚在草創階段。

以下用一個例子，說明一些和混凝態有關的觀念。

近年來「混凝磁體」是一相當受重視的研究題目。錳銅合金是一個最常分析的混凝磁體。它是在銅中熔入少許錳原子，再冷到低溫。錳原子的最外圍電子和銅的自由電子混到一起去了，剩下錳離子就固定不能動了。它帶有自轉 $5/2$ ，這自轉和金屬電子的自轉作用，微妙地影響了金屬電子的運動，是所謂「康斗」問題。這問題我們不談，由於錳離子和金屬電子的作用，使兩個錳離子自轉（以下簡稱自轉）發生了交互作用。也就是說自轉 1 影響電子，電子再影響自轉 2。這交互作用大約是

$$J(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2, \quad (29)$$

$$J(R) = A \left[\frac{\cos 2p_F R}{(2p_F R)^3} - \frac{\sin 2p_F R}{(2p_F R)^4} \right].$$

這式子合用於錳原子密度低，溫度低的情況。式中的 p_F 是銅的自由電子的頂層動量， R_{12} 是自轉 1, 2 間的距離。A 是一常數

$$A \sim \frac{K^2}{\epsilon_F} \left(\frac{p_F a}{2} \right)^6 \frac{1}{2\pi^3}, \quad (30)$$

K 是自轉和自由電子自轉的作用能。 a 約是晶格的大小， ϵ_F 是自由電子頂層能量。這交互作用 (29) 是所謂 RKKY 作用^{*}，這作用最重要的特點是隨 R 變號。這個特點來自電子自轉的相干函數， $J(R)$ 大致和這相干函數成正比，因為 $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ 的作用，全靠自由電子的來往於其間。這以 π/p_F 為週期的起伏，是由於自由電子分佈，在頂層的突然切斷。（見第十三章）。

因為 p_F 很大，且錳原子的位置分佈是混亂的，所以各自轉間的交互作用 $J(R_{ij})$ 有些正有些負，成了一種不規則的作用。注意，各錳原子的位置是固定的，因此各 $J(R_{ij})$ 也是固定的。一般的實驗在 $T \leq 20^\circ\text{K}$ ，錳的成分約在 10% 以下。

實驗者的興趣，不是錳的混亂分佈，而是這分佈引起的混亂自轉作用。溫度高時，這些自轉形成一個順磁體，各自轉可以自由改變方向。但當溫度降低過某溫度 T_0 時，有些自轉就開始凍結，溫度再降，凍結得越多。自轉的凍結方向是不規則的，總磁矩是零。這是自轉的「混凝態」或稱「自轉玻璃態」。

^{*}Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida(RKKY) 作用。詳細推導見 Mattis(1965), p.193-198。

這種凝態有許多有趣的性質。最重要的是它的「頑磁性」，即用磁場將它磁化，但除去磁場後，磁矩 M 並不立即消失，而作極緩慢的減退：

$$M(t) - M(0) \sim -aT \ln(t/\tau) \quad (31)$$

a 是一常數， τ 是一微觀時間尺度。不但是磁矩，其他量也是作此種對數式的改變，此種改變，顯示著不同的運動時間尺度的存在，即有些變數變得快，有些太慢，在觀測時間內可算是凍結，有些在中間。這不但是凝磁體的特性，也是許多凝體的性質。要了解凝體，免不了要牽涉到不平衡的問題。因此，我們在討論運動時再分析。

討論問題十八

1. 某溶液中，溶質之滲透壓為 p' 。試證溶液的蒸氣壓 $p + \Delta p$ 比純溶劑的蒸氣壓 p 要低，

$$\Delta p = -\frac{\rho_g}{\rho} p' \quad (32)$$

ρ 是溶液質量密度， ρ_g 是溶劑的蒸汽質量密度。以上假設溶質的蒸氣壓非常低。

提示：圖 6 示一 O 形管，有半透膜隔成兩邊。由兩邊液面的壓力差及液面高度差可得 (32)。溶質蒸氣壓太低，沒時間把溶質分子由上管送到左邊去。

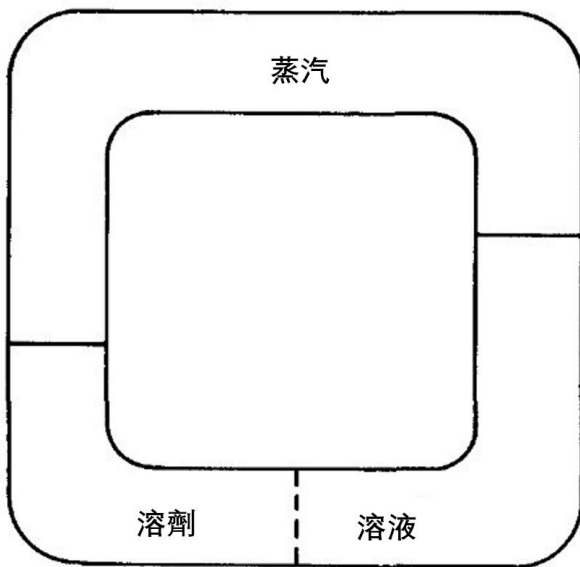


圖 6

2. 計算海水中食鹽的滲透壓。

如果用半透膜，可把海水升高多少？讀者會發現一相當大的數目。

3. 河口發電構想: 圖 7 示河口築兩道水壩。淡水在壩底發電, 再由半透膜入海。(從海洋學家 J. Issacs 聽來)。試討論此構想的可行性。

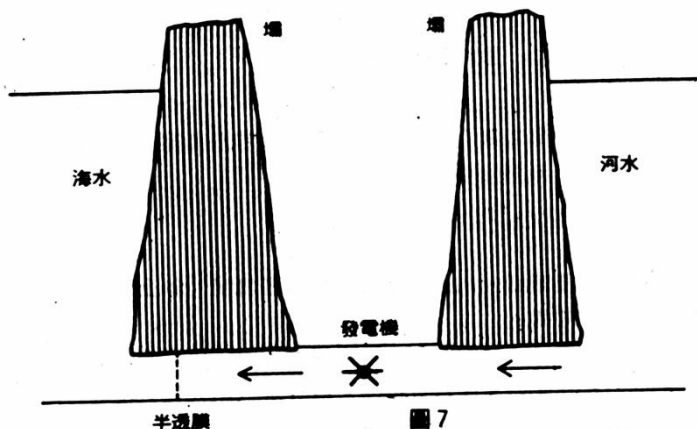


圖 7

4. 複習討論問題十二, 5, 並和本章第 2 節比較。

5. 一度空間的易形模型

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (33)$$

可轉換成另一相似模型, 步驟如下:

(甲) 令 $s_1, s_3, s_5 \dots$ 為物體之一部份 (1)

$s_2, s_4, \dots$ 為另一部份 (2)。

試寫下求 H'_1 的式子。 H'_1 是 (1) 部分的有效作用能。

(乙) 令

$$s'_1 = s_1, \quad s'_2 = s_3, \quad s'_3 = s_5 \dots \quad (34)$$

把 H'_1 寫成

$$H'_1 = -J' \sum_{i=1}^{N'-1} s'_i s'_{i+1} - h' \sum_{i=1}^N s'_i + F_0, \quad (35)$$

$$N' = \frac{1}{2}N,$$

(假定 N 為偶數)。求 J' , h' 及 F_0 。假設 $h = 0$ 。

答:

$$\begin{aligned} h' &= 0 \\ J' &= \frac{1}{2}T \ln \left(\cosh \frac{2J}{T} \right), \\ F_0 &= -\frac{1}{4}NT \ln \left(4 \cosh \frac{2J}{T} \right). \end{aligned} \quad (36)$$

這模型十分簡單， H' 和 H 有相同的結構。

6. 在上題，若 $h \neq 0$ ，求 h' ， J' ， F_0 。
7. 令 $N = 2^m$ ，上題模型 H 在重覆轉換 m 次之後，即成一常數，即熱位能 F 。求 F 。假定 $2J/T \leq 1$ 。
8. 假定某一度空間易形磁鐵模型為

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} (1 - \lambda n_i). \quad (37)$$

$n_i = 0$ 或 1 ， λ 為一常數。 n_i 可以看成一雜原子人口，即如有一雜原子介於 s_i 和 s_{i+1} 之間，則作用減弱。令

$$N' = \sum_{i=1}^N n_i.$$

- (A) 如雜原子的位置不定，跑來跑去，求熱位能，熵，熱容率及磁感應。
- (B) 如雜原子不動，且分佈散亂，求以上各量。

第十九章 靜電作用

靜電作用在短距離很強，在長距離雖比較弱，但同時可以和很多粒子作用，因此它不能用簡單的展開法來分析。本章用一些例子來指出靜電作用的特色，重點在長距離的作用。分析方法是由各粒子對某一定電荷的感應著手，再討論「遮蓋現象」。討論的例子包括離子氣體和離子溶液，金屬電子，並簡單介紹二度空間電子晶體的實驗。最後，我們討論一抽象的二度空間電荷氣體，電荷間作用能是 $q^2 \ln r$ ， q 是電荷， r 是二電荷間距離。這氣體在某溫度 T_0 以上為離子氣體，在 T_0 以下，正負離子配成雙而成電二極分子，這模型在近年統計力學中相當重要，它的主要特性可以用非常簡單的分析來解釋。

1. 短距離和長距離都重要

靜電作用能，是和兩作用荷間的距離成反比。它沒有一個特別的距離尺度。令 e_i 為粒子 i 的電荷，則一羣粒子的靜電位能是

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}. \quad (1)$$

因為沒有一特別尺度，我們可以把這物體縮小或放大，即令 $r_{ij} = \lambda r'_{ij}$ ，則 U 在新的尺度中就只多了個 $1/\lambda$ 乘數而已。如果 U 是負的，則各粒子會跑到一點去， $U \rightarrow -\infty$ 。如果 U 是正的，則電荷會四散到無窮遠去，以減低能量。很顯然，其他效應必須存在，單靠靜電作用是無法形成穩定的物體。

在第九章，我們略略提到，若要有「巨觀極限」或「熱力學極限」的成立，必要條件有

(甲) 總電荷為零，即 $\sum_i e_i = 0$ 。

(乙) 量子力學的動能。

(丙) 至少有一種電荷（正或負皆可）是由不合羣粒子所載。

條件 (甲) 是指未抵消的電荷會散去（到物體表面，如果表面有法子留它）。條件 (乙) 可以避免所有粒子都集中到一點去。量子論的要求是：粒子的位置越受限制，動能越高，即

$$\text{動能} \sim \frac{\hbar^2}{mr^2} \quad (2)$$

r = 位置的限制尺度。因此 r 太小時，(2) 會比位能 e^2/r 大。條件 (乙) 還不夠，還要有獨佔定律來幫忙，這是條件 (丙)。(見第九章第 2 節)

因此，討論靜電作用時，必須和其他效應一同討論，或用近似法避開上述的不穩定性。在統計力學中，和靜電作用直接有關的問題很多。在這些問題中，靜電作用的主要特色是長距離的作用。由於 $1/r$ 在 r 很大時仍是可觀，一個粒子可以同時和許多粒子作用，以下諸節的討論的重點也是這長距離作用。

2. 離子氣體和溶液

假定有 N 個粒子帶正電 e ， N 個帶負電 $-e$ ，位能為 (1)，現在不考慮量子力學。假定粒子間的距離很近時，含有某種斥力使它們不致於無限制的接近。

現在來看粒子密度的相干函數，再考慮熱位能，我們照第十三章的方法去做 (見第十三章第 2 節)。先在原點放一正電 e ，看看別的粒子如何分佈。

令 $n_{\pm}(\mathbf{r})$ 為正子 (帶正電者) 及負子的密度。令 $\phi(\mathbf{r})$ 為電位。則

$$\begin{aligned} n_{\pm}(\mathbf{r}) &= ne^{\mp e\phi(\mathbf{r})/T} \\ &\approx \mp ne\phi(\mathbf{r})/T + n. \end{aligned} \quad (3)$$

n 是正子-負子的平均密度。

$\phi(\mathbf{r})$ 和電荷密度 $e(n_+ - n_-)$ 的關係是

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi e(n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})). \quad (4)$$

將 (3) 代入 (4)，得

$$\begin{aligned} \nabla^2\phi &= \frac{\phi}{b^2}, \\ \frac{1}{b^2} &\equiv \frac{8\pi e^2 n}{T}, \end{aligned} \quad (5)$$

解:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{e}{r}e^{-r/b}.$$

如果沒有其他粒子，單單一個電荷放在原點，產生的電位是 e/r 。因此，其他的粒子的效果是把遠處的電位減弱。現在多了一個尺度 b ，所謂「遮蓋層厚度」。在原點四週，有一層電荷，密度是

$$\begin{aligned} e(n_+ - n_-) &= -\frac{\nabla^2\phi}{4\pi} \\ &= -\frac{e}{4\pi b^2 r}e^{-r/b}. \end{aligned} \quad (6)$$

這是「遮蓋層」，(6) 的對 $4\pi r^2 dr$ 的積分是 $-e$ 。所以，放在原點的 $+e$ 被遮住了，在距離 b 之外，它的影響趨向零。溫度越高， b 越長，(5) 越正確。注意，由 (5) 得

$$\frac{8\pi e^2 n^{1/3}}{T} = \frac{1}{(b^3 n)^{2/3}} \quad (7)$$

左邊約是作用能 e^2/r 和動能 T 之比, ($r \sim$ 粒子距離 $\sim n^{-1/3}$)。右邊分母是在遮蓋層中的粒子數的 $2/3$ 次方。因此, 以上的近似計算是在 $b^2 n$ 很大時有效, 但仍然是低密度有效。

以上的 $n_{\pm}(\mathbf{r})$ 是一「條件分佈」, 條件是在原點有一正電 e 。因此, 照第十三章的寫法, 應該是 $n_{\pm}(\mathbf{r}|0+)$ (見 13.20)。從 $n_{\pm}(\mathbf{r})$, 密度相干函數即可求得:

$$\langle \rho_{\pm}(\mathbf{r}) \rho_{\pm}(0) \rangle_c = \mp \frac{e^2 n^2}{r T} e^{-r/b}. \quad (8)$$

由此可見, 這氣體的相干距離為 b 。本來靜電作用沒有距離尺度, b 這尺度是由密度、溫度和電荷組合而成 (見 (5))。

從 (8) 可以算出作用能 (1):

$$\begin{aligned} U &= \frac{V}{2} \int d^3 \mathbf{r} \frac{e^2}{r} \langle (\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})) (\rho_+(0) - \rho_-(0)) \rangle \\ &= -V \frac{T}{8\pi b^3} = -\frac{e^2}{b} N \\ &= -\frac{V(8\pi)^{1/2} e^3 n^{3/2}}{\sqrt{T}}. \end{aligned} \quad (9)$$

從這結果可以求出熱容率, 熱位能等量。注意

$$U \propto -\frac{N^{3/2}}{\sqrt{VT}}, \quad E = E_0 + U. \quad (10)$$

讀者試證

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial T} &= C_V = C_{0V} - \frac{1}{2} \frac{U}{T}, \\ S &= S_0 + \frac{1}{3} \frac{U}{T}, \\ F &= F_0 + \frac{2}{3} U, \\ p &= p_0 + \frac{1}{3} \frac{U}{V}, \\ \mu &= \mu_0 + \frac{U}{N}. \end{aligned} \quad (11)$$

帶 0 的符號是指 $e = 0$ 時的量。

如果這些粒子是某溶液中的溶質, 如鹽水中的 Na^+ , Cl^- , 以上結果可以直接應用。唯一要修正的是電荷。在水中, 由於水分子有電二極, 離子的電荷會被遮掉一部分。以上的 e^2 須除以介電係數 ϵ 。在水中, $\epsilon = 88$, (11) 的各量成了離子的性質。 p 成了滲透壓 (見第十八章)。

在水中, 因為 $\epsilon = 88$ 相當大, 離子間的靜電作用減弱了不少。作用能和動能之比是 (7), 如果要 (7) 很小, 則

$$n \ll \frac{(kT)^3}{8\pi (e^2/\epsilon)^3}. \quad (12)$$

以上把熱常數 k 寫出來了。把數字代入, $kT = 1.38 \times 10^{-16} \times 300 \text{ erg}$, $e^2 = (4.8 \times 10^{-10})^2 \text{ erg} \cdot \text{cm}$, $\epsilon = 88$, 得

$$n \ll 1.6 \times 10^{20} / \text{cm}^3. \quad (13)$$

這條條件並不很苛刻, 一克分子量的容質有 6.23×10^{23} 個分子。

這一節的分析本是為離子溶液而作, 是所謂「底拜—于克」理論。^{*}

3. 金屬電子

上節的分析步驟, 也可以用到金屬電子上, 主要的不同點是

① 金屬中的正電 (即核子) 大致是不動的。

② 電子的密度很高, $\epsilon_F \gg T$, 而且靜電作用能 $e^2/r \sim e^2 p_F$ 比 T 也大很多。因此討論靜電作用時, 溫度可以先不管。

作用能和動能之比是

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\epsilon_F r} = \frac{2m\epsilon_F}{p_F} \sim \frac{n^{-1/3}}{a}, \quad (14)$$

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{m\epsilon_F}.$$

因此, 這個比值約是電子間的距離 $n^{-1/3}$ (n 是密度), 除以「波耳半徑」 a , (即氫原子半徑 $0.53\text{\AA}$)。這比值不是小數目, 因此, 金屬電子的靜電作用不弱, 在以下的分析, 仍然假裝作用很弱, 以求計算方便。所得的結果因而不甚精確。

我們又在原點放一個電荷 e , 看看各電子如何應付。(核子不動, 不反應)。

令 $\phi(\mathbf{r})$ 為電位。靜電公式是

$$-\nabla^2 \phi = -4\pi e n'(\mathbf{r}). \quad (15)$$

n' 是電子密度減掉 N/V , N 是總電子數, V 是體積。我們現在把不動的正電看作均勻分佈的正電, 其總值正好把電子總電荷抵消。 $n'(\mathbf{r})$ 是電子在位能 $-e\phi(\mathbf{r})$ 內的密度分佈 (減去 N/V)。令 ϵ_F 為頂層電子的動能, 則

$$\epsilon_F + (-e\phi(\mathbf{r})) = \mu, \quad (16)$$

即位能加動能得頂層能量, 在 $T = 0$ 時, 這就是人口壓。假設 $\phi(\mathbf{r})$ 是一個 $\mathbf{r}$ 的平緩函數。計算電子位子的能量分佈, 即位能密度, 可以用短波近似:(見 (3.12)),

$$g(\epsilon) = \frac{1}{V h^3} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \delta \left(\epsilon - \frac{p^2}{2m} + e\phi(\mathbf{r}) \right)$$

$$= \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} g_0(\epsilon + e\phi(\mathbf{r})). \quad (17)$$

^{*}Debye-Huckel 理論, 更詳細的分析, 請閱物理化學書積。

$g_0(\epsilon)$ 是 $\phi = 0$ 時的能位密度。 $g_0(\epsilon + e\phi)$ 可以解釋成在 $\mathbf{r}$ 處的能位密度。能量標準降了 $e\phi$ ，這是因為位能 $-e\phi$ 的緣故。

現在假設 $e\phi(\mathbf{r})$ 很小，在 $\mathbf{r}$ 處的電子密度是

$$\begin{aligned} n'(\mathbf{r}) + n &= \int_0^\mu d\epsilon g_0(\epsilon + e\phi) \\ &\approx \int_0^\mu d\epsilon \left[g_0(\epsilon) + e\phi \frac{\partial g_0}{\partial \epsilon} \right], \\ n'(\mathbf{r}) &= e\phi g_0(\mu) = e\phi \frac{mp_F}{\pi^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

$g_0(\mu)$ 即第四章的 $g(0)$ 。將 (18) 代入 (15)，得

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \frac{\phi}{b^2}, \\ \frac{1}{b^2} &\equiv \frac{4e^2 mp_F}{\pi} = \frac{2\alpha p_F^2}{\pi} \\ &= \frac{6\pi e^2 n}{\epsilon_F}, \\ \phi(\mathbf{r}) &= \frac{e}{r} e^{-r/b}. \end{aligned} \quad (19)$$

這結果和 (5) 自然頗有類似之處。 α 是 (14) 的比值。

以上的分析，假設 α 很小，但一般的金屬的 α 都不小，因此，以上的結果只告訴我們靜電遮蓋現象很強，靜電作用的有效距離很短。

4. 電子晶體

如果電子密度非常小，以致於

$$\epsilon_F \ll T \ll e^2/r, \quad (20)$$

則量子力學可以不計，這羣體在低溫時該成一晶體。注意，我們假設有正電作均勻的分佈 (如果不是均勻的分佈，而是一般固體中的晶體排列，則完全是另一問題)。只有電子可以動，這均勻的正電分佈全屬虛構，在三度空間中沒有這樣的東西。但是，在實驗室內，可以用其他效應來製造這均勻正電的效果。在二度空間，這均勻正電可以說是成功地造成了。現在把有關的實驗略提一下。

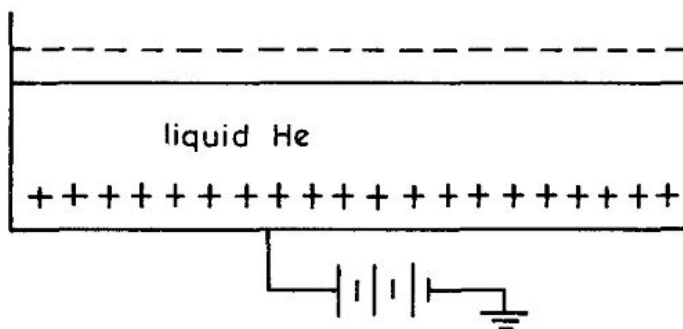


圖 1

圖一示實驗大致情況。一個平底鍋中裝了氦液，溫度非常低，(0.5°K 左右) 在液面上灑了一些電子，這些電子是觀測對象。鍋底加了一些正電，一方面把電子往下拉，一方面造成一個均勻正電的效果。

電子進不了液內，因為被氦原子擋住。液面對電子有點吸引力，使電子靠在液面上。電子很輕，它的波動性使它略在液面之上。[†]因為溫度很底，氦蒸氣壓可以略去，液面上空可算是真空，液面上的電子成了一個二度空間裏的羣體。電子可以在液面上運動，交互作用是它們之間的靜電斥力。沒有雜質。電子密度可以控制 (從 10^5 至 $10^8/\text{cm}^2$)。這真是和理論中的羣體很相近了。當然，液面仍是會有振動，會稍稍影響到電子運動。

如果溫度夠低，這些電子就會排成一個晶體。這晶體又該如何用實驗證實呢？答案是由晶體的振動。晶體的振動頻率和它的結構有關。實驗的步驟是：在垂直方向多加一微弱的振動電場，也就是週期性地把電子往液面上按。這樣按就會引起氦液的表面波動，這表面波動就會把電子搖晃起來。如果表面波動的頻率和波長，正好和晶體的某一基本振動的相同，則會引起共振，將振動電場的能量吸收了。從共振的頻率，可以推斷晶體的存在。

有關這一方面的理論和實驗，近來非常多，讀者有興趣可自己去閱讀[‡]。

5. 二度空間的電荷氣體模型

現在來講另一二度空間的「電荷」羣體，或「漩渦」羣體，我們在學靜電學時，總會講二度空間的公式

$$-\nabla^2\phi = 2\pi q\delta(\mathbf{r}). \quad (21)$$

ϕ 是一個電荷放在原點所造成的電位：

$$\phi(\mathbf{r}) = -q\ln(r/a). \quad (22)$$

[†]電子和液面的結合能是 $0.7 \times 10^{-3}\text{eV}$ ，平均位置在液面上 $100\text{\AA}$ 。

[‡]可以從 Grimes and Adams(1979) 一文著手。

a 是一個常數。在流體力學中，如有一強度為 q 的漩渦在原點，則 $\phi(\mathbf{r})$ 是流速位，即 $\nabla\phi$ 是流速。

我們現在考慮一羣這樣的電荷，它們之間的作用能定為

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j \ln\left(\frac{r_{ij}}{a}\right), \quad (23)$$

$$\sum_i q_i = 0,$$

並令 r_{ij} 不得小於 a 。 r_{ij} 是 i 和 j 荷之間的距離。 $q_i = +q$ ，或 $-q$ 。這羣體當然不是上節講的電子羣體。上節的是 e^2/r 交互作用。如果我們把 (21) 稱作「靜電」方程式，則 (23) 也可以名正言順地叫「電荷」羣體了。(23) 這模型在近年來頗被重視，因為它和一些其他的二度空間模型，如磁性，超流性、熔解等，有密切的關係。這許多模型的分析，是由柯斯特立次、陶勒士開始，現在一般以此二人名字稱之。[§]

這 $\ln(r/a)$ 的交互作用，自然是長程作用，不但是長程，而且隨 r 變大。這樣強的作用，使第 2, 3 節的分析方法難以勝任。柯、陶兩人的貢獻是將這模型的主要特性抓住了。這特性是：如果溫度低，正子（載 q 者）和負子（載 $-q$ 者）會配成對，形成一個「分子」，或「電二極」。如果溫度高過某溫度 T_c ，則這些分子就拆散了，各走各的，這特性可以大致了解如下。

用第 2 節的想法開始，在原點放一正子。這正子會產生電位 $\phi(\mathbf{r})$ ，我們現在問：有沒有遮蓋現象？（遮蓋是指完全遮蓋，即第 2, 3 節那種）如果在 r 很大時，

$$\phi(\mathbf{r}) \longrightarrow -\frac{q}{\epsilon} \ln(r/a), \quad (24)$$

ϵ 為一常數，即介電係數，則我們說沒有自由電荷，只有電二極，即正負都配成了雙。如果在 $r \rightarrow \infty$ 時， $1/\epsilon$ 趨向 0，則我們說有遮蓋現象。（ q/ϵ 是沒有遮掉的電荷）圖 2a 畫了一個圓圈，半徑 r' 。圓心為原點，放著 q 。 q/ϵ 是圓圈內的總電荷，如果分子小，（即配偶間距離小）則不會造成遮蓋，因為二極同在圈內，不會改變圈內電荷。在圓圈邊界的二極或會跨在邊界上，但這些只造成一有限的 ϵ 。如果要造成遮蓋，必須要有很多比 r 還大的分子，這些大分子，一端在圈內，一端遠在別處，如這些大分子太多，則圈內就如多一些獨身的正子或負子，它們的「另一半」離開太遠了。由第 2、3 節的經驗，這些獨身的會造成遮蓋現象。現在來估計一下這些大分子的人口。

令分子的二極間距離為 r' ，它的機率分佈是

$$f(r') \propto e^{+q\phi(r')/T} \sim e^{-(q^2/T)\ln(r'/a)} \\ = \left(\frac{r'}{a}\right)^{-q^2/T}. \quad (25)$$

因此，比 r 大的分子的人口密度是

$$\int_r^\infty dr' 2\pi r' f(r'). \quad (26)$$

[§]Kosterlitz and Thouless (1973), Kosterlitz (1973).

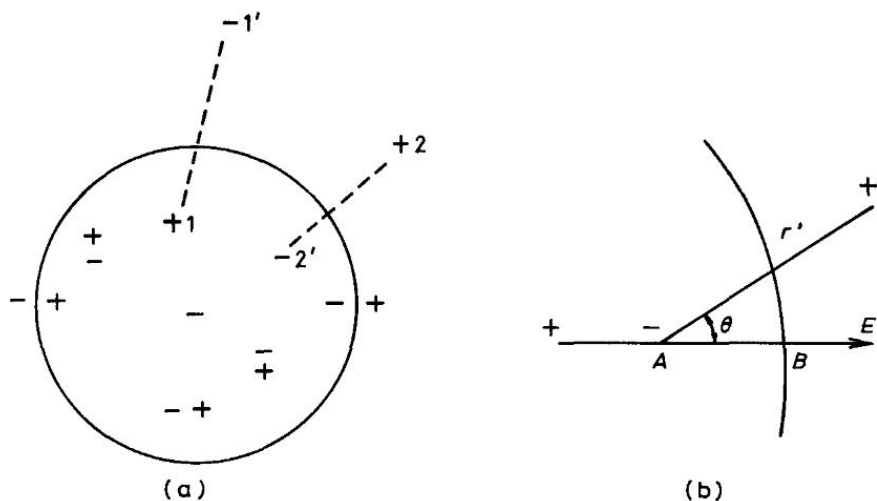


圖 2. 小分子可視為電二極，但大分子，如 11'，22'，就和獨行自由電荷差不多。

在圈內有一端的大分子人數約是

$$\sim \pi r^2 \int_r^\infty dr' 2\pi r' \left(\frac{r'}{a}\right)^{-q^2/T} \quad (27)$$

$$\sim r^{4-q^2/T}.$$

如果這結果在 $r \rightarrow \infty$ 時趨於 0，則沒有遮蓋，否則就有。因此，在

$$T < T_0 = \frac{q^2}{4}, \quad (28)$$

時，沒有遮蓋，即正負子配成雙，以上的分析，還需要修正一下。在 (25)， ϕ 用的是 $q^2 \ln r/a$ ，但由於二極間可能有別的分，這 ϕ 必須修正，不過這修正在溫度不接近 T_0 時不會很重要。

現在來算一下 $T < T_0$ 時的介電係數 ϵ ，假定每分子都比 r 小很多。圖 2b 畫了一分子，負子在圈內，正子在外。我們要計算此類跨界分子放在圈內的總電荷。假定 $r' \ll r$ ，則角度 θ 的機率分佈約為

$$\frac{e^{qEr' \cos \theta/T}}{\int_0^\pi d\theta e^{qEr' \cos \theta/T}} \approx \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{qEr' \cos \theta}{T}\right). \quad (29)$$

E 是在 r 處的電場，並假定 E 很弱。假定分子的位置分佈為均勻，密度為 n ，則圖 2b 中的距離 AB ，平均分佈在 0 和 $r' \cos(\theta)$ 之間，即分佈在沿界寬廣為 $r' \cos(\theta)$ 的環中，此環的面積是 $2\pi r r' \cos(\theta)$ 。所以在圈內的多餘電荷為

$$n(-q) \times 2\pi r \times r' \cos \theta. \quad (30)$$

如果 $\cos \theta$ 是負的，則表示正電在圈內，負的在外。對 r' , θ 取平均值，由 (29)，得圈內總荷

$$-2\pi r E n \langle r'^2 \rangle \frac{q^2}{2T} + q = \frac{q}{\epsilon}. \quad (31)$$

由「高斯定理」，知 $2\pi r E = 2\pi q/\epsilon$ 。因此，

$$\epsilon = 1 + \frac{\pi n \langle r'^2 \rangle q^2}{T}. \quad (32)$$

r'^2 的平均值可以由 (25) 求得：

$$\begin{aligned} \langle r'^2 \rangle &= \frac{\int_0^\infty f(r') r'^3 dr'}{\int_0^\infty f(r') r' dr'} \\ &= a^2 \left[\frac{1 - (2T/q^2)}{1 - (4T/q^2)} \right] = a^2 \left[\frac{1 - (T/2T_0)}{1 - (T/T_0)} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

當 T 接近 T_0 時，此式不合用。

如果溫度高，則第 1, 2 節的方法可以用。讀者試證，在 r 很大時

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &\sim \frac{q}{\sqrt{r/b}} e^{-r/b} \\ \frac{1}{b^2} &\equiv \frac{4\pi n q^2}{T}. \end{aligned} \quad (34)$$

這和 (5) 很像。這是一個離子氣體的性質，以上的結果 (32), (33), (34) 大致把這模型的主要特性澄清了。這些都是非常簡單的結果，不需要任何複雜的分析。

如果要知道 T 在 T_0 附近的性質，則需要比此處稍微複雜一點的計算。

讀者可參考文獻。[¶]

討論問題十九

1. 原子的「統計模型」，(即「湯麥士—費米」模型)。

重原子有許多電子，其密度可以用 (15)–(17) 求出。核子在原點，電位 $\phi(\mathbf{r})$ 及電子密度 $n(\mathbf{r})$ 都有球面對稱性。

(A) 求 $n(r)$ 和 μ , $\phi(r)$ 的關係。 $(n(r)$ 和 $(\mu - e\phi)^{3/2}$ 成正比)。

(B) 由 (15) 得 ϕ 的微分方程式。

(C) 加入條件

$$Z = \int d^3r n(r). \quad (35)$$

以求 μ , Ze 是核子電荷。

以上的各方程式，並不易解，可用數值解。

[¶]Young(1979)，此文比柯、陶二人的文章清楚些。

2. 金屬表面模型。

把金屬中的核子想成平均分佈的正電，在 $x < 0$ ，密度 $\frac{N}{V}$ ，在 $x > 0$ ，密度為 0，試用上題的方法，求 $n(x)$ ，即電子密度分佈。在 $x \rightarrow -\infty$ 時， $n(x) \rightarrow N/V$ 。在 $x = 0$ 左右， $n(x)$ 比較複雜，這就是金屬表面在 $x \rightarrow \infty$ ， $n(x) \rightarrow 0$ 。

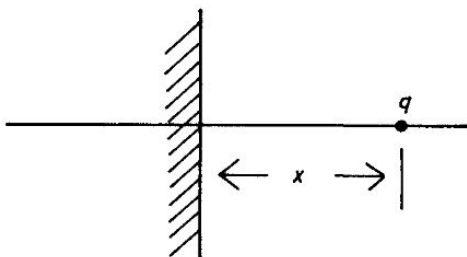


圖 3

3. 電荷 q 位於一絕緣體之外，(見圖 3)，求電荷所受之力。絕緣體的介電係數為 ϵ 。

提示: 假想絕緣體內有一虛像電荷。

$$q' = -q \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}.$$
 (36)

4. 由上題的結果，求一電子在 x 的位能 $U(x)$ 。

(A) 寫下在此位能中的波動方程式。假定電子不能進入絕緣體。

(B) 解之得電子的能量及波函數。

(C) 將 He^4 液體的 ϵ 值代入，求電子的零點能量，及其平均位置。

5. 複習討論問題 7.11，此題指出在 $T < q^2/2$ 時， Z 不存在。

注意， $q^2/2$ 是 $2T_0$ ，(見 (28))，不是 T_0 。不過，如果限定粒子間距離不得小於 a ，則 Z 在低溫亦無問題 (見 (23))。

6. 上題的內容是，在 $T < 2T_0$ 時，正負電荷已是在一種束縛狀態之下。

(A) 令電荷 q 在原點， $-q$ 在 r 。令 $T < 2T_0$ 。試證 r 為有限之機率為 1，也就是說，此二電荷是在結合態。

(B) 試證在 $T_0 < T < 2T_0$ 時，介電係數 ϵ 不存在。即雖然是在結合態，但 $\langle r^2 \rangle \rightarrow \infty$ 。這一點由 (33) 看來，十分明顯。因此，在 T_0 至 $2T_0$ 這一段溫度，一對正負電荷，分開得相當遠。因此別的電荷會介入其中。因此以上 r 為有限的結論就靠不住了。這一段溫度的分析十分複雜。

7. 在 3 度空間，電荷氣體沒有像 T_0 這種臨界溫度。在低溫，正、負電荷會結合在一起，在高溫成離子氣體。從結合的分子氣體到離子氣體是一個連續的改變。

(A) 令電荷 $q_i q_j$ 間的作用為

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{q_i q_j}{r}, \quad r > a, \\ &= \infty, \quad r \leq a, \end{aligned} \tag{37}$$

$$q_i = \pm e.$$

令粒子平均密度為 n 。假定 $na^3 \ll 1$ 。什麼樣的情形可看作離子氣體？試作粗略分析。

(B) 令正電荷為核子，負為電子。把量子力學考慮進去。試分析電離程度，(即有多少原子被電離)，和溫度、壓力的關係。

(C) 從以上結果，討論離子溶液，及第 2 節的結論。

第五篇

變動

基本假設是一個十分有效的分析工具。它並不直接討論分子運動。分子運動的功效只是使這假設成立而已。但我們一直強調，這假設在不同的情況下，內容亦不同，必須依照運動情況決定。歸根結底，分子運動決定一切。這一篇的討論，以運動為重點，但目的是對平衡態作更進一步的認識。波次曼的氣體運動方程式 (第二十章) 是一個十分重要的題目。我們在此用它來討論幾個小幅度變動的現象，如聲波及熱傳導。第二十一章討論擴散方程式，重點在暫穩態。這兩章是一連串的例子。這些討論使我們從緩慢變化的現象體會平衡的意義。第二十二章討論直接分子運動來求平衡性質的方法。這些方法是電子計算機問世以後的產物，是近代物理的一大成就，不但是計算工具，而且使我們對統計力學的最基本意義有更深入的了解。

第二十章 氣體運動方程式

平衡性質，在基本假設的分析下，可以解釋得十分圓滿，不平衡的性質，卻沒有這樣的有效的分析工具，不平衡現象的理論，可以說還在草創階段。氣體運動方程式，或稱「波次曼」方程式，是一個少有的有用工具。在這一章中我們舉例說明它的一些用法。這個方程式，很乾淨俐落地把不規則碰撞的效果放在一邊，把規則的運動效果放在另一邊。規則的運動是平緩的，碰撞是快速的。波次曼方程式已經把這快速的，不規則的碰撞平均了。因此，這方程式中的時間空間尺度都要比分子接觸時間、分子大小要大很多。本章的主要內容是一些例子，用這些例子來說明運動方程式的含義和一些用法。例子包括電離振動，零點音波，雜質散射，音波的傳播和消失。最後提一下 H 定理。

1. 流動和碰撞

氣體運動方程式，一般稱「波次曼」方程式，是討論理想氣體運動的基本工具。羣體運動極其複雜，即使理想氣體都不例外。波次曼方程式和他的求熵基本假設，可以說是前無古人，後無來者的傑作之一。

這方程式可以由直覺寫下，如果要從牛頓定律或別的力學定律求出，卻是千難萬難。以下就是一個簡單的說法，把這方程式湊出來。

令 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 為一羣粒子在時刻 t 的分佈函數。這是在六度 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 空間內的分佈。假定分子數為守恒量，則守恒方程式是

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v}f) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot (m\mathbf{a}f) = 0. \quad (1)$$

$\mathbf{v}$ 是 $\mathbf{p}/m$ ，即流速， $\mathbf{a}$ 是加速度。 $(\mathbf{v}, m\mathbf{a})$ 是在 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 空間的流速，(1) 是一般三度空間粒子守恒公式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}\rho = 0 \quad (2)$$

的推廣。 ρ 是粒子密度。(1)，(2) 假設粒子不會忽然從一點跳到別處去，只是平緩地流著。如果把碰撞考慮進去，則粒子的動量會突然作大幅改變，(1) 就不對了。(粒子位置仍無法作大幅跳動)。現在加上一修正項，把 (1) 改成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (3)$$

$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ 是每粒子所受的外力，右邊是由碰撞引起的修正項，是每秒鐘有多少粒子被撞進 $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ ，減去有多少從 $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ 碰到別處去：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \int (f'' f''' - f f') R d^3 \mathbf{p}' d^3 \mathbf{p}'' d^3 \mathbf{p}''', \quad (4)$$

$$R \propto \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}' - \mathbf{p}'' - \mathbf{p}''') \delta(\epsilon + \epsilon' - \epsilon'' - \epsilon'''),$$

R 是二粒子反應 $\mathbf{p} + \mathbf{p}' \longleftrightarrow \mathbf{p}'' + \mathbf{p}'''$ 的反應率，它含有動量、能量守恒的 δ 函數，

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t), \\ f'' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'', t), \\ f''' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}''', t). \end{aligned} \quad (5)$$

在第三章討論細節平衡時曾指出正向反應和反向的 R 是一樣的。如果是不合羣粒子，且密度大，則 (4) 中的 $f'' f''' - f f'$ 要改成

$$f'' f''' (1 - f) (1 - f') - f f' (1 - f'') (1 - f'''). \quad (6)$$

這些如不清楚，請複習第三章第 2 節。 f 是每個粒子的人口。在 $d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r}$ 中有 $d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r} / h^3$ 個位子，即

$$\frac{f d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r}}{h^3}$$

是在 $d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r}$ 內的人口。如果 $f \ll 1$ ，即量子效應可以略去，則可以把 $1/h^3$ 包括在 f 的定義中。

在平衡狀況下，碰撞不會改變 f ，因此 (4) 或 (6) 是零。從此可得平衡粒子分佈。(見第三章)。注意，只要 f 是粒子能量 ϵ 的函數， $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f(\epsilon)$ ，

$$\epsilon \equiv \frac{p^2}{2m} + u(\mathbf{r}), \quad \left(\mathbf{F} = -\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (7)$$

即 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f(\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}))$ ，則 (3) 的左邊就是零。如要使右邊消失，則 $f(\epsilon)$ 必須是特別的函數，如 $e^{-\alpha - \beta \epsilon}$ 使 (4) 消失， $1/(e^{\alpha + \beta \epsilon} + 1)$ 使 (6) 消失。

注意， $(\partial f / \partial t)_c$ 是和平衡性質無關的。波次曼方程式可用來計算任何性質，包括平衡性質，但在平衡性質的答案中， R 不該出現。如果 $\mathbf{F}$ 純是外力，則平衡性質即理想氣體性質。不過我們可以把 $\mathbf{F}$ 看成 f 的函數而把交互作用的效果考慮進去一部份。

(3) 式的左邊形容緩慢的運動，右邊是不規則，快速碰撞的效果。在一容積 $d^3 \mathbf{r}$ ，時間 dt 內， $(\partial f / \partial t)_c dt d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{r}$ 必須是一大數。每個碰撞是看成一瞬時的事件，發生於一點。我們先看些 $(\partial f / \partial t)_c = 0$ 的例子，再看 $(\partial f / \partial t)_c$ 不是零的例子。

2. 沒有碰撞的情形，離子振動

我們從最簡單的例子開始，假定 $\mathbf{F} = 0$ ，且無碰撞，則

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (8)$$

這方程的解是

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{p}), \quad (9)$$

$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 是在 $t = 0$ 時的分佈。一粒子在時刻 t 如位置是 $\mathbf{r}$ ，則在 $t = 0$ 時是 $\mathbf{r} - \mathbf{v}t$ 。

【例】某氣體在 $t = 0$ 時集中在原點，溫度為 T ，求以後的密度分佈 $n(\mathbf{r}, t)$ 。

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \int d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \\ &= \int d^3\mathbf{p} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{p}), \\ \phi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{N}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-p^2/2mT} \delta(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (10)$$

因此，

$$n(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{m}{t}\right)^3 \frac{N}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{m\mathbf{r}^2}{2Tt^2}}. \quad (11)$$

氣體散開，因為各分子速度不同。

【例】電離振動 (平面)

現在看一個比較複雜的例子，即上一章講的平面上的電子 (見上一章第 4 節)，只是現在假設電子成一很稀的氣體。令 $n'(\mathbf{r}, t)$ 為電子密度分佈減去平均密度 N/L^2 ， L^2 為平面面積，則

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) &= e\nabla\phi, \\ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} &= 0, \\ \phi(\mathbf{r}, t) &= - \int d^2\mathbf{r}' \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n'(\mathbf{r}', t). \end{aligned} \quad (12)$$

現在假定

$$\begin{aligned} f &= f_0 + f' e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ f_0 &\equiv \frac{n}{(2\pi mT)} e^{-p^2/2mT}, \\ f' &\ll f_0, \end{aligned} \quad (13)$$

其他各量 ϕ ， n' 也是平面波，並且是很小的量。從 (12)，(13) 得

$$-i(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})f' + i \frac{2\pi e^2 n'}{k} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} f_0}{T} = 0. \quad (14)$$

注意

$$\begin{aligned} \int d^2\mathbf{r} \frac{1}{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= \frac{2\pi}{k}, \\ \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} &= -\mathbf{v} \frac{f_0}{T}. \end{aligned} \quad (15)$$

由 (14) 得

$$\int d^2\mathbf{p} f' = n' = n' \frac{2\pi e^2}{k} \int d^2\mathbf{p} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} f_0 / T}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}. \quad (16)$$

因此，振動的條件是

$$1 = \frac{2\pi e^2}{k} \int d^2p \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} f_0/T}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}} \quad (17)$$

在 $\frac{k}{\omega}$ 很小時，將右邊對 $\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{\omega}$ 展開，得

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{2\pi e^2}{k} \int d^2p \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2}{\omega^2} \frac{f_0}{T} + \dots \\ &\approx \frac{2\pi e^2 n}{m} \cdot \frac{k}{\omega^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\omega^2 = \frac{2\pi e^2 n}{m} k. \quad (19)$$

因此，振動頻率和 $\sqrt{k}$ 成正比，還有 $O(k^{3/2})$ 的虛數項，代表衰減率。在 k 很小時 k/ω 的確很小， k/ω 的展開因此行得通。

(19) 這結果不只合用於平面上的電子氣體，也合用於平面上的電子晶體。以上沒有考慮碰撞，但是即使有碰撞，(19) 仍然成立，(19) 可以直接由流體力學公式求出。(見討論問題 1, 2, 3)。(19) 的特點是：它的來源是電子間的靜電作用，這作用產生很強的回復力量，和固體的彈性力相似。

注意，(12) 式的力 $\mathbf{F}$ 是一種「平均力」。由於粒子的運動，粒子受的力會作快速改變，而 (12) 的 $\mathbf{F}$ 沒有包括這種改變，它只包括了緩慢的 $n'(\mathbf{r}, t)$ 的改變， t 的尺度比碰撞的時間尺度要長很多。當然， $(\partial f / \partial t)_c$ 的目的是將碰撞的效果考慮進去，但並未把粒子密度的相干考慮進去。

3. 零點音波

用上例的方法，可以解釋不合羣粒子氣體的「零點音波」現象。這種音波相當於上例的電離振動，不過作用是短程作用。在實驗室中，不帶電的、不合羣粒子物體，只有在低溫的 He^3 液體符合 $T/\epsilon_F \ll 1$ 的條件。(He³ 液體在常壓下的 p_F 約是 10^{-8}cm^{-1} ， ϵ_F 約為 5°K ，交互作用很強，但其性質和自由粒子仍很相像。這是俄人蘭道的分析結果)。零點音波是在 T/ϵ_F 很小時才能發生的現象。

現在仍照 (12) 的做法，(12)，(13) 現在改成

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -\nabla\phi, \\ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} &= 0, \\ \phi &= \int d^3\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n'(\mathbf{r}', t), \\ f &= f_0 + f' e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \\ f_0 &= \frac{1}{(e^{\epsilon_F/T} + 1)}, \\ \epsilon_p &\equiv \frac{p^2}{2m} - \epsilon_F. \end{aligned} \quad (20)$$

$u(\mathbf{r})$ 是二粒子間的交互作用能, $\mathbf{r}$ 是二粒子相對位置。現在假定 $T \rightarrow 0$, 則 $f_0 = \theta(-\epsilon_p)$, (14), (15) 成了

$$(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})f' - n' u_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \delta(\epsilon_p) = 0, \quad (21)$$

$$\int d^3 \mathbf{r} u(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}},$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = -\mathbf{v} \delta(\epsilon_p). \quad (22)$$

(16), (17) 也是依樣畫葫蘆, 得

$$n' = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} f'$$

$$1 = 2 u_{\mathbf{k}} \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}} \delta(\epsilon_p) \quad (23)$$

$$= u_{\mathbf{k}} g(0) \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{k v_F \cos \theta}{\omega - k v_F \cos \theta},$$

$$d\Omega \equiv 2\pi \sin \theta d\theta.$$

$g(0) = m p_F / \pi^2$ 是在頂層的能位密度。(見第三、四章)。(23) 的積分很簡單, 得

$$1 = u_{\mathbf{k}} g(0) \left[\frac{1}{2} \ln \frac{s+1}{s-1} - 1 \right], \quad (24)$$

$$\omega = v_F s k.$$

振動頻率可以由此式解出, 在作用不強時, 即 $u_{\mathbf{k}} g(0)$ 很小時, s 和 1 很近:

$$\frac{1}{u_{\mathbf{k}} g(0)} \approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{s-1}, \quad (25)$$

$$s \approx 1 + 2e^{-2/u_{\mathbf{k}} g(0)}.$$

波速是 $s v_F$, 和 v_F 很近。這個振動就是「零點音波」*。

這零點音波和「普通的」音波有何不同? 固體的音波, 是籍原子間的作用力傳播, 即是一種彈性波, 和這零點音波相似。晶體中的音子 (見第六章), 可以叫做零點音波, 也是「普通」的音波。

如果我們用「普通」音波公式

$$c^2 = \frac{\partial p}{\partial n}. \quad (26)$$

來計算不合羣粒子氣體在 $T \rightarrow 0$ 時的音速 c , 則得, (見第四章第 1 節的零點壓力公式),

$$c = \frac{v_F}{\sqrt{3}}. \quad (27)$$

這結果當然和 (24), (25) 不同, 仔細分析一下, 就會發現這「普通音波」是外層電子和頂層下的空子氣體里的音波, 也就是說, 在低溫時, 不合羣粒子羣體可以看成一稀疏的

*更詳細的討論, 見 Lifshitz and Pitaevskii(1980)。

空子加外電子的氣體，這氣體中的音波有速度 $v_F/\sqrt{3}$ 。這音波和第六章講的「第二音波」很像。第二音波是在晶體中的音子氣體中的音波，速度是

$$c_2 = \frac{c_0}{\sqrt{3}}. \quad (28)$$

c_0 是音子速度。這和 (27) 來自同一原理，即由碰撞來傳播。

因此，我們最好不要理會「第二」，「普通」，(一般稱「普通」為「第一」)，等名詞，直接去了解振動原理。這些名詞的科學價值有限。

零點音波是由交互作用 $u(\mathbf{r})$ 促成，即使沒有碰撞，這音波仍可以傳播。像 (27)，(28) 所指的音波，又是如何給碰撞傳播呢？靠碰撞傳播的意思是：如無碰撞，則不能傳播，讀者看了第 5 節後，就知道這句話的含義。

4. 碰撞和擴散

現在來看碰撞的功效，這是非常複雜的問題。因此，我們暫時不談聲波和粒子間的碰撞，而先看一個比較簡單的問題，即粒子和固定的雜質間的碰撞。

假定有很多雜原子，固定在某金屬中，自由電子的運動方程式是 (3)，碰撞項是

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega' \gamma (f' - f), \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t), \\ \mathbf{p}' &= p. \end{aligned} \quad (29)$$

$\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ 只是方向不同。 $d\Omega'$ 是對 $\mathbf{p}'$ 方向的積分， γ 是散射率，和雜質密度成正比，我們假設 γ 不是散射角的函數，而只是一常數。注意

$$f(1 - f') - f'(1 - f) = f - f'. \quad (30)$$

(29) 比 (4) 要簡單不少。

假定 f 和平衡分佈 f_0 差不多，而且所差是一長波的平面波：

$$\begin{aligned} f &\equiv f_0 + f_1 = [1 + \psi(\mathbf{p}, t)e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] f_0, \\ \psi &\ll 1. \end{aligned} \quad (31)$$

帶入 (3)，(29) 得

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -(K_1 + K) \psi, \quad (32)$$

$$K_1 \equiv i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}, \quad \mathbf{v} \equiv \mathbf{p}/m,$$

$$-K\psi \equiv \frac{\gamma}{4\pi} \int d\Omega' (\psi' - \psi), \quad (33)$$

$$\psi' \equiv \psi(\mathbf{p}', t).$$

因為我們假設粒子的能量不因碰撞而改變，因此只有 $\mathbf{p}$ 的方向是一變數，其大小 p 是一常數。 ψ 可以看作方向 $\hat{\mathbf{p}}$ 的函數。

現在用線性空間的技巧來解 (32)。集所有 $\hat{\mathbf{p}}$ 的函數為空間。二函數 ϕ, ψ 之內乘積定為

$$\begin{aligned} (\psi, \phi) &\equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \psi(\hat{\mathbf{p}}) \phi(\hat{\mathbf{p}}) \\ &= (\phi, \psi). \end{aligned} \quad (34)$$

現在要求 $K_1 + K$ 的本徵值 γ_α 及本徵向量 ψ_α :

$$(K_1 + K) \psi_\alpha = \gamma_\alpha \psi_\alpha. \quad (35)$$

(32) 之解是

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}, \\ a_{\alpha}(t) &= a_{\alpha}(0) e^{-\gamma_{\alpha} t}. \end{aligned} \quad (36)$$

因為我們假定 k 很小， K_1 可以用展開式考慮，我們先求 K 的本徵量。很明顯，由 (33) 可見

$$\psi_{00} = 1, \quad \gamma_{00} = 0, \quad \text{即} \quad K \psi_{00} = 0, \quad (37)$$

是一解，而且，任何積分為 0 的 $\psi_{0\alpha}$ 都是 K 的本徵向量，本徵值為 γ :

$$\begin{aligned} K \psi_{0\alpha} &= \gamma \psi_{0\alpha}, \\ (\psi_{00}, \psi_{0\alpha}) &= \int \frac{d\Omega}{4\pi} \psi_{0\alpha} = 0, \\ \psi_{0\alpha} &= \sqrt{4\pi} Y_{lm}, \quad \alpha = (l, m), \quad l \neq 0. \end{aligned} \quad (38)$$

也就是說， K 只有兩個本徵值，0 和 γ 。0 的本徵向量是 1。而 γ 的有無限多個本徵向量。

現在求對 K_1 的展開，即對 k 的展開，本徵值的一次項是零，因為 K_1 是和 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ 成正比，而 $\psi_{0\alpha}^2$ 有 $\pm \mathbf{p}$ 的對稱性。所以

$$\gamma_{1\alpha} = (\psi_{0\alpha}, K_1 \psi_{0\alpha}) = 0. \quad (39)$$

下一步是看二次項，由初等量子力學的經驗， γ_0 的二次修正項可以立即寫下：

$$\gamma_{20} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{(\psi_{00}, K_1 \psi_{0\alpha})^2}{0 - \gamma_{\alpha 0}}. \quad (40)$$

這合計中唯一非零的項來自 $\phi_{0\alpha} = \sqrt{4\pi} Y_{10} = \sqrt{3} \cos \theta$ 。 θ 是 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{p}$ 之夾角，

$$\begin{aligned} (\psi_{00}, K_1 \sqrt{3} \cos \theta) &= \frac{i\sqrt{3}}{4\pi} \int d\Omega k v \cos^2 \theta \\ &= \frac{i}{\sqrt{3}} k v. \end{aligned} \quad (41)$$

代入 (40), 得

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= \gamma_{20} = -\frac{k^2 v^2}{3\gamma} \equiv -Dk^2, \\ \gamma_\alpha &= \gamma + O(k^2), \quad \alpha \neq 0.\end{aligned}\tag{42}$$

如果 k 很小, γ_α , $\alpha \neq 0$, 幾乎就是 γ , 我們不必管它的 $O(k^2)$ 項, 但是 $O(k^2)$ 是 γ_0 的全部, 非管不可。(36) 因此是

$$\begin{aligned}\psi &\approx a_0(0)e^{-Dk^2 t} + \sum_{\alpha} a_\alpha(0)e^{-\gamma t}, \\ D &= \frac{v^2}{3\gamma} \equiv \frac{v^2 \tau}{3}.\end{aligned}\tag{43}$$

$1/\gamma$ 是平均自由時間 τ 。因此, D 是和 τ 成正比。(43) 的最後一項消失得快。 $\tau = 1/\gamma$ 是它的時間尺度。但右邊第一項, 在 k 很小時, 消失得十分慢。這自然是粒子數守恆的結果。在 $k = 0$ 時, 這一項代表總粒子數的改變。一旦改了, 就不會因碰撞而消失, 由 (31), (43) 可見, 如果 $t \gg \tau$, 則 f_1 適合擴散公式

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 = D \nabla^2 f_1.\tag{44}$$

此地的 f_1 代表一羣能量相同的粒子。因為我們假定雜質不動, 粒子碰撞前後的能量不會變, 因此, 每個粒子的能量都是不變量。

以上的分析指出擴散和碰撞的關係。我們沒有考慮雜質的振動、晶體的振動或電子間的碰撞。這全是為了簡化計算。現在這分析步驟已大致說清楚。我們可以用它來看比較複雜的情形。

5. 碰撞和聲波, 黏性和熱傳導

現在用運動方程式 (3), (4) 來仔細分析碰撞和音波的關係, 這純是理想氣體的分析, 略去作用能, 只考慮碰撞。

現在把 f 寫成

$$f = f_0 + f_1 = [1 + \psi(\mathbf{p}, t)e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] f_0(\mathbf{p}).\tag{45}$$

f_0 見 (13)。假定 $\psi \ll 1$, 將 (45) 代入 (1), (4) 得

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial t} &= -(K_1 + K) \psi, \\ K_1 &\equiv i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v},\end{aligned}\tag{46}$$

$$K\psi \equiv \int d^3\mathbf{p}' d^3\mathbf{p}'' d^3\mathbf{p}''' f'_0 R(\psi + \psi' - \psi'' - \psi'''),\tag{47}$$

$$\begin{aligned}f'_0 &\equiv f_0(\mathbf{p}'), \\ \psi' &\equiv \psi(\mathbf{p}', t) \\ \psi'' &\equiv \psi(\mathbf{p}'', t), \quad \text{等}.\end{aligned}\tag{48}$$

現在用上節的技巧來解 (46)，集所有 $\mathbf{p}$ 之函數為空間。二向量 ψ, ϕ 之內乘積定為

$$\begin{aligned} (\phi, \psi) &\equiv \int d^3\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}) \phi(\mathbf{p}) \psi(\mathbf{p}) \\ &= (\psi, \phi). \end{aligned} \quad (49)$$

如能求得 $K_1 + K$ 的本徵值 γ_α 及本徵向量 ψ_α ，即

$$(K_1 + K) \psi_\alpha = \gamma_\alpha \psi_\alpha. \quad (50)$$

則 (46) 之解是

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}, \\ a_{\alpha}(t) &= a_{\alpha}(0) e^{-\gamma_{\alpha} t}. \end{aligned} \quad (51)$$

因此，須要求 ψ_α 及 γ_α 。 K_1 很簡單，但 K 很複雜， K 的本徵值大小可由 $(\psi, \mathbf{K}\psi)$ 估計：

$$(\psi, K\psi) = \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' d^3\mathbf{p}'' d^3\mathbf{p}''' f_0' R (\psi + \psi' - \psi'' - \psi''')^2. \quad (52)$$

這式子由 (47) 代 (49) 中之 ϕ 得來，注意能量和動量的守恒，(見 (4) R 內的 δ 函數)。由 (52) 可見， K 之本徵值沒有負的。(讀者試證 $(\psi, \mathbf{K}\phi) = (\phi, \mathbf{K}\psi)$)。 R 是碰撞率，故 K 的本徵值大致和 $1/\tau$ 相若， τ 是平均自由時間。

現在要考慮的是長波運動，即 k 很小。我們把 $\gamma_\alpha, \psi_\alpha$ 對 K_1 展開：

$$\begin{aligned} \gamma_\alpha &= \gamma_{0\alpha} + \gamma_{1\alpha} + \dots, \\ \psi_\alpha &= \psi_{0\alpha} + \psi_{1\alpha} + \dots, \\ K\psi_{0\alpha} &= \gamma_{0\alpha}\psi_{0\alpha}, \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{1\alpha} &= O(k), \\ \gamma_{2\alpha} &= O(k^2), \quad \text{等等}. \end{aligned} \quad (54)$$

如果每個 $\gamma_{0\alpha}$ 都和 $1/\tau$ 相若，則不會有長時間的振動了， K 的最大特點是：由於人口、能量、動量的守恒，(見 (4) 的 δ 函數)， K 有五個本徵向量，其本徵值為零：

$$\begin{aligned} \psi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{A_0}}, \\ \psi_{0i} &= \frac{p_i}{\sqrt{A_i}}, \quad i = 1, 2, 3, \\ \psi_{04} &= \frac{\epsilon - \bar{\epsilon}}{\sqrt{A_4}}. \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} K\psi_{0\alpha} &= 0, \\ (\psi_{0\alpha}, \psi_{0\beta}) &= \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (56)$$

以上 $\sqrt{A_\alpha}$, $\bar{\epsilon}$ 是常數, 使 (56) 成立:

$$\begin{aligned} A_0 &= n, \\ A_{1,2,3} &= n \langle p_i^2 \rangle = nmT, \\ A_4 &= n \langle (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 \rangle = \frac{3}{2} nT^2, \\ \bar{\epsilon} &\equiv \langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} T. \end{aligned} \quad (57)$$

平均值 $\langle \cdots \rangle$ 是對 f_0 的平均值, 這五個 $\gamma_{0\alpha} = 0$, $\alpha = 0, 1, \cdots, 4$, 是最低的本徵值了。現在要看 $\gamma_{1\alpha}$, $\alpha = 0, 1, \cdots, 4$ 。這 $\gamma_{1\alpha}$ 就是 5×5 方陣

$$K_{1\alpha\beta} \equiv (\psi_{0\alpha}, K_1 \psi_{0\beta}) \quad (58)$$

的本徵值。令 $\mathbf{k}$ 的方向為第 3 方向, 則

$$K_1 = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = \frac{ikp_3}{m}. \quad (59)$$

顯然 $K_{1\alpha\beta} = 0$, $\alpha, \beta = 1, 2$, 因為 p_1, p_2 和 p_3 是垂直的方向。所以此二方向的 γ_1 為零。其他三個 $\psi_{0\alpha}$, $\alpha = 0, 3, 4$, 造成一 3×3 方陣

$$\begin{aligned} K_1 &= ik \begin{pmatrix} 0 & u_0 & 0 \\ u_0 & 0 & u_4 \\ 0 & u_4 & 0 \end{pmatrix}, \\ u_0 &= \frac{1}{m} \left(\frac{A_3}{A_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2}, \\ u_4 &= \frac{2}{3} \left(\frac{A_4}{A_3} \right)^{1/2} = \left(\frac{2T}{3m} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (60)$$

K_1 之本徵值是

$$\begin{aligned} 0, \quad \pm ikc, \\ c \equiv \sqrt{u_0^2 + u_4^2} = \left(\frac{5T}{3m} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (61)$$

因此, 除了 $\gamma_{1\pm} = \pm ikc$ 之外, 其他三個 $\gamma_{1\alpha}$ 都是零, 下一次項 $\gamma_{2\alpha}$ 就比較麻煩了,

$$\gamma_{2\alpha} = \sum_{\beta > 4} \frac{K_{1\alpha\beta}^2}{-\gamma_{0\beta}}. \quad (62)$$

這計算需要知道 K 的其他本徵值及向量。因此必須用到 R 的細節。因為 $\gamma_{0\beta} \sim 1/\tau$, $k_1 \sim ikv$, 因此, 大致

$$\gamma_{2\alpha} \sim k^2 v^2 \tau \sim \frac{k^2 \tau T}{m}. \quad (63)$$

我們在此不企圖計算 (62)，且以 (63) 為粗略答案，總結如下

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\pm} &= \pm i c k + D_3 k^2, \\
 \gamma_{1,2} &= D_1 k^2, \\
 \gamma_4 &= D_4 k^2, \\
 \gamma_{\beta} &\sim 1/\tau, \quad \beta > 4, \\
 D_{1,3,4} &\sim v^2 \tau \sim \frac{\tau T}{m}.
 \end{aligned} \tag{64}$$

$\psi_{\pm}$ 造成週期性運動，是向 $\pm \mathbf{k}$ 方向傳播的音波

$$f_1 \propto e^{-\gamma_{\pm} t} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \pm i c k t - D_3 k^2 t},$$

則

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} f_1 = c^2 \nabla^2 f - D_3 \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 f_1. \tag{65}$$

$D_3 k^2$ 是消失率，因為 $D_3 \propto \tau$ ，故 τ 越大，消失得越快。如無碰撞，則 $\tau \rightarrow \infty$ ，則無音波。這就是說音波靠碰撞來傳播。這結果相當明顯，如無碰撞，則粒子走直線，不會有波動產生。 $\psi_{\pm}$ 是 ψ_{00} ， ψ_{03} ， ψ_{04} 的組和，因此是粒子密度振動，能量振動和動量 (沿 $\mathbf{k}$ 方向) 振動的組和。

$\psi_{1,2}$ 是粒子動量 (垂直於 $\mathbf{k}$) 的變化，是一種「切動」或「扭動」。 D_1 和黏性成正比。如

$$f_1 \propto \psi_{1,2} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \gamma_{1,2} t} \sim e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - D_1 k^2 t},$$

則

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 = D_1 \nabla^2 f_1. \tag{66}$$

ψ_4 是能量的變化，也帶一點粒子密度變化，如

$$f_1 \propto \psi_4 e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \gamma_4 t} \sim e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - D_4 k^2 t},$$

則

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 = D_4 \nabla^2 f_1, \tag{67}$$

這是熱擴散或傳導，以上 (65)—(67) 中寫下的微分方程式，都可以看作 (64) 的另一種表達方式。(64) 總結了理想氣體的音波，黏性和導熱性質。各係數原則上都可以用 (62) 計算。

以上分析指出，像 (65)—(67) 這類的方程式，其時間尺度必須比 τ 大很多，且空間尺度比平均自由距離 l 大很多：

$$\begin{aligned}
 k v &\ll \frac{1}{\tau}, \\
 \frac{1}{k} &\gg \tau v = l.
 \end{aligned} \tag{68}$$

更進一步的分析，請閱文獻[†]。

現在把這節的結果和上兩節的比較一下。這一節的分析，是把碰撞看成主要部分，在 (46)， K 看成大值， K_1 看成小量。雖然結果是以 $K = 0$ 的空間為主，但如沒有 K ，本節的展開就無法成立。這是一個以 $kv/(1/\tau) = kl$ 為小量的展開。在 2, 3 兩節沒有考慮碰撞，而考慮了由粒子密度改變引起的力。

這一節是講的理想氣體。但同樣的分析可用於不合羣的高密度氣體，結論也相似。但有一個很大的不同點，在低溫的不合羣氣體，空子和外層粒子的人口是和 T 成正比，不是常數。因此，在低溫時粒子間沒有什麼碰到的機會。即使碰到了還要受獨佔定律的限制。不是空的位子，粒子不許去。也就是說，兩個粒子相遇的機會是和 T 成正比，它們的能量約是 T 。如果要碰撞，撞後的總能量是 T ，各人的能量也必是 T ，不可以一個比 T 大很多一個比 T 小很多。因此比 T 小很多的地方不許去。所以撞後的形象也受限制。因此，

$$\frac{1}{\tau} \propto T^2 \quad (69)$$

因此，當 $T \rightarrow 0$ 時，就無法用碰撞來傳播音波。只有零點音波可以傳播了，它用不著碰撞。

6. H -定理

我們略提一下波次曼的 H 定理，這定理說，根據他的方程式 (3)，且 $(\partial f/\partial t)_c \neq 0$ ，則

$$H \equiv \int d^3p d^3r f \ln \left(\frac{1}{f} \right) \quad (70)$$

必隨時間增加。這定理的證明很簡單。其實在上一節已經證了八九分。在上節，我們指出算符 K 的本徵值全是正的。(見 (52))。這已經證明了 $f_1 \equiv f - f_0$ 會趨於零，即 f 會趨向 f_0 ，而 H 在 $f = f_0$ 時為極大值。(這也很容易證明)。雖然這證明只限於很小的 f_1 ，但已經把要點指出了。

讀者立即會指出 H 即是熵 (只差一常數)。我們在此提醒一句：如果碰撞頻繁， H 是熵，否則不是。

注意，即使沒有碰撞，也可能會漸趨向 f_0 。一個開始時不均勻的分佈因為粒子速度不同，會漸漸變成均勻。例如在 $t = 0$ 時，如

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, 0) = f_0(\mathbf{p}) (1 + ae^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}),$$

則

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{p}) (1 + ae^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-ikvt}). \quad (71)$$

在 t 很大時，最後一項對 $\mathbf{p}$ 的任何積分都趨向於零，因為它的改變週期趨向於 ∞ ，說 f 趨向於 f_0 並沒有錯。但我們不能說 $H(f)$ 趨向 $H(f_0)$ ，即熵並未增加。照我們的看

[†]可從 Forster(1975) 著手。

法，若要用 H 作熵，必須要有碰撞，使粒子的動量不斷地改變。如無碰撞， H 就不是熵，因為在動量空間里，即 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的 $3N$ 度空間里，軌跡只是一點，唯有碰撞，才能使軌跡分散開來，如無碰撞，每個 $\mathbf{p}_i$ 都是不變量， H 自然不是熵。注意，第 4 節講的那種碰撞，也不能使 H 成為熵，因為它不能改變粒子的能量。

當然，把 (71) 代入 (70) 再求 dH/dt ，我們會發現 $dH/dt = 0$ (如果沒有碰撞)。這是因為 (71) 的最後一項雖然快速改變，但仍能使 dH/dt 消失。

在第二十三章，我們講「重聚現象」時，會再討論碰撞和熵的問題。這現象大略指出粒子分散開了，熵不一定增加，在第二十四章，我們會仔細討論如何用運動軌跡來計算熵。這些都是十分重要的問題。

討論問題二十

1. 電離振動在每本離子氣體、固態物理的書中都會談到。

假定正電荷不動，電子作小幅振動。

(A) 試從流體力學公式導出

$$\begin{aligned}\frac{\partial n'}{\partial t} + n \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, \\ m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= -e \mathbf{E}, \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= -4\pi e n'.\end{aligned}\tag{72}$$

以上 n 是平均密度， n' 是電子密度的改變， $\mathbf{v}$ 是流速。討論 (72) 的可靠限度，注意碰撞的作用。

(B) 解 (72)，求振動頻率，得

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2}.\tag{73}$$

2. 上題只合用於 3 度空間。試將 (72) 修改，使能合用於平面的情形，並導出 (19)。再用第 2 節的方法，求 3 度空間的結果。
3. 如果在 (72) 的第 2 式加上一項 ∇p ，即壓力坡度，(A) 試證

$$\frac{\partial^2 n'}{\partial t^2} + \omega_p^2 n' - \frac{1}{m} \frac{\partial p}{\partial n} \nabla^2 n' = 0,\tag{74}$$

並解之。

(B) 將 (17) 用到 3 度空間情形，並對 k 展開，留下頭兩項。將所得結果和 (74) 的結果比較。

4. 試證離子氣體的介電係數為

$$\epsilon = \frac{1}{(1 - \omega_p^2/\omega^2)} \quad (75)$$

ϵ 的定義是: 如有一外加電荷分佈 $qe^{ikr-i\omega t}$ 。則物體中產生一電位分佈

$$\frac{4\pi q}{k^2 \epsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \quad (77)$$

以上假設 q 為小量。

5. 一高速帶電粒子在一金屬表面上空飛過，速度和表面平行，距離表面 x 。

試討論金屬內電子的反應。本題可以和上章第 3 題聯想，試證金屬表面可有頻率為 $\sqrt{2}\omega_p$ 的振動存在。(詳細討論見 Ruduick(1967))。

6. 讀者須仔細導出第 4. 5. 節的計算，以體會碰撞的意義，並和第 3 節作一比較。

試將第 5 節的計算推廣到低溫不合羣粒子的情形。

7. 證實 (61) 的 c^2 即是理想氣體的 $\frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_s$ ，即絕熱壓縮係數。

第二十一章 擴散方程式

長時間的改變，是短時間改變的累積。累積的結果，往往和短時間運動的一些細節大致無關。因此，我們常可以把這些細節簡化，以避免繁雜的計算，而有關長時間運動的結論並不受什麼影響。擴散方程及其各推廣式就是這種簡化了的分析工具。這些方程式是非常粗略的模型，效力相當有限。但如果我們只要求粗略的答案，這些方程式就非常有用。本章的重點不在它們的理論基礎，而在一些簡單的應用，多數的例子和暫穩態有關。屏障的翻越問題是暫穩態的分析重點。

這些方程式本身就是有趣的數學問題，數學家已有羣盡的分析，巧妙的解法。從物理的觀點看來，這些方程式到底多粗略？如何去改進？仍是未解決的問題。也就是說，我們仍無法從更基本的原理（牛頓定律，量子力學）來了解這些方程式。在特殊情形下，可以有略深入的了解，例如在上一章，我們用波次曼方程式引出擴散。但一般說來，羣體的運動的了解，仍在起頭的階段。此類方程式幾乎是僅有的方便可用者，知其可用，而不知其所以然。

1. 簡單的應用例子

在第十二章，我們已經從不規則運動方程式推出了擴散方程式。（見 (12.55) 至 (12.68)）。擴散方程式可以看成中央極限定理的結果。這一節談這方程式的一些簡單的性質及應用例子。第 4 節再復習它和不規則運動的關係。

擴散方程式可以寫成一人口守恒公式：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}, \\ \mathbf{J} &= r\mathbf{F}\rho - D\nabla\rho.\end{aligned}\tag{1}$$

ρ 是一羣粒子的人口密度分佈， $\mathbf{J}$ 為人口流量， $\mathbf{F}$ 為每粒子所受的外力， D 為擴散係數。流量有兩項，一是由擴散產生，和密度的坡度成正比但方向相反，另一項和外力成正比， r 為比例常數。 D 和 r 都看作已知的性質，或可以測定，或可以由其他理論計算。它們都是溫度的函數，是粒子所處的環境的特性。 r 的意義是一摩擦係數，如不管 D ，則

$$\mathbf{J} = r\mathbf{F}\rho.\tag{2}$$

即流量和 $\mathbf{F}$ 成正比， $r\mathbf{F}$ 是流速。如果粒子是半徑為 a 的小球而在一流體介質中，則

$$r = \frac{1}{6\pi a\eta}. \quad (3)$$

η 是流體的黏度。 r 和 D 之間有密切的關係。因為，在平衡時， $\mathbf{J} = 0$ 。令 $\mathbf{F} = -\nabla U$ ， U 為外力位能，則

$$\begin{aligned} -r(\nabla U)\rho - D\nabla\rho &= 0, \\ \rho &\propto e^{-(r/D)U}. \end{aligned} \quad (4)$$

在平衡時， ρ 應該和 $e^{-U/T}$ 成正比，因此

$$\frac{r}{D} = \frac{1}{T}. \quad (5)$$

這是個十分重要的結果，在第十二章已求出過，(見 (12.66))。也就是第三章的細節平衡條件。現在看些例子。

【例】某電子器材的效果可以用圖 1 的 $U(x)$ 表示。電子在 0 和 b 之間受力 $-F$ ，在 b 點受很大的向右的力：

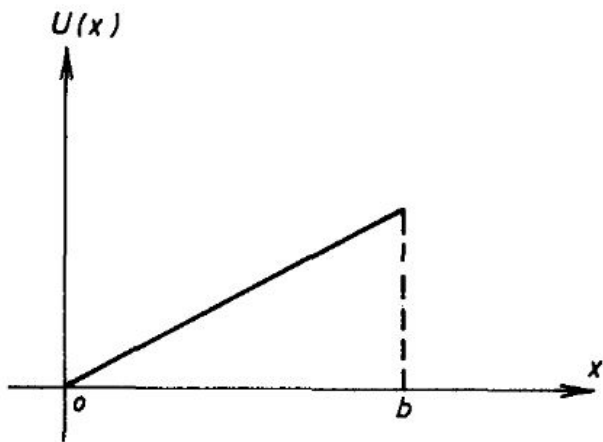


圖 1

$$\begin{aligned} U(x) &= xF, \quad 0 < x < b, \\ &= 0, \quad \text{其他 } x. \end{aligned} \quad (6)$$

這是一個簡單的「二極管」模型。電子向右流受力小，向左則受力大。

在平衡時，沒有電流。如果加一電場 E ，電流為何？

加了電場，則 $U(x)$ 成了

$$U'(x) \equiv U(x) - exE. \quad (7)$$

由 (1), (5) 得

$$\begin{aligned} J &= D \left(-\frac{\partial U'}{\partial x} \frac{\rho}{T} - \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \\ &= -De^{-U'/T} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho e^{U'/T} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

電流穩定後, J , ρ 不再改變。 J 不是 x 的函數。 ρ 在 $(0, b)$ 之外亦為常數。 因此, 由 (8) 積分得

$$\begin{aligned} J &= \rho D (1 - e^{-eEb/T}) \bigg/ \int_0^b dx e^{U'/T} \\ &\approx \frac{\rho DF}{T} e^{-bF/T} (e^{eEb/T} - 1). \end{aligned} \quad (9)$$

以上假定 $eE \ll F$, Eb 是跨過 $(0, b)$ 的電位差。 雖然 $E = 0$ 時無電流, 但在 $eEb \gg T$ 時, E 向右電子可以暢行, E 向左則電流很小。(見圖 2)

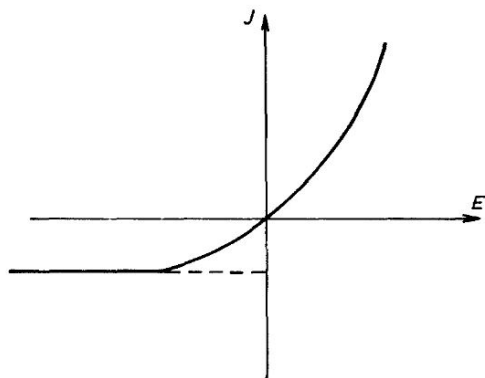


圖 2

【例】翻越屏障

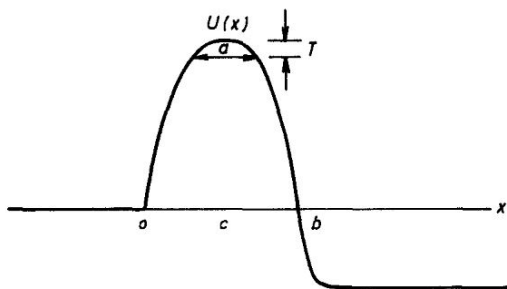


圖 3

$U(x)$ 如圖 3 所示, 起一「屏障」。假定在屏障左邊 $\rho \neq 0$, 而在屏障右邊 $\rho = 0$, 並假定屏障相當高, $U_c \equiv U(c) \gg T$ 。慢慢會有粒子翻過屏障, 掉到右邊去。這向右的流量是多少?

因為流量很小，左邊情況大致一定。故 $J, \rho(0)$ 均大約不變， $\rho(b) \approx 0$ 。用上例的步驟立即可得

$$J = \frac{\rho(0)D}{\int_0^b dx e^{U(x)/T}}. \quad (10)$$

將 $U(x)$ 在 $x = c$ 附近展開。

$$U(x) \approx U_c - \frac{1}{2}\alpha(x-c)^2, \quad (11)$$

代入 (10) 得

$$J \approx \rho(0)D \frac{e^{-U_c/T}}{\sqrt{2\pi T/\alpha}}. \quad (12)$$

屏障的高度 U_c 必是一決定性的因素。注意，(9) 式中的 $e^{-bF/T}$ 也來自同一原因。 $\sqrt{T/\alpha} \equiv a$ 是在 $U_c - T$ 處屏障的寬（見圖 3）。最難越過的是最高處，其他地方相形之下都算不了什麼。

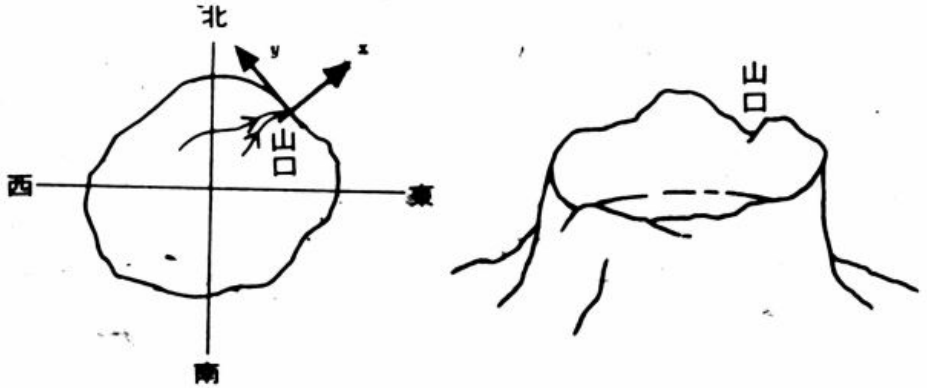


圖 4

【例】圖 4 示二度空間的屏障，一個區域四週被很高的 $U(r)$ 包圍。在東北方向有一略低之處，形成一山口，或「鞍點」。區內粒子密度為 ρ ，求流出區外的速率。

要走出去，必須翻過屏障。由上例的經驗可知，最重要的因素是出去的路上最高點。顯然由山口走出一條困難最少的路，因為走別的路須要翻過更高的山。把 x 軸穿過山口，則 (12) 可以用。粒子流出率約是

$$\begin{aligned} J &\approx \rho D \frac{\sqrt{\alpha\beta}}{(2\pi T)} e^{-U_c/T}, \\ \alpha &\equiv -(\partial^2 U / \partial x^2)_c, \\ \beta &\equiv (\partial^2 U / \partial y^2)_c. \end{aligned} \quad (13)$$

以上 c 是指山口處的值。 ρ 是區內密度。

2. 暫穩態

以上的例子是暫穩態的例子。在圖 3 左邊的粒子，或是在圖 4 區內的粒子，都是在暫穩態。如果屏障高，它們可以很久不跑掉。這個時間尺度大致是

$$\tau = \tau_0 e^{\Lambda/T} \quad (14)$$

$\Lambda = U_c$ 是必須翻越的屏障高度。(此地用符號 Λ 因為它像個屏障)。 τ_0 是一個和 Λ 沒有什麼關係的時間尺度。我們可以就把它看成在屏障低時的時間尺度。 Λ/T 是最重要的因素。 τ_0 相形之下就沒有太大作用了。

(14) 可以用來估計一般暫穩態的壽命。

【例】直立的蛋可以維持多久？

在端陽節，或任何一天，有耐心的人可以把蛋站起來。站立的蛋是在一暫穩態，現在來估計一下這暫穩態的屏障高度 Λ 。蛋之所以能直立，是因為它的重量把它壓在桌面上，造成一個很小的接觸面，從重心向下的垂直線穿過此接觸面。要把這推倒，重心必須先略為升高。令 a 為接觸面半徑， h 為重心高度。 θ 為蛋軸和垂直線的夾角， θ 很小時，重心之升高為

$$\begin{aligned} \Delta h &\approx a\theta + h(\cos\theta - 1) \\ &\approx a\theta - \frac{1}{2}h\theta^2. \end{aligned} \quad (15)$$

這式子假設接觸的是個堅硬的平面。 $a\theta$ 是接觸面中心的升高， $-\frac{1}{2}h\theta^2$ 是重心到接觸面中心的高度的改變。這假設並不太正確。正確的分析必須考慮到蛋殼的彈性，殼面的粗糙度，蛋白蛋黃的流動等。

由 (15) 得蛋的位能 (圖 5)，

$$U(\theta) \approx mg\Delta h. \quad (16)$$

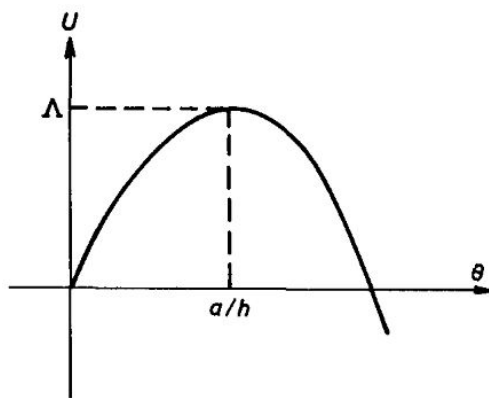


圖 5

它的極大值在 $\theta = a/h$ ，即

$$\Lambda = \frac{mga^2}{2h}。 \quad (17)$$

一個蛋約重 30 克，假定 $a \sim 0.03\text{cm}$ ， $h \sim 1.5\text{cm}$ ，則 $\Lambda \sim 10\text{erg}$ 。在室溫

$$\frac{\Lambda}{T} \sim 10^{15}。 \quad (18)$$

根據 (14)，不管 τ_0 多小， $e^{\Lambda/T}$ 使 τ 大得不成話。也就是說，單靠分子在平衡態的運動，不足以使蛋跌倒。在這種情形下， Λ 是一巨觀量，而 T 是一分子運動的能量。要把蛋推倒，某一分子的能量要有 10erg ，因此，要分析蛋的站立時間，必須考慮別的因素，例如它的腐化，室內的微風等，這是以上分析的結論。

一般說來，(14) 的用途是在 Λ/T 不是太大但又不太小的情形。如果 Λ/T 很大則表示更複雜的過程必須考慮。

3. 轉換成波動方程式

以上例子的重點在流量 J ，現在來細看 (1) 的時間微分一面。最方便的分析方法，是把 (1) 改寫成量子力學的波動方程式的樣子，再用我們量子力學的經驗來分析。(1) 式的 $\nabla \cdot \mathbf{J}$ 中，有 $\nabla \rho$ 項，而波動方程式無此一項。此一次微分不是一對稱的算符，頗不方便。現在想法子把它去掉，令

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \psi_0(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (19)$$

$$\psi_0^2(\mathbf{r}) \equiv e^{-U(\mathbf{r})/T} \quad (20)$$

代入 (1)，稍加整理，得

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -K\psi$$

$$K = -D[\nabla^2 + W(\mathbf{r})], \quad (21)$$

$$W(\mathbf{r}) \equiv -\frac{1}{\psi_0}\nabla^2\psi_0。$$

(21) 除了一些小節之外，和量子力學公式一樣。 K 一如全能算符。 K 之「基態」為 ψ_0 ，能量為零：

$$K\psi_0 = 0。 \quad (22)$$

量子力學的技巧，可以立刻採用。

【例】 $U(x) = \alpha^2 x^2$ ，解擴散方程式。

由 (20) 得

$$\psi_0(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2/T\right) \quad (23)$$

這當然就是簡諧運動的基態波函數。 K 的其他本徵函數自然就是簡諧運動的其他本徵函數。用不著多說，(1) 之解是

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= \psi_0(x)\psi(x, t), \\ \psi(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \psi_n(x) e^{-r_n t} + A_0 \psi_0(x), \\ r_n &= \frac{2nD\alpha^2}{T}, \\ \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{T}} H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2 / T},\end{aligned}\tag{24}$$

A_n 是常數，視 $t = 0$ 時的密度而定。

【例】解硬壁盒子內的擴散方程式

$$\begin{aligned}U(x) &= 0, \quad 0 < x < L \\ &= \infty, \quad \text{其他 } x\end{aligned}\tag{25}$$

此例的用義是提醒讀者邊界條件之重要，擴散方程式在硬壁處的條件是

$$J_{\perp} = 0,\tag{26}$$

$\perp$ 指和壁垂直的方向。這和 $\psi = 0$ 的條件大不相同，因此，此題之解是

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= \frac{N}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \psi_n(x) e^{-r_n t}, \\ \psi_n(x) &= \cos \frac{n\pi}{L} x, \quad r_n = D \frac{n^2}{L^2}.\end{aligned}\tag{27}$$

N 是總粒子數。

4. 擴散方程式的推導

以上講的 $\rho(\mathbf{r})$ 是粒子在 $\mathbf{r}$ 空間的分佈，其實 $\mathbf{r}$ 不必是位置，任何變數都可以。 $\rho(\mathbf{r})/N$ 是變數 $\mathbf{r}$ 的機率分佈。機率的定義是由 N 個粒子的資料統計而得，即樣品集為 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 。 N 也不必一定是粒子數。 N 可以是重複實驗的次數， $\mathbf{r}_i$ 是第 i 次實驗的結果。

我們複習一下第十二章的結果，現在考慮由不規則速度 $v(t)$ 產生的位移，並導出位移的分佈。

從時刻 t' 開始，在時間 Δt 內之位移是

$$\Delta x = \int_0^{\Delta t} dt'' v(t' + t'').\tag{28}$$

如果 v 的相干時間很短，比 Δt 短很多，則中央極限定理指出， Δx 的分佈 $p(\Delta x)$ 為態，且

$$\begin{aligned}\langle \Delta x \rangle &= \langle v \rangle \Delta t, \\ \sigma^2 &\equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle_c = \Delta t \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \langle v(t'' + t') v(t') \rangle_c\end{aligned}\quad (29)$$

$x(t)$ 的分佈可以由 $x(t')$ 的分佈得來，

$$\begin{aligned}x(t) &= x(t') + \Delta x, \\ t &\equiv t' + \Delta t \\ \rho(x, t) &= \int d(\Delta x) p(\Delta x) \rho(x', t'),\end{aligned}\quad (30)$$

$$p(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} (\Delta x - \langle v \rangle \Delta t)^2 \right\}.$$
 (31)

由直接微分，可以證實 $p(\Delta x)$ 適合以下方程式

$$\frac{\partial p}{\partial \Delta t} = \langle v \rangle \frac{\partial p}{\partial (\Delta x)} + \frac{\sigma^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p}{\partial (\Delta x)^2} \quad (32)$$

因為 $\Delta t = t - t'$ ， $\Delta x = x - x'$ ，所以，從 (30) 得

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \int dx' \frac{\partial p}{\partial (\Delta t)} \rho(x', t') \\ &= \int dx' \left[\langle v \rangle \frac{\partial p}{\partial (\Delta x)} + \frac{\sigma^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p}{\partial (\Delta x)^2} \right] \rho(x', t') \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \int dx' \langle v \rangle p(\Delta x) \rho(x', t') \\ &\quad + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int dx' \frac{\sigma^2}{2\Delta t} p(\Delta x) \rho(x', t').\end{aligned}\quad (33)$$

現在假定 Δt 不很大， x, x' 相近， $\sigma^2, \langle v \rangle$ 可視為不隨 x' 改變。如此，(32) 成為

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \langle v \rangle \rho + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\sigma^2}{\Delta t} \rho. \quad (34)$$

以上的步驟和第十二章 ((12.55) 至 (12.68)) 的大致相同。此地把 $\langle v \rangle \neq 0$ 的情形考慮進去，並允許 $\langle v \rangle, \sigma^2/(\Delta t)$ 為 x, t 的平緩函數。如果變數不止一個，以上的推導可以推廣，並不困難。令 $x_\alpha, \alpha = 1, 2, \dots$ 為變數，則

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} J_{\alpha}, \\ J_{\alpha} &= - \frac{\langle \Delta x_{\alpha} \rangle}{\Delta t} \rho - \frac{1}{2} \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \left(\frac{\langle \Delta x_{\alpha} \Delta x_{\beta} \rangle_c}{\Delta t} \rho \right).\end{aligned}\quad (35)$$

(34), (35) 和 (1) 的關係已是十分清楚。這些結果，全靠中央極限定理得來。如果這定理不合用，則它們就沒有什麼意義了。(35) 即是所謂「法克—普朗克」方程式。它也就是擴散方程式 (1)，寫得稍微仔細一點，並指出如何從不規則運動的細節來分析 D 和 $r\mathbf{F}$ 。

(35) 式中的 x_α 是有連續值的變數。如果是分立值的變數，則擴散方程式的面目需要改換一番。舉例說明如下。

令 $s_i = \pm 1$, $i = 1, 2, \dots, N$ ，易形變數 s_i ，為最簡單的變數， s_i 的改變必是突然的改變。令 ρ_+ , ρ_- 各為位子 +1 和 -1 的人口或機率，則

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_+}{dt} &= -r_{-+}\rho_+ + r_{+-}\rho_-, \\ \frac{d\rho_-}{dt} &= r_{-+}\rho_+ - r_{+-}\rho_-.\end{aligned}\quad (36)$$

dtr_{-+} 是在時間 dt 內 s_i 由 +1 變到 -1 的機率， dtr_{+-} 為由 -1 變成 +1 之機率。 r_{+-} , r_{-+} 是反應率，在平衡時， $\rho_\pm$ 不變，所以

$$\frac{r_{-+}}{r_{+-}} = \frac{\rho_-}{\rho_+}.\quad (37)$$

如果變數有許多值，則 (36) 的推廣是

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt} = -\sum_\beta (r_{\beta\alpha}\rho_\alpha - r_{\alpha\beta}\rho_\beta).\quad (38)$$

α , β 為變數各值的編號，即各位子的名字。

如果有外力使 α 位子的能量為 ϵ_α ，則平衡時

$$\rho_\alpha \propto e^{-\epsilon_\alpha/T}.\quad (39)$$

因此，各反應率 $r_{\alpha\beta}$ 須適合

$$\frac{r_{\alpha\beta}}{r_{\beta\alpha}} = e^{-(\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta)/T}.\quad (40)$$

這也就是第三章講的細節平衡條件。

(1), (35), (38) 這些方程式，都是分子運動的一些粗略模型。它們把運動的來源看成一不規則的「騷動」，或不定時的突變。這些騷動或突變必須適合某些條件，最重要的是獨立性，及細節平衡條件。此類模型雖然粗略，但是非常可貴。一則因為它們大致抓住了一些分子運動的特點，再則更細緻的分析往往過份複雜。

【例】消去高能位

令 s_i 有三值 +1, 0, -1。能量各為 (見圖 6) ϵ_+ , 0, $-\epsilon_-$ 。並令 $\epsilon_\pm \gg T$ 。 s_i 不能從 +1 直接變成 -1, $r_{+-} = r_{-+} = 0$ 。

我們先得定義各反應率，這些反應率必須適合細節平衡條件 (40)。我們用最簡單的模型： $r_{\alpha\beta} = 1$ ，如果 $\epsilon_\alpha < \epsilon_\beta$ ，而 $r_{\alpha\beta} = e^{-(\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta)/T}$ ，如果 $\epsilon_\alpha > \epsilon_\beta$ ，即能量減少的反應率為 1，增加者為 $e^{-\epsilon/T}$ ， ϵ 為反應所需的能量。如此則

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_\pm}{dt} &= -\lambda_\pm\rho_\pm + \rho_0, \\ \frac{d\rho_0}{dt} &= -2\rho_0 + \lambda_+\rho_+ + \lambda_-\rho_-, \\ \lambda_\pm &\equiv e^{-\epsilon_\pm/T}.\end{aligned}\quad (41)$$

0 是個高能位子， ± 1 為低能位子。在高能位的時間短而在低位者長。因此，我們可將 ρ_0 的方程式解了，假裝 $\rho_{\pm}$ 不變：

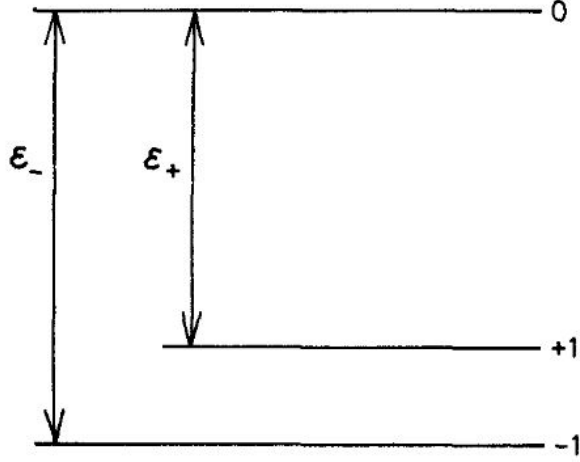


圖 6

$$\begin{aligned}\rho_0(t) &= \int_{-\infty}^t dt' e^{-2(t-t')} [\lambda_+ \rho_+(t') + \lambda_- \rho_-(t')] \\ &\approx \frac{1}{2} \lambda_+ \rho_+(t) + \frac{1}{2} \lambda_- \rho_-(t).\end{aligned}\quad (42)$$

代入 (36) 第一式得

$$\frac{d\rho_{\pm}}{dt} = -\frac{1}{2} \lambda_{\pm} \rho_{\pm} + \frac{1}{2} \lambda_{\mp} \rho_{\mp}.\quad (43)$$

這就和 (36) 一樣了。高能位子 0 已消去，也就是說，在討論慢動作時，+ 和 - 兩個位子的機率變化可由 (43) 決定，不必考慮 0。

一般說來，如果不止有三個位子，但仍有兩個特別低能的位子，且被高能位子隔開，則 (43) 也成立，只是 $\lambda_{\pm}$ 更複雜些。

注意， $\lambda_{\pm} = e^{-\epsilon_{\pm}/T}$ 正是和 (12) 一樣的由屏障引起的因子。凡是翻越屏障的反應，其反應率都有這種因子。

5. 二態小集團模型

凝滯物體，像玻璃、岩石，及第十八章提到的凝滯磁體之類，都有十分複雜的結構。不過，在某些特殊情況之下，這些複雜的羣體的低溫性質，可以用「二態集團模型」來解釋。這模型假設物體大致是凍結住的，只有一小部分，分散在物體各部的特別分子或自轉，比較容易活動。每個活動單元是一小集團，由幾個分子或自轉結成。每一集團的最低能的兩個形態，在低溫時最重要。這二態模型只考慮這兩態。假定兩態之間有屏障，如此形態改變甚慢。

每個小集團的特性是由此二態之能差 ϵ 及二態間之屏障高度 Λ 決定。圖 7 的垂直方向是能量，水平方向指小集團的形象空間。從 + 態到 - 態必須翻過高度為 Λ 的屏障。

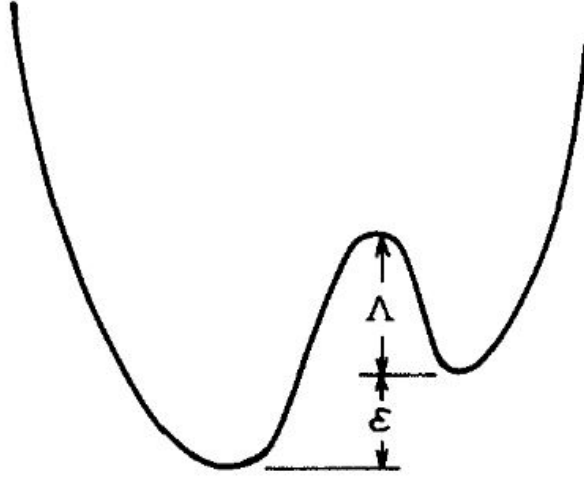


圖 7

小集團很多，各有不同的 Λ , ϵ 。假定集團數目夠大，我們可以統計 Λ , ϵ 的分佈，並用 (38) 之類的方程式討論二態之機率 $\rho_{\pm}$ 。假定

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_+}{dt} &= -\frac{1}{\tau}\rho_+ + \frac{1}{\tau}e^{-\epsilon/T}\rho_-, \\ \frac{d\rho_-}{dt} &= \frac{1}{\tau}\rho_+ - \frac{1}{\tau}e^{-\epsilon/T}\rho_-;\end{aligned}\quad (44)$$

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\tau_0}e^{-\Lambda/T}.\quad (45)$$

$1/\tau_0$ 是一常數，約是高溫時的反應率。從這方程式之解和 ϵ , Λ 的分佈，可以推測各種性質。

讀者可能有點不耐煩了。左一個假設右一個假定，到底這些集團是什麼？ Λ 和 ϵ 又是怎麼分佈？現在用個簡單模型來大致澄清一下。

令 H 為一易形磁體模型的能量

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}s_i s_j, \quad (46)$$

$s_i = \pm 1$, $i = 1, 2, \dots, N$ 。作用能 J_{ij} 或正或負，或大或小，各不相同，但不因時而異。各 J_{ij} 之值成一分佈，令分佈為常態，且限於相鄰的單元，即各 s_i 佔在一棋盤格子上，不相鄰的單元無交互作用。 s_i 的運動是遵照以下規則：如果 s_i 變號會使總能增加，則反應率是 $e^{-\Delta E/T}$ ， ΔE 是增加能量。如變號會使能量減少，則反應率為 1。這也就是上節例子中用的規則，也是下一章要仔細討論的。

這模型已被仔細分析過*。低溫性質大致可用小集團模型解釋。在低溫，各個 s_i 大多凍結，成了一個「不規則磁體」，或「混凝磁體」， s_i 有的凍在 $+1$ ，有的凍在 -1 ，要改變 s_i ，需要能量 $2|h_i|$ ， h_i 是鄰居在 s_i 處產生的磁場。

$$h_i = \sum_j J_{ij} s_j. \quad (47)$$

在低溫時， h_i 小的單元會動。 h_i 大就凍住了。有的 h_i 雖不小，但 s_i 和一相鄰的單元者都翻個身時，能量增加不多，甚至減少。如果 s_1, s_2 都變，則能量增加為

$$\epsilon = 2|h_1| + 2|h_2| - 4|J_{12}|. \quad (48)$$

這可由 (47) 得來。兩個都變，則 J_{12} 不生作用。如果 J_{12} 很強，則 h_1, h_2 雖大，但 ϵ 可以很小，甚至成了負的。不過，單元的運動是一個一個變，不可以兩個一同變。因此，能量必先增加 $2|h_1|$ 或 $2|h_2|$ ，再下降，一如圖 7。令 $|h_1| < |h_2|$ ， $\epsilon > 0$ ，則先翻 s_1 再翻 s_2 的屏障較低：

$$\Lambda = 2|h_1| - \epsilon. \quad (49)$$

ϵ 由 (48) 定義。這是一個「二元集團」。二元集團和多元集團的分析也差不多。 Λ, ϵ 的分佈則要靠直接統計。

這個例子大致說明小集團的由來，給讀者一點「實在感」。現在回到 (44)，看看這集團模型的結論。

(44) 的解非常的簡單。令 $\rho_+ + \rho_- = 1$ ，則

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_+}{dt} &= -\frac{1}{\tau}\rho_+ (1 + e^{-\epsilon/T}) + \frac{1}{\tau}e^{-\epsilon/T}, \\ \rho_+(t) &= f + e^{-rt}(\rho_+(0) - f), \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} f &\equiv \frac{1}{(e^{\epsilon/T} + 1)} \\ r &\equiv \frac{1}{\tau_0}e^{-\Lambda/T} (1 + e^{-\epsilon/T}). \end{aligned} \quad (51)$$

$\rho_+(0)$ 為 $t = 0$ 時的 $+$ 位子被佔的機率，其值要看這物體是如何做成的。現在估計一下能量的變化，以說明這解的應用。

總能量是

$$\begin{aligned} E(t) &= \int d\epsilon d\Lambda N(\epsilon, \Lambda) \rho'_+(0) \epsilon e^{-rt} + \text{常數}, \\ \rho'_+(0) &\equiv \rho_+(0) - f \end{aligned} \quad (52)$$

$N(\epsilon, \Lambda)$ 是各集團的 ϵ, Λ 分佈。 r 由 (51) 定義， rt 可寫成

$$\begin{aligned} rt &= e^{-\frac{1}{T}(\Lambda - x)}, \\ x &\equiv T \ln \left(\frac{t}{\tau'} \right), \\ \tau' &\equiv \frac{\tau_0}{(1 + e^{-\epsilon/T})} \approx \tau_0. \end{aligned} \quad (53)$$

*詳細分析見 Dasgupta, Ma, and Hu(1979)。

τ' 和 τ_0 差不多，只要 $\epsilon > 0$ 。顯然 Λ 積分的結果是 x 的函數， τ' 只是以 $\ln \tau'$ 出現於 x ，因此把 τ' 看成 τ_0 亦可。如果 $\epsilon < 0$ ，且 $|\epsilon|/T$ 很大，則 r 就不小了， e^{-rt} 可以略去。我們現在把 $\epsilon < 0$ 情形略去，由 (52) 得

$$\begin{aligned} E(t) &= \int_0^\infty d\Lambda g(\Lambda) e^{-rt} + \text{常數}, \\ g(\Lambda) &= \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon, \Lambda) \rho'_+(0) \epsilon. \end{aligned} \quad (54)$$

e^{-rt} 這函數，(見圖 8)，在 $\Lambda \gg x$ 時約為 1，在 $\Lambda \ll x$ 約為零，即

$$\begin{aligned} e^{-rt} = \exp\left(-e^{-\frac{1}{T}(\Lambda-x)}\right) &\longrightarrow 1, & \frac{(\Lambda-x)}{T} > 0, \\ &\longrightarrow 0, & \frac{(\Lambda-x)}{T} < 0. \end{aligned} \quad (55)$$

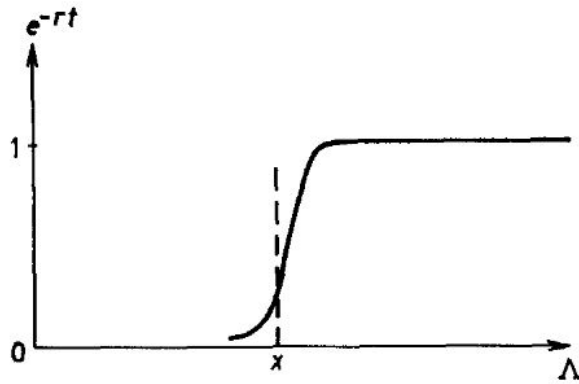


圖 8

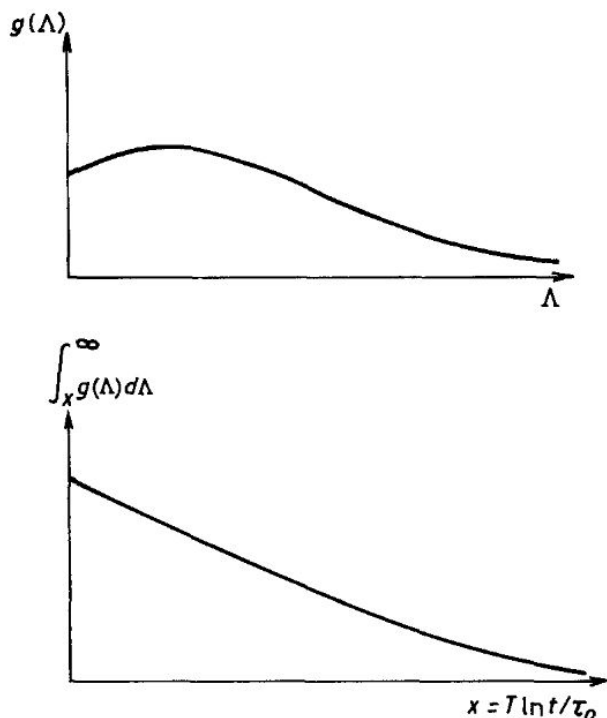


圖 9

從 0 到 1，轉變區寬約為 T 。如 T 很小，即 $g(\Lambda)$ ，在 Λ 變到 $\Lambda + T$ 時，改變不多，則

$$e^{-rt} \approx \theta(\Lambda - x) \quad (56)$$

也就是說，一個小集團的 Λ 如大於 $x = T \ln t / \tau_0$ ，則小集團來不及改變，凍住了。如 $\Lambda < x$ ，則它有足夠時間改變，解凍了。注意，時間是以 $\ln t$ 出現。將 (56) 代入 (54) 得

$$E(t) \approx \int_x^\infty d\Lambda g(\Lambda) + \text{常數}。 \quad (57)$$

只要 $g(\Lambda)$ 不是太怪異的函數， $E(t)$ 就會是一個 x 的平緩，下降的函數（見圖 9）。也就是說， E 隨 $T \ln t$ 逐漸下降，這是非常慢的改變。不只是能量，其他性質亦然。如磁矩，一旦由磁場造成，則不因磁場之消失而消失。而慢慢地以 $T \ln t / \tau_0$ 方式減弱。這種現象，對研究古岩石磁性的人，一向是非常熟悉的。近來混凝磁體的研究，亦得力於此類分析。

這小集團模型是極其粗略的。做了不少的假設。集團的重疊，交互作用都未考慮。集團如果很大，則只看兩態是不夠的。但以上的結論，即對數式的 $T \ln t / \tau_0$ 改變，是相當簡單的結果，對模型的很多細節不是很敏感。說穿了，這結果就是， $r = \frac{1}{\tau_0} e^{-\Lambda/T}$ 的化身。只要有屏障高度 Λ 的分佈，就會有對數式的改變出現。至於二態、三態之別，甚至有沒有小集團，大概都無關緊要。這集團模型，只大致告訴我們 Λ 的分佈的來源的一種。

類似的量子力學模型，早在玻璃的理論中出現。請自參閱文獻[†]。

討論問題二十一

1. 設想有一面鏡子，直徑遠小於分子的平均自由徑，用一根細絲懸於溫度 T ，壓力為 p 的稀薄氣體中。試證鏡子感受到的力矩為 $-\zeta\omega$ ，且

$$\zeta = \frac{2m\bar{v}pI}{\sigma T}$$

$\bar{v} = \sqrt{8T/\pi m}$ ， I 為轉動慣量， σ 為鏡子的單位面積質量， m 為氣體分子的質量， ω 為旋轉角速度。

2. 有一表面光滑的球在溫度為 T 的稀薄氣體內作等速度運動。球的半徑大於氣體分子的半徑，但小於氣體分子的平均自由徑。假設球與氣體分子之間為彈性碰撞，求球所受到的阻力。

3. 試證在球面上的擴散方程式為

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2}. \quad (58)$$

$\rho(\theta, \phi)$ 為在球面上的分佈函數。 (θ, ϕ) 為普通極坐標。讀者必須注意，(58) 的右手邊不能寫成

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2}$$

擴散的來源是不規則的動力。在 (58)，我們假定此力的方向分佈均勻，且在球面上到處一樣。

4. 試由 (35) 導出 (58)。
5. 一圓管，長 L ，截面積 A ，以角速度 ω 繞一端轉，轉軸與管垂直。管內有稀溶液，有 N 溶質分子。溫度為 T ，轉軸處的壓力為 p 。假定每溶質分子的容積為 v ，質量為 m ，溶劑為水。
 - (A) 求溶質密度分佈 $n(r)$ ， r 為分子至軸的距離。特別留意 m/v 值的影響。
 - (B) 求熵及其他熱力性質。
 - (C) 如果在時刻 $t = 0$ 時，所有的溶質都集中在轉軸的一端，分析密度分佈 $n(\mathbf{r}, t)$ 在以後的改變情形，估計趨向平衡分佈所需的時間。
6. 某些大分子可看作小棍子，長 l ，半徑為 a ， $l \gg a$ ，這些分子溶在某溶劑中。溶劑黏性係數為 η 。

在時刻 $t = 0$ 時，這些棍子都指向同一方向。求此後的方向分佈。（提示：利用 (58)）。

[†] 見 Anderson, Halperin and Varma(1972)。

7. 某岩石中有許多小磁矩 m_i , $i = 1, 2, 3, \dots \dots N$, $m_i^2 = m^2 = \text{常數}$, 能量為

$$H = - \sum_i (h_i \cos \theta_i + A_i \cos^2 \theta_i) . \quad (59)$$

各個 A_i , h_i 都不一樣, 其分佈為

$$\begin{aligned} p(h_i) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2}} e^{-h_i^2/2b^2}, \\ p(A_i) &= \frac{\theta(A_i)}{a} e^{-A_i/a}. \end{aligned} \quad (60)$$

假定 $a \gg b$ 。 A_i , h_i 形容各磁矩所接觸的環境。 θ_i 為 m_i 和某一定方向的夾角。 各磁矩不斷地被其環境中的騷動影響, 作不規則運動。

假定在時刻 $t = 0$ 時所有的 $\theta_i = 0$ 。 試求此段總磁矩的變化。 假定 $T \ll a$ 。

讀者應先認清這模型中各量的意義, 將模型簡化。 這是一個暫穩態的模型。 A_i 項使 m_i 大致偏向兩個方向, 即 $\theta_i = 0$ 或 π 。

第二十二章 數值演象

電子計算機的問世，對統計力學有極其深遠的影響，不但使較複雜的計算問題得以解決，而且在基本觀念上也有重大的貢獻。本章略述兩種計算方法，一是「分子運動數值解」，即解運動方程式，把所有分子的位置、速度統統算出來。二是「隨機數演象」，這是把運動方程式用隨機數列取代，專用來求平衡性質，亦稱「夢得卡樂」法。本章主要講第二種。

分子運動解的計算，是不折不扣的「數值實驗」，把運動軌跡算出來，再作各種觀測。隨機演象也演出軌跡來，只是用一個隨機的運動模型，而不用牛頓定律。它也可以算是一種數值實驗。這些數值實驗有什麼好處呢？第一，這些計算，不用近似。一旦模型定了，計算就定了，一切結果，你可以看成該模型的「實驗結果」。(當然，實驗步驟必須正確，觀測時間的長短，模型的大小等都必須考慮。)這比我們用紙用筆的理論分析要強，用不著再一個假設，再一個近似，東丟一項，西切半個積分。因此，計算的結果可以和真正實驗比較，以決定模型的正確性，並可以和理論分析比較，以決定各近似、假設的正確性。第二，這些計算，算出了每個分子在每個時刻的一切運動細節。這些資料，在真正的實驗中是無法測得的。當然，數值實驗比較容易控制，用不著擔心樣品的純化，低溫系統漏熱等問題。

由於這些好處，數值實驗已成為十分普遍的工具。此類計算既是「實驗」，則非自己動手不能領略其要義。各種程式的設計，全屬經驗，少見於書刊，也難解釋。本章所談，僅是一些原則上的問題，為讀者略作心理準備而已。

這些計算，除了是很有用的工具之外，更能加深我們對統計力學的認識，使基本觀念更清楚，這一方面的討論，將佔去本章許多篇幅。

1. 分子運動數值解

這個方法的原理十分簡單，把分子運動方程式(牛頓定律)交給計算機去解就是了。

在計算機發明之前，要解三個分子以上的運動方程式，是不可思議的事，更別談什麼羣體運動。因此，統計力學的學者有根本放棄分子運動者，即不承認運動軌跡的物理意義，因為不可能解得出來。這種想法使統計力學走向抽象化，純數學化的路。直到今天，傳統的統計力學仍以抽象的機率來作平衡態的定義，而不愿涉及軌跡的討論。

計算機問世之後，對分子運動有興趣的人立刻用它來解運動方程式，看看平衡現象

是否出現。大師費米及門人烏蘭解了一些振動方程式，發現平衡不了，因而引起了注目。逐漸地，更多人用更進步的機器來解運動方程式，來對平衡作根本的了解。費米、烏蘭的困難是振動單元太少，多放幾個，平衡現象就不難出現。在今天，用計算機解羣體運動方程式已是統計力學的一部門。每個計算考慮以千計的粒子，作百萬次的碰撞。

這種計算是一種實驗，由計算機把一羣體在某時間內的軌跡算出來。每分子在每一時刻的位置、速度都算出來了。任何有關此羣體在這一段時間內的資料都可以從這軌跡整理出來，各平衡性質可以由這時間內的各平均值得來。溫度可以由每粒子的平均動能得來，這種「數值實驗」比真正的實驗要容易控制，而且可以作任何觀測，大尺度，小尺度，平衡不平衡，都可以。

當然，這種計算和真的實驗仍有很大的區別：

(甲) 幾千個粒子的羣體，比巨觀物體小得太多。百萬碰撞的時間比巨觀時間短得多。

(乙) 無法考慮量子力學，解羣體的量子波動方程式仍非今天的計算機所能辦到。

這兩個弱點看來是難以克服的。但由於物體各部的獨立性，(甲)並不很嚴重，對平衡性質的分析而言，只要考慮比相干長度 ξ 大很多的模型，觀測時間比相干時間 τ 長很多就行。如果 ξ 夠小，則用不著考慮很多粒子， τ 夠短則不必有很長的時間。 ξ ， τ 的長短要看情形。照現有的計算成績看來，一千個粒子的模型在一般情形下足夠，時間也足夠。在特殊情形下，如臨界點附近， ξ ， τ 都很大，就需要更大的模型，往往超出今天計算機的能力。弱點(乙)比較嚴重，許多重要的問題都不能脫離量子力學。例如金屬電子，超流體等。這使計算的應用範圍大受限制，雖然，這計算仍有很大的應用範圍，很多現象，如熔解、結晶，及一些重原子、分子的羣體性質，大多和量子力學無關。

從基本觀念的角度看來，此類計算的成功有深遠的意義。它確定了力學方程式，即牛頓定律的地位，也就是說，一切熱力現象，一切統計力學的觀念，歸根結底都得以力學為本。平衡是一種特別的運動狀況，必須遵守力學的定律。運動的軌跡代表一切有關運動的資料，任何觀念，任何量，都必須能用這資料表示，從這些資料計算。有些熱力學觀念，沒有明顯的力學意義。這些是和熵有關的量。軌跡和熵的關係，是一個十分重要的題目。在第二十五章，我們將作詳細討論，並指出一個由軌跡直接定熵的方法。

解運動方程式是一個複雜的計算，有許多題目並不要求運動的真實性。因此，我們可以用比較簡化的運動模型代替牛頓定律。隨機演象就是一個簡化的運動模型。

2. 隨機數列

隨機演象是用隨機數列決定運動，不用牛頓定律，隨機數列的作用就是產生不規則的動力。

在第十，至十二章，我們曾談到隨機數列，這是一連串的數目字，適合一些條件(見第十一章第3節)。現在的計算機，多附有產生隨機數列的程式，最普通的是平均分佈在0和1之間的隨機數列，以後提到隨機數列，就是指這種，除非另外指明。

製造隨機數列的程式，就是一個快速的骰子，此類程式，是經驗的結果。目前並沒有理論說如何的程式會算出較合標準的數列。注意，程式是個完全硬性規定的步驟，一如牛頓定律。造出來的數列為什麼會不規則？這問題和我們的基本問題很像：為什麼牛頓定律會造出不規則的分子運動？答案都不知道。

隨機數列可以說是機率的定義工具。如果沒有這種快速產生的數列，則機率這觀念就無法成為有用的計算工具。今天的很多科學研究都依賴隨機數列，這豈是三、四十年前所能預料？

有了隨機數程式，我們可以放心去「任取一數」，或「任取三者之一」等，作「任意」的選擇。例如，要在 1, 2, 3 中任取一數，怎麼取？我們叫計算機程式算一隨機數 x 。如果 x 小於 $1/3$ 則取 1，在 $1/3, 2/3$ 之間，則取 2，大於 $2/3$ 則取 3。（我們已假定 x 之機率分佈是在 0, 1 之間的均勻分佈）。如要以機率 p_1 取 1, p_2 取 2, p_3 取 3, 如何取？答案是， $x < p_1$ ，則取 1, $p_1 < x < p_1 + p_2$ ，則取 2, $p_1 + p_2 < x$ ，則取 3。

注意：這種「任取」如只行一兩次，則是毫無意義的，必須要重覆很多次，機率才有意義。

3. 隨機數演象法

我們把隨機演象的計算法則，看作一不規則運動模型。計算的步驟，視模型而定。現在用易形模型為例，來說明其原理。

令總能量為

$$H(s) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j. \quad (1)$$

$s_i = \pm 1, i = 1, 2, \dots, N$ 。演象步驟如下：

- ① 先任取一組 s_i 的值。
- ② 任取一 s_i 。計算 h_i ，及 ΔE

$$h_i \equiv \sum_j J_{ij} s_j, \quad (2)$$

$$\Delta E \equiv 2s_i h_i$$

③ 如果 $\Delta E \leq 0$ ，則把 s_i 改成 $-s_i$ ，如果 $\Delta E > 0$ ，則以 $e^{-\Delta E/T}$ 的機率將 s_i 改成 $-s_i$ ，（即取隨機數 x ，如 $x < e^{-\Delta E/T}$ ，則改 s_i ，否則不改）。

- ④ 再做 ②

這演象步驟可謂簡單。① 是決定起始形象，任何形象都可以，② 是挑一個單元來翻。

③ 是要決定到底翻不翻。 ΔE 是 s_i 翻後的能量改變， h_i 是鄰居在 s_i 處造成的「磁場」。如果能量減少，則改 s_i 成 $-s_i$ ，如能量增加，則改成 $-s_i$ 的機率是 $e^{-\Delta E/T}$ 。這個法則適合細節平衡的要求，即 $s_i \rightarrow -s_i$ 的機率和（同一 h_i 下的） $-s_i \rightarrow s_i$ 的機率之比是 $e^{2s_i h_i/T}$ ，所以

$$\frac{P(s_i|h_i)}{P(-s_i|h_i)} = e^{2s_i h_i/T}. \quad (3)$$

$P(s_i|h_i)$ 是在 h_i 一定的條件機率。每做一次 ② 和 ③，時間就增加 1 單位。做了許多次後，(3) 中的機率就有足夠的樣品來定義了，一次又一次地重覆，就演出了一連串的形象，即一條軌跡。

令 $s(t) \equiv [(s_1(t), s_2(t), \dots, s_N(t))]$ 為在時刻 t 之形象，則任何量 $\hat{A}(s)$ 的平均值可以求得

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \sum_{t=t_0}^{t_0+\mathcal{T}} A(s(t)). \quad (4)$$

$\mathcal{T}$ 是一相當大的數目， t_0 之前的形象不用。原因是，開始的一些形象，可能和「典型的」平衡態下看到的相差太遠。 $t=0$ 的形象是亂取的，因此需要等一段時間，以「達到平衡」。這些問題就在下節再談。現在先看看另一個運動模型。

令 s_i 在時間 dt 內改變之機率為 $dt W_i$,

$$W_i = \frac{e^{-s_i h_i / T}}{\cosh(h_i / T)} \quad (5)$$

這也是一個運動模型。注意：

$$\frac{W_i(s_i)}{W_i(-s_i)} = e^{-2s_i h_i / T}, \quad (6)$$

即這模型也適合細節平衡的要求。用這模型演象，也很簡單。令

$$\Omega \equiv \sum_i W_i. \quad (7)$$

從時刻 t 算起，過了時間 t' 後，毫無動靜的機率是 $e^{-\Omega t'}$ 。因此在 t' 內不變而在其後 dt' 內 s' 改變的機率是

$$e^{-\Omega t'} W_i dt', \quad (8)$$

依照 (5), (7), (8) 演象步驟是

① 從時刻 t 的形象，計算 W_i 和 Ω 。

② 取兩個隨機數， x, y 。令

$$t' = \frac{-\ln x}{\Omega}, \quad (9)$$

並令新時刻為 $t + t'$ 。

③ 把 $(0, 1)$ 這段區間分成 N 段，每段長 W_i / Ω , $i = 1, 2, \dots, N$ 。如果 y 落在第 j 段，則將 s_j 改成 $-s_j$ 。現在回到 ①。

這個演象步驟比上一個複雜一些，上個步驟每一步任取一單元，再決定翻不翻它，這個步驟每次決定靜止的時間，再決定翻那一個單元。平均值的計算亦稍有不同：

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(s) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{T}} \sum_{k=k_0}^{k_0+n} t'_k A(s(t_k)), \\ \mathcal{T} &= \sum_{k=k_0}^{k_0+n} t'_k. \end{aligned} \quad (10)$$

t'_k 是第 k 次改變前的靜止時間長度, $s(t_k)$ 如在這時間內的形象。在時間 $\mathcal{T}$ 內, 共有 n 次改變。

4. 該注意的觀念問題

上節的演象步驟, 有十分明顯的含義。各單元按不規則的, 各處不相干的原動力震撼著。各單元因此而運動。但也受到其他單元的影響。因此各單元可能不是互相獨立的。影響限於鄰近的單元, 即交互作用非零者。因此, 遠方的單元大概是不相干的。因此, 這步驟是十分合理的運動模型。

這步驟並不提到基本假設, 唯一和熱力學扯上關係的地方是在改變機率中的 $e^{-\Delta E/T}$ 因子。溫度是這樣跑進來的。在第三章, 細節平衡的討論限於理想氣體。在此各單元有交互作用, 因此情形比較複雜, 需要多討論一下。

在此 s_i 的改變是在一定的 h_i 之下, 也就是說 s_i 的環境決定 s_i 的改變率。細節平衡條件是在同一環境下, $s_i \longleftrightarrow -s_i$ 的正反方向的機率相等。由此得 (3)。(3) 可以稍加推廣, 只要 s_j 的鄰居 s_i (即 J_{ij} 非零者) 一定, h_i 就定了, 所以

$$\frac{P(s_i, s'_i, s''_i, \dots)}{P(-s_i, s'_i, s''_i, \dots)} = e^{2s_i h_i / T}. \quad (11)$$

$s'_i, s''_i, \dots$ 包括所有和 s_i 有交互作用者, 也可以包括更多單元, 由 (11) 可得 (3)。 $P(s_i, s'_i, \dots)$ 是聯立機率。

如果 $s_i, s'_i, s''_i, \dots$ 包括了所有的單元, 則 (11) 的結論十分明顯, 即

$$P(s_1, s_2, \dots, s_N) \propto e^{-H(s)/T}. \quad (12)$$

這樣的說法時常被看成平衡的證明。不過, 這說法是有漏洞的。我們曾一再強調, 機率的定義, 需要有足夠的樣品作為統計資料的來源。此地的樣品, 就是軌跡中的形象, 即演出之形象。以上的諸機率, 必須由這些形象來定義。如果 N 不是個小數目, 則 $P(s_1 \cdots s_N)$ 的定義需要許多形象, 即 $\sim 2^N$ 個。如果 $N = 100$, 即使軌跡中有一千萬個形象, 仍距 2^{100} 甚遠。(12) 只是一個數學結論, 即對無限長軌跡的結論。不過這個「無限長」是沒有物理意義的。(11) 只合用於較少數的單元, 如 $P(s_1, s_2, \dots, s_{10})$ 之類, 注意 $(s_1, \dots, s_N)$ 代表形象空間中的一點, 而 $(s_1, \dots, s_{10})$ 代表此空間的一區域。而這區域是由 $s_1 \cdots s_{10}$ 之值劃定, 域中共有 2^{N-10} 個點, 這是一個很大的區域。 (s_1, s_2, s_3) 代表一個有 2^{N-3} 個點的區域。這種大區域的機率是有物理意義的, 因為軌跡在其中花的時間可以夠長, 夠用來計算機率。這些在第十章末尾曾討論過。讀者可複習一下。基本假設分析下的平衡, 並不涉及 (12) 這單形象機率的觀念, 只涉及大區域的容積。而平衡性質是由大區域決定的。在討論基本假設及機率的諸章中, 我們已說了很多。在做數值演象計算時, 這些抽象的討論結果, 就變得很明顯。讀者最好能有機會做一點此類計算。

讀者大概會問：可不可以用演象來計算熱位能？配分函數也可以寫成一平均值：

$$\begin{aligned} e^{-F/T} &= Z = \sum_s e^{-H/T}, \\ \langle e^{H/T} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_s e^{-H/T} e^{H/T} = \frac{2^N}{Z}, \\ Z &= 2^N / \langle e^{H/T} \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

把 $e^{H/T}$ 的時間平均值算出，則 Z 和 F 就有了。不過這辦不到，除非 N 很小。 H 是 N 級大數。 $e^{H/T}$ 是特大數，其改變也是特大，除非用無限長的時間，(13) 是沒有用的。這「無限長」的時間是指比 e^N 級特大數更長的時間，如果要算 $F = E - TS$ ，只有直接求 $E = \langle H \rangle$ 和熵 S ，從軌跡求熵是第二十五章的主題。

在第六章我們提過，在活動範圍中幾乎所有的形象都有相同的巨觀性質，如 $A(s)$ 為一巨觀變數，則在活動範圍中絕大多數的 s 的 $A(s)$ 值都一樣：

$$A(s) = \langle A(s) \rangle \left(1 + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \right). \quad (14)$$

因此，看來只要任取一形象 s 就知道 $\langle A \rangle$ 了，何必演什麼象？

事實上，要在活動範圍中任取一點頗不容易。活動範圍是很大，容積是

$$\Gamma = e^S. \quad (15)$$

如果 $S \sim 0.5 \ln_2 N$ ，則 $\Gamma \sim 2^{0.5N}$ ，但這 Γ 比整個形象空間又小得太多。

$$\frac{\Gamma}{2^N} \sim 2^{-0.5N}. \quad (16)$$

如果 $N = 100$ ，則這比值已小得不成話。因此如果在形象空間中任取一點，想要碰到活動範圍中，是毫無希望的。(因此，用 (12) 作機率，再用普通的隨機積分法來計算平均值，也是行不通的)。要進活動範圍，只有讓這物體的運動，逐漸把形象帶進去。

在第 1 節提過，計算中的 N ，或 100，或 1000 仍不是 10^{20} ，我們要從這種不太大的 N 來推測熱力性質，豈非妄想？情形不這麼糟。巨觀物體有各部獨立的性質，只要模型比相干距離大很多就夠了。這模型可以看成一大物體中的一部分。當然，邊界成了一個重要的考慮問題。 N 不很大，則 $N^{-1/3}$ ， $N^{-1/2}$ 都不是很小的數字。一般的計算，常用循環邊界，即無邊界的模型。這作法相當成功。

由於 N 非巨觀大數，許多結論 (如 (14) 式的結論) 都得重新考慮過。演象法至今仍是在累積經驗的階段，還沒有很穩固的理論基礎。

演象乃運動模型之解，故應用不限於平衡。(隨機演象在長一點的時間尺度下，也可以算是十分逼真的運動模型) 對暫穩態的分析，演象法是十分理想的工具。暫穩態在短時間內是平衡態，時間一長，改變就出現。除了暫穩態之外，凡在統計力學的基本假設不太管用的情形下，演象法就是一個可貴甚至唯一可靠的工具。許多不平衡的問題，如結晶，熔解等，都已由演象法分析，獲得十分有趣的結果。^{*}

^{*}閱讀文獻，可由 Binder (1979), Berne (1977), Abraham (1979) 開始。

討論問題二十二

1. 複習問題十一，5，7。
2. 數值演象有許多實際困難。主要是模型太小，演象時間太短。但是許多有趣的問題，偏偏是相干時間或相干距離長的問題。因此，讀者在閱讀文獻時，或自己做演象計算時，必須特別小心。常常因為對結果沒有正確的解釋，而導致不正確的結論。試用易形模型為例，討論在低溫時 $h = 0$ 和 $h \neq 0$ 的時間問題。
3. 試討論在 N, V 不太大時，第七章的各計算法則有何不同。
4. 試討論模型的邊界問題。
5. 第 3 節講的是定溫環境下的運動。試設計定能隨機演象步驟，及限能演象步驟。(參考第 3 題)。
6. 設計隨機演象步驟，仿一氣體的運動。注意，分子的動能可以不管，每一步只把一分子挪一小距離，再計算能量差。假定有定溫環境。
7. 如果要模仿定壓環境，該如何辦？定壓則容積也成了運動變數。如果用循環邊界，要改變容積，就不很容易。
有一個法子，是把分子的位置寫成 $br_i, i = 1, 2, \dots, N$ 。然後把 $(b, r_1, r_2, \dots, r_N)$ 空間看成此物體的形象空間，用

$$H(br_1, \dots, br_N) + pb^3L^3$$

來作演象。 L^3 是固定的容積， p 是壓力， r_i 是限制在 L^3 的容積內。試設計演象程式，並討論此法的得失。

8. 第七章的每一法則，都有一個隨機演象步驟。讀者自己去設計程式。特別記住第 3 題的討論。
9. 低溫的隨機演象，演出的是能量低的各形象。如果溫度很低，則零點（即基態），就會常出現。因此，一面演象，一面溫度逐漸降低，就可以演出零點，求出總能函數 $H(s)$ 的極小值。因此，隨機演象法可以用來作一般求極小值的工具，不只是做統計力學題目。 $H(s)$ 可以是任何函數， s 是任何變數。例如， s 代表某人環球旅行的一個路程， $H(s)$ 是該路程的費用。路程必須經過某些地方。如要決定最省錢的路程，可用隨機演象法。先想好一個改變 s 的步驟，再演象。先用高溫，再逐漸降低溫度。

(這種求極小的方法，在工業方面已大有用處，得力於物理學家 S. Kirkpatrick 等的研究)。

這方法有許多困難，視題目而異。讀者試討論暫穩態的問題，即演出的可能是一暫穩態，而非基態。

隨機演象法還有許多不同的用途。讀者自己可多作設計。

第六篇

溯源

以上諸篇，對統計力學的觀念和應用，大略作了一個介紹。讀者到此已非初學。現在我們再回頭分析一些基本觀念，用比較深入、有經驗的眼光來看本書開始時的一些題目。

第二十三章討論熱力學的三大定律，推敲它們的含義。第二十四章例舉幾個「重聚現象」，掃除一些對熵的誤解。這些現象本身都是極其有趣的。第二十五章介紹直接從運動軌跡求熵的一個方法，使統計力學的所有基本觀念都和分子運動啣接上。第二十六章略述有待解決的一些原則上的難題。

第二十三章 熱力學定律

本章重新討論第二章的熱力學基本觀念，把時間尺度的角色作更進一步的說明，把基本假設和熱力學的關係作一總結，包括熱力學第三定律。我們先討論熵為什麼在絕熱過程前後不變，再討論熵的增加問題。事實上熵之為極大是基本假設的一部分，也就是說，基本假設可以說是已經假設了第二定律。最後我們討論第三定律，及可逆過程扮演的角色。一般第三定律的「違反」是因為不可逆過程的介入。

1. 絕熱過程

熱力學第一定律，一方面是重申能量守恒定律，一方面也把能量分成兩種，一是功，一是熱能。在第二章已談過一些。功和熱之分，是要靠絕熱過程來定義。現在再來看絕熱過程。

令某物體的總能函數為 $H(s, L)$ ， s 指物體的形象， L 為一不變量，例如，某氣體在一容器中，容器壁對氣體分子的影響，可以用一個位能 U 代表。

$$H = \text{動能} + \text{分子間交互作用} + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i)。 \quad (1)$$

$U(\mathbf{r})$ 的圖形見圖 1，在 y, z 方向也類似。接近器壁處， U 增高，代表壁對分子的斥力。在 x 靠近 L 處，

$$U(\mathbf{r}) = v(L - x), \quad (2)$$

即位能是分子位子和牆壁間距離之函數。在此 L 看成一個不變量。或一個「參數」。

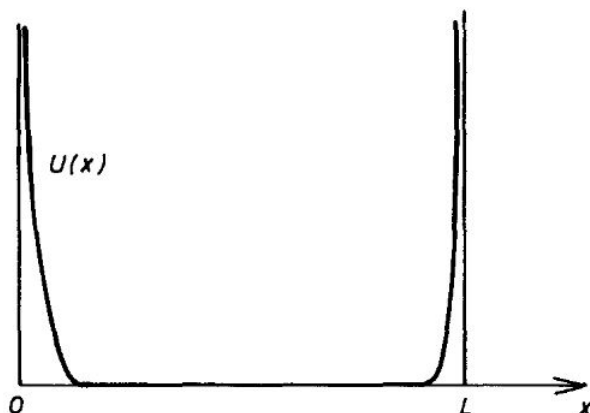


圖 1

如果這氣體的環境是絕熱，則總能量即是 (1)，沒有和外界交換能量， U 為固定的函數。在這情形下， $H(s, L)$ 為守恒量，即

$$\frac{\partial}{\partial t} H(s(t), L) = 0. \quad (3)$$

現在我們將 L 改變，即把一壁移動，從 L 以等速移到 $L + \Delta L$ ，假定費時 $\mathcal{T}$ ，移動之後，能量的改變是

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_0^{\mathcal{T}} dt \frac{dH}{dt} = \int_0^{\mathcal{T}} dt \frac{\partial H}{\partial L} \frac{dL}{dt} \\ &= \frac{\Delta L}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt \frac{\partial H}{\partial L} \\ &= \Delta L \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt \frac{\partial H}{\partial L}. \quad (5)$$

注意 $dL/dt = \Delta L/\mathcal{T}$ ，以上用到 (3)，即若 L 不變，能量亦不變。能量之改變是由 L 之改變引起。(4), (5) 的平均值，是過程時間內的平均值，如果 ΔL 很小，則 (5) 中 $H(s, L)$ 的 L 可視為不變。結論是：絕熱過程能量之改變是

$$dE = \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle dL. \quad (6)$$

$\langle \partial H / \partial L \rangle$ 為時間平均值。以上純是力學結果，和熱力學，統計力學的基本假設無關。

由 (2) 式，得

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial L} &= \sum_i \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial L} = - \sum_i \frac{\partial v}{\partial x_i} \\ \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle dL &= -pdV \\ p &\equiv \frac{1}{A} \left\langle - \sum_i \frac{\partial v}{\partial x_i} \right\rangle, \quad dV \equiv AdL.\end{aligned}\tag{7}$$

A 是容器在 y, z 方向的切面積， $-\partial v/\partial x_i$ 為器壁加在分子 i 上之力。(6)，(7) 當然是第二章例舉絕熱過程之一。

如果過程時間 $\mathcal{T}$ 比物體內分子運動相干時間長，則 $\langle \partial H/\partial L \rangle$ 是一平衡性質 (假定在過程前物體是在平衡態)。 $\mathcal{T}$ 不能太長，太長則不能絕熱。因此， $\mathcal{T}$ 一方面要比相干時間長，但從巨觀觀點 $\mathcal{T}$ 必須很短。

注意，千萬不要把這絕熱過程和量子力學中的「平緩過程」混為一談*。我們在此澄清一下。在量子力學中，全能算符 H 可以是某參數 λ 的函數。因此，各能量 $E_n(\lambda)$ 也是 λ 的函數， n 是定態的量子數。如果將 λ 緩慢的改變，則有如下結果：

(甲) 各能量保持原來的格局，只要把 $\lambda(t)$ 代入即可，即各能量是 $E_n(\lambda(t))$ ，

(乙) 如果開始時形態是 n ，則一直留在 n 態。這是量子力學的「平緩過程定理」，條件是過程時間 $\mathcal{T}$ 必須很長

$$\mathcal{T} \gg \frac{\hbar}{\Delta E}\tag{8}$$

ΔE 是兩相鄰 E_n 之差。這個定理，合用於任何孤立物體，當然也合用於此地講的絕熱物體。從 (甲)，(乙) 結果可以立刻得到 (6)。但是這定理的條件 (8) 是不合用於巨觀的物體。如果把 (8) 用到巨觀物體，則 ΔE 非常之小， $\mathcal{T}$ 必須大於 $e^{10^{20}}$ 。(即軌跡走過活動範圍中每一形象所需之總時間)。即

$$\begin{aligned}\Delta E &\sim \frac{E}{\Gamma(E)} \\ \mathcal{T} &\gg \frac{\hbar \Gamma(E)}{E} \sim e^N.\end{aligned}\tag{9}$$

這當然是個無理的要求。因此，量子力學的這條定理，根本不能用來解釋熱力學的絕熱過程。絕熱過程的要求是 $\mathcal{T}$ 大於起伏的相干時間，這是一個很小的時間，和 (9) 扯不上關係。

我們現在可以把功能定為由巨觀時間尺度的變動而來的，即改變時間為巨觀者。由微觀運動而引起的能量改變定為熱。

*在英文書中，此二者用同一字 *adiabatic*，因而常引起誤解，用中文者，不該犯此錯誤。

2. 絕熱過程和熵

以上分析並沒有涉及熵的觀念。現在我們來看熵的改變和絕熱過程的關係，從基本假設開始。我們用第七章的「限能法則」計熵，（見 (7.27)）：

$$S(E, L) = \ln \sum_s \theta(E - H(s, L)). \quad (10)$$

用這法則的原因純粹是為了方便。將 (10) 微分，得

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_L dE + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_E dL, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_E &= - \frac{\sum_s \delta(E - H) \frac{\partial H}{\partial L}}{\sum_s \theta(E - H)} \\ &= - \frac{\sum_s \delta(E - H) \frac{\partial H}{\partial L}}{\sum_s \delta(E - H)} \cdot \frac{\sum_s \delta(E - H)}{\sum_s \theta(E - H)}. \end{aligned} \quad (11)$$

最後一行的最後一個因子就是 $(\partial S / \partial E)_L$ 。另一因子正是由定能法則計算的平均值

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle. \quad (12)$$

因此

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_L \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle dL \right], \quad (13)$$

$\partial H / \partial L$ 為巨觀變數。(12) 這平均值，應該和時間平均值 (5) 一樣。這是以上諸討論的結果。如果基本假設成立，這結果就成立。現在，由 (6) 可見，如果 dL , dE 是由一個絕熱過程造成，則 $dS = 0$ 。這是個極其重要的結果，由基本假設和力學結果 (6) 直接推出。基本假設並不提過程，(6) 亦不涉及熵。在第二章，熵這個觀念是由絕熱過程推出。由以上結果可見，熱力學和統計力學的基本假設，可以說是吻合得十分完美。

經 (13) 可得

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_S \quad (14)$$

即「力」是能量對位移的微分，只是要把熵定住。(13) 可以寫成更熟悉的方式：

$$\begin{aligned} dE &= T dS + \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle dL, \\ \frac{1}{T} &\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_L. \end{aligned} \quad (15)$$

3. 熱力學第二定律

熱力學第二定律，是超出平衡性質之外的定律。它指出熵的改變方向。如果提到改變，當然就不只是談平衡態而已。

首先，請務必注意：熵的定義，需要一段觀測時間 $\mathcal{T}$ 。熵是由形象空間中的軌跡在這時間中的分佈範圍，即活動範圍，來定義。熵沒有瞬時的意義。

因此，要談「某時刻的」熵，我們必須用一個比 $\mathcal{T}$ 更長的時間尺度。舉個例子，圖 2 的氣體分兩部分，中間的壁上有小洞。開始時右邊為真空，氣體慢慢漏到右邊。

定義熵的觀測時間 $\mathcal{T}$ 必須符合條件

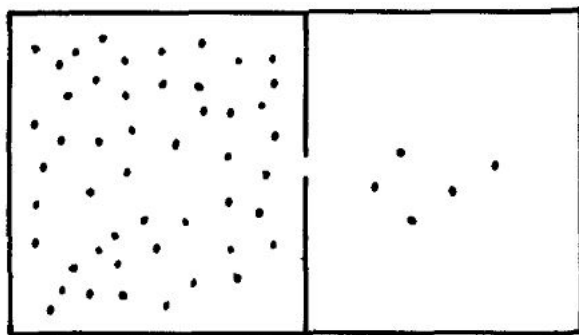


圖 3

$$\mathcal{T} \gg \tau. \quad (16)$$

τ 是分子的平均自由時間。要談熵的改變率 dS/dt ，這 dt 必須比 $\mathcal{T}$ 大。也就是說漏氣率必須小：

$$\left| \frac{1}{N_1} \frac{dN_1}{dt} \right| \ll \frac{1}{\mathcal{T}} \quad (17)$$

N_1 是左邊分子人口。在時間 $\mathcal{T}$ 內， N_1 可看成不變，熵可計出。如果漏得太快，則熵在過程中是無法定義的。

當然，我們可以討論在漏之前（洞未開）的熵和漏到兩邊分子一樣多之後的熵，不談漏氣過程中之熵，因為漏前、漏後，都有足夠的時間來定義熵。

根據第二定律，絕熱環境下的物體，熵不會減少。從基本假設來看，這個定律的解釋相當明顯。基本假設說：熵是 Γ 的對數， Γ 是活動範圍內形象總數，活動範圍包括所有不變量所容許的形象。也就是說，熵已經被假設成極大了，因為能包括的都包括了。

或許在短時間內，活動範圍因時間不足而受限制，但時間一長，所容許的範圍就大了。以上漏氣的例子就是一示範。由於洞小，在短時間內分子被限在一邊，但在長時間內，分子可以到另一邊去，因此範圍大了，熵也大了。當然在兩邊人口相等時，有沒有洞都無所謂了。（見「分類綜合」的討論，第六章）。因此，熵的有增無減，是基本假設的一部分。上一節的討論指出，絕熱過程前後熵不變。因此，對物體作功或對外作功不能使熵減少。當然以上講的絕熱過程，是慢動作的過程。如果動作很快，比分子相干時間更快，這樣的改變，會不會使熵減少？這問題是超出基本假設之外，不能用它回答。誰有如此快的動作，能把高能的分子和低能的分開？至少現在沒人或機器能做到，但要證

明可不可能做到卻也困難。文獻中有證明這是不可能做到的。這些證明事實上是假設連物體帶機器一同都在平衡態，即把基本假設用到物體加上機器。這當然會得到熵不減的結果，因為基本假設已假設了這結果。我們看一個例子。

假想在圖 2 的洞內裝一對飛輪，(見圖 3)。各輪上打一小洞。飛輪以高速運轉。

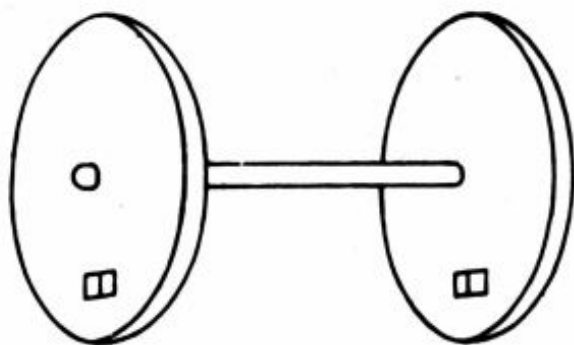


圖 3a, 挖了小洞的飛輪

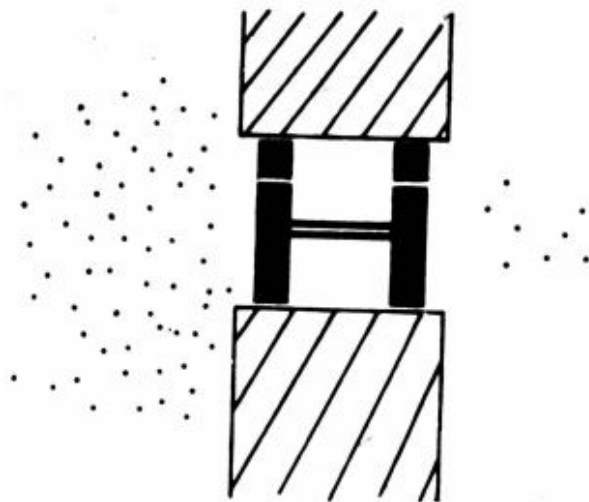


圖 3b, 飛輪裝在圖 2 中間的隔板孔內

假定開始時右室是空的，左室中高速分子比較容易通過輪上小洞。如果速度 v 夠大，即

$$v > a\omega$$

a 是小洞寬， ω 是飛輪角速度，則射入第一洞就可以穿過第二洞。如 $v < a\omega$ ，則通過第

一洞就過不了第二洞。當然，碰壁多次之後仍有機會鑽過。

乍看起來，這對飛輪可以使高速分子通行，低速分子被擋在一邊。因此右邊的溫度就比左邊高了，違反了第二定律，其實不然。

開始時，右邊的分子確是速度高，但是飛輪不斷地被分子撞擊。飛輪之間也積了不少分子。因此，左右兩邊的能量可以由傳導交流，時間一久，左右兩室，連同飛輪的溫度都一樣。以上假定了基本假設的正確性，(即假定各處溫度相同)。一旦用了這基本假設，第二定律就不會被違反。無論是多精巧的機器，都不能例外。

因此，若證明了基本假設，就證明了第二定律。

4. 熱力學第三定律

這定律的內容是：在溫度 T 趨近於零時，熵也趨近於零[†]。

從運動的觀念來看，這定律指出在 $T \rightarrow 0$ 時，運動停止 (量子力學的「零點運動」除外)。說得更仔細些，在 $T \rightarrow 0$ 時，形象改變也趨於停止。因為改變停止，活動範圍縮小，熵也趨於零。因此，從這運動觀點來看，這定律是十分容易解釋的。

從熱力學的觀點來看，這定律使熵有了絕對的定義。在熱力學中，只有熵之差的定義。二平衡態 1, 2 的熵差為

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_1^2 dT \left(\frac{C}{T} \right) \quad (18)$$

$$C = \frac{dQ}{dT} = \text{熱容率}$$

dQ 為所加之熱，積分是沿著由 1 到 2 的可逆過程做的。因此，熵的定義，差了一個積分常數。這常數的選擇，在第二至五章談過。

因為我們已對統計力學十分熟悉，對這常數的決定不覺得稀奇。下面是個標準例子，說明第三定律的內容。

如果原子 A 和原子 B 可以結合成分子 AB 。在極高的溫度下， AB 的氣體會成了 A , B 的混合氣體，熵是

$$S_{AB} = S_A + S_B + N \ln 2. \quad (19)$$

$N \ln 2$ 是「混合熵」， N 是 A 的人口，也是 B 的人口。高溫的熵和 $T = 0$ 的熵之差可由 (18) 測定：

$$S_A(T) = \int_0^T dT' \frac{C_A(T')}{T'} + S_A(0),$$

$$S_B(T) = \int_0^T dT' \frac{C_B(T')}{T'} + S_B(0), \quad (20)$$

$$S_{AB}(T) = \int_0^T dT' \frac{C_{AB}(T')}{T'} + S_{AB}(0),$$

[†]這是 Nernst 在 1905 年的假設。

式中 C_A , C_B , C_{AB} 為 A , B , 及 AB 的熱容率。在變態過程中, 必須另加潛熱項。這三種熱容率和各潛熱都可以由實驗測定。(19) 是熱力學的結果 (見第二章)。因此, 一旦選定了常數 $S_A(0)$ 和 $S_B(0)$, 則 $S_{AB}(0)$ 就定了。同理, 如可合成化合物 A_2B_3 , AB_4 等, 則它們的熵的未定常數也可由 $S_A(0)$, $S_B(0)$ 決定。顯然, 只要把每個元素物質的熵定了, 所有的化合物的熵也定了。再進一步: 每個元素都是由電子, 核子構成, 核子由中子質子構成, 則如純中子物體, 質子物體, 電子物體的熵中的常數定了, 一切物體的熵的常數也定了。很明顯: 熵的定義中, 該有一個基本常數, 和物體結構無關的常數。第三定律把所有的 $S(0)$ 設為零。這個選擇和第三章, 第 3 節的選擇實在是同一回事。這個選擇並沒有什麼選擇的餘地。第三定律被發現時 (1905), 統計力學尚未誕生。

照以上的結論任何物體的熵, 從 $T = 0$ 到高溫, 都可以由熱容率的測定而求出, 即

$$S(T) = \int_0^T dT' \frac{C}{T'} \quad (21)$$

加上變態時的潛熱項。在高溫氣態時, 熵的計算很簡單, 即理想氣體的熵, 加上一點修正。現在, 我們可以用實驗來鑒定 (21) 是否和高溫的理論相符合。事實上在這些統計力學結果未出世之前, 已有人用第三定律, 及 (21) 求出了理想氣體的熵[‡], 和以後的統計力學結果相符, 並發現常數中有量子常數出現。即時的量子常數 h 才誕生不久。

現在再回到 (19), (20) 的討論。把 $T = 0$ 時的熵設為零, 則 (20) 的三個積分必須在 T 很大時適合 (19)。這是一個十分苛刻的結論。有很多實驗可以做, 注意, A 、 B 分開, 或是化合成 AB , 是它們不同的存在形態。(20) 表示這些不同形態下的熱容率間有關係存在。把這結論推廣一點: 如果一種分子, 可以形成不同的結構, 則在不同結構下的熱容率之間也有關係存在。

許多元素的固態, 可以有不同的結構。在一般的觀測時間內, 這些結構都是平衡態。(如果時間是無限長, 則只有一種結構是穩定, 其他是暫穩態)。它們的熱容率都可以測出。一個最常提起的例子是錫。金屬錫冷到 $T_0 = 292^\circ\text{K}$ 以下成暫穩, 稱之為「白態」。穩定的結構是一種半導體, 「灰態」。在溫度 T_0 , 灰、白態可以共存, 一如水的氣液共存。灰態吸熱可成白態。在 T_0 之下, 白態是暫穩, 但在一般觀測時間下改變得太少, 因此適合我們的平衡定義。因此, 白態的熵在 T_0 是

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} dT \frac{C_1(T)}{T}. \quad (22)$$

C_1 是白態的熱容率。 S_1 也可以由灰態熱容率 C_2 積分而得:

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} dT \frac{C_2(T)}{T} + \frac{L}{T_0}, \quad (23)$$

L 是由灰變白的潛熱。(22), (23) 必須相等, 這就是 C_1 , C_2 間的關係。

在以上的討論, 我們對 $T \rightarrow 0$ 這極限沒有小心定義。在實驗室製造低溫是一門大學問。要多低的溫度下熵才是零? 這自然要看物體內運動的能量尺度。當溫度小於所有

[‡]在 1911 年 Sackur, 1912 年 Tetrode 做出。

的運動能量尺度，則可以算是零度。在固體中，能量最小的運動是核子自轉的改變。如果溫度比這能量高，則核子自轉仍可以有熵。如果核子自轉的運動和其他運動、物質結構無關，則可以略去不管。例如在以上錫的例子中，核子自轉和灰態白態沒有什麼關係。只要溫度不是太低，每個核子有熵 $\ln(2I+1)$ ， I 是核子自轉。這雖不是零，但因核子數不變，它不會影響以上的結果，(即 (22)，(23) 各加 $N\ln(2I+1)$)，不影響 C_1 ， C_2 間的關係)。如果溫度低到各核子間交互作用能時， C_1 ， C_2 當然也會受到核子運動的影響。 $T \rightarrow 0$ 的意義是溫度比這交互作用能還低。這時所有的運動都停止了。

注意，以上所說的熵趨於零是指

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(T)}{N} \rightarrow 0, \quad (24)$$

即每分子的熵趨於零。能量尺度是指每分子的能量尺度。

5. 凝態和第三定律

大約三十年前，有些化學家，用實驗測定很多較複雜的固體的熱容率，例如冰，及一些由分子 (即不是單原子固體) 構成的固體。後來又有玻璃的熱容率實驗。這些實驗結果都很明顯地違反了熱力學第三定律。也就是說，令 $S(T)$ 在高溫氣態時為已知，(氣體的統計力學結果)，則實驗結果

$$S(0) \equiv S(T) - \int_0^T dT \frac{C(T)}{T} \quad (25)$$

不等於零，(總是大於零)。有關這些實驗，見參考書。[§]

其實，這些實驗，並沒有真正違反了第三定律，因為熵的定義 (18) 要求可逆過程積分，而這些實驗中的過程免不了滲入了不可逆成分。從這觀點來看，是實驗不合定律的條件，並非定律不對。從運動的觀點來看，在 $T \rightarrow 0$ ，運動停止，熵也趨於零。第三定律不會被違反。這些實驗的解釋如下。

在低溫，冰，玻璃一類的物質是「凝態」(見第十七章)，有許多不同的時間尺度。有些運動變數作快速改變，有些作緩慢改變。並且這些時間尺度對溫度很敏感。溫度降低一些，一些動得快的變數，就凍結了。溫度升高時，一些變數就「解凍」。從高溫冷下，可以凍結成不同的結構。雖然在大尺度下，不同的結構看來都一樣，但在小尺度下，卻是不一樣。因此，解凍之後再凍結，很難回到原來的凍結結構，所以過程是不可逆的。

當溫度增加時，本來可以動的變數增加了改變幅度。除此之外，本來在同一觀測時間內不變的，現在也動了。因此不難想見

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (26)$$

如果沒有時間的限制，則 $dS = dQ/T$ 。根據 (26)，(25) 式定義的 $S(0)$ 一定是大於零的。

[§]Wilks(1961)。

注意，如果某物體的零點，或基態，是重疊的，即有許多最低能形象，且重疊數的對數和 N 成正比，則 $S(0)/N$ 就不是零。這和以上講的混凝性質毫無關係。最簡單的例子是 N 個沒有交互作用的自轉 I ，它們的熵是 $N\ln(2I+1)$ ，不管溫度是多低。還有許多模型，其基態的熵非零。但自然界中的物體內很難有絕無作用者。

到此讀者會問，如果免不了要牽涉到不可逆過程，那末熵就不能用熱容率來測定。熵到底該如何定義呢？(26) 中的 dS 又是什麼？根據基本假設，熵是由形象空間中的活動範圍體積所定。但如果時間尺度不很清楚，這範圍可以定嗎？這些問題，必須從運動軌跡的分析求解答。見第二十五章。

討論問題二十三

1. 如果 (11)—(13) 中的 $\langle \partial H / \partial L \rangle$ 和 (5)，(6) 中的時間平均值相同，則絕熱過程下熵不變。過程時間 $\mathcal{T}$ 如比相干時間大很多，則以上結論成立。

在氣體中，相干時間是看作平均自由時間，但是，第二十章的例子指出，音波、擴散現象使某些相干時間加長不少。例如，長波振動可以遲遲不消失。

現在考慮第 1 節的過程（見圖 1），把 L 以等速移到 $L + \Delta L$ 。費時 $\mathcal{T}$ 。

(A) 寫下流體力學公式，以討論這過程引起的運動。

(B) 這些公式是微分方程式， L 的改變是邊界的改變，也可看成一參數的改變。現在這問題就很像量子力學中的緩慢過程問題。微分方程式相當於單粒子波動方程式。

(C) $\Delta L / \mathcal{T}$ 應該多小才不致於激起振動。

(D) 如果分子的平均自由距離比 L 大，以上的討論和結論又如何？

2. 復習第八章第 2 節，氫分子氣體的分析。只考慮分子轉動。

(A) 用熱容率積分求 $T \rightarrow 0$ 時的熵。試證

$$S(0) = N_1 \ln 3. \quad (27)$$

N_1 是自轉為 1 的分子人口。

(B) H_2 分子的真正基態是自轉為零的。因此由熱容率積分求出的熵，可能和真正的基態無關。這該是非常明顯。讀者自己舉幾個其他例子。

3. 某物體由 N 單元 s_i ， $i = 1, 2, \dots, N$ 組成。總能量為

$$H = - \sum_i s_i h_i + \sum_i (1 - s_i^2) \Lambda_i, \quad (28)$$

每單元有三個形態， $s_i = +1, 0, -1$ 。 h_i ， Λ_i 為固定，但在每個單元有不同的值，其分佈為

$$p(h) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2}} \exp(-h^2/2b^2),$$

$$p(\Lambda) = \frac{1}{a} e^{-\Lambda/a}. \quad (29)$$

假定 $a \gg h$ 。這模型和問題二十一，6 差不多。

假定有以下運動規則：

如果 $\Lambda_i > T \ln t$ ，則 s_i 不能變。

如果 $\Lambda_i < T \ln t$ ，則 s_i 可以變動。

t 為常數，可以看成觀測時間。

(A) 如果 $T \gg a$ ，求總能量、熱容率和熵。

(B) 將此物體逐漸冷卻，每一段時間 t ，溫度下降 a/n 。令 $n = 100$ ，令 $b = a/10$ 。從 $T = 2a$ 開始，試求出各量和 T 的關係並作圖。注意：如果 s_i 不能動，則其熵為零。

(C) 用 (B) 的熱容率 dE/dT 積分來求熵，並和 (B) 直接求出的熵作一比較。就此討論熱力學第三定律。

第二十四章 重聚現象

熵的來源是不規則的運動。我們一直反覆地強調運動的重要性。不規則的排列，散亂的分佈，如不隨時而變，則都和熵沒有關係，一定要有運動才行。我們已舉了不少的例子，指出活動範圍和熵必須由運動來決定。在這一章，我們敘述三個頗富戲劇性的實驗，即「自轉重聚」，「粘液瓶」實驗，及「離子重聚」實驗，前者是韓氏*的核子自轉共振的實驗。他把自轉的相對運動方向倒轉，使散亂了的自轉又重聚。「粘液瓶」是把分散在粘液中的顏色重聚起來，是一個非常簡單的教室示範實驗。韓氏用它來解釋他的自轉重聚實驗。(據他說，這示範不是他首創，但我以為至少他可居推廣之功)。韓氏實驗之後，有更多類似實驗，包括「離子重聚」†。韓氏的目的，不是討論熵。以後有人做類似的實驗，也不是為了討論熵。此類實驗，在文獻中稱為「回響」現象。實驗的技術和結果，都是極有趣，極有價值。我們的目的，是進一步闡明熵的意義。我們先仔細講粘液瓶示範，這是教室示範，十分簡單。再分析這示範的原理。然後再略提一下自轉重聚及離子重聚實驗。這兩個實驗，都不是教室內可做，理論也複雜。在此地所述，不是原來文獻中所述，而是簡化過，為求闡明原理的假想實驗，使讀者可以大致了解實驗的意義。

1. 黏液瓶示範

這個示範十分簡單。任何學校都可以做。瓶子的構造是：兩個同軸圓筒（透明塑膠或玻璃製），外筒固定，內筒可用一把手推轉，（見圖 1）。內外筒之間盛粘液，玉米漿即可。沒有玉米漿，可以用太白粉加水攪拌煮成。粘液必須透明。越粘越好。內外筒之間之距離約一公分，外筒直徑約 10 公分。大一點或小一點都沒關係。

*Hahn(1950)。

†Malmberg 等 (1968)，O'Neil and Gould(1968)。

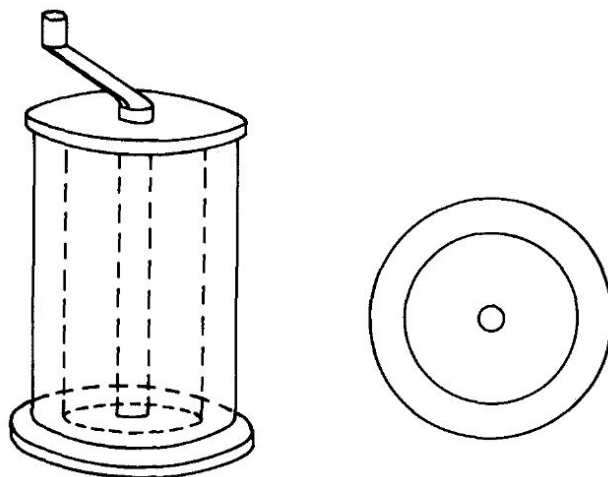


圖 1

用一小燒杯，將一些粘液和少許顏料調勻。(顏料可用食物顏料，或原子筆心擠出的墨汁，其他顏料大概也可以)。顏料分子均勻地分散在小燒杯的粘液裏。只需要一點點顏料即可，看得出顏色就行了。

示範步驟如下：

(甲) 將小燒杯中的有色粘液用玻璃管吸一點，再伸入瓶中。(瓶子蓋上面必須有個洞，使玻璃管可以出入)。再把有色粘液徐徐吹入已裝好的無色粘液中，邊吹邊將吹管上提，使色液成一條線。

(乙) 將把手朝一方向推幾圈，貼靠內筒的分子被帶動，而靠外筒的不動。近內筒的被推得較遠，近外筒的較不遠。因此，這條色線里的顏料分子就被分散開了。推上一兩圈，顏色已不見，再推上十來圈，顏料分子已分散到每一個角度。在這時，任何實驗都可以鑑定顏料分子的混亂分佈，和理想氣體相似，只是不像氣體分子一樣的運動。

(丙) 將把手朝反方向推同樣圈數，那條色線即重新出現。這時可見學生們臉上驚訝的表情。顏料分子又重新聚合到原來的地方了。若不是親眼看到，並自己推把手，真是難以相信。

這個現象之所以令人驚訝，當然是顏料分子之從分散而重聚。一般對熵的解釋是「混亂」的程度，熱力學第二定律是指「越來越混亂」之必然性。此地示範的重聚現象，顯然和第二定律不符。有人的解釋是：顏料分子重聚時，熵從瓶子經過把手一直流到示範者的手臂里去了。這類解釋是由於對熵的誤解，是經不起考驗的。手臂推把手，無論往那一方向推，都是做功，和瓶子裏的顏料分子的排列無關。

事實上，這重聚現象和第二定律並無抵觸之處。

2. 示範的分析

我們先敘述一個不正確的分析，再講正確的分析。

不正確的分析是：當顏料在未放入瓶中時，每個顏料分子的位置之「不確定」程度是色線的容積 V_0 ，機率分佈為 $1/V_0$ ，所以有熵

$$\begin{aligned} S_0 &= \ln \left(\frac{V_0^N}{N!} \right) + N\sigma \\ &= N \ln(V_0/N) + N + N\sigma, \end{aligned} \quad (1)$$

N 是顏料分子數， N/V_0 是小燒杯中顏料分子的密度。 σ 是由於每分子小幅度振動引起的熵。

當把手被推了好些圈之後，顏料分子位置的機率分佈是 $1/V$ ， V 是瓶內粘液之容積，因此，熵是

$$\begin{aligned} S &= \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right) + N\sigma \\ &= N \ln(V/N) + N + N\sigma, \end{aligned}$$

即

$$S - S_0 = N \ln(V/V_0). \quad (2)$$

這是分散後熵之增加。看來這分析很合理。但顯然有毛病，因為推回後顏料分子又回到 V_0 。熵又減少了。違反了第二定律。(如果熵流入了手臂，這股熱流不難感覺到)。以上的分析的毛病是在對熵的誤解。在定義熵時，活動範圍、機率分佈，是要由運動幅度來決定。 V_0 ， V 和顏料分子的運動幅度沒有關係。因此 (1)、(2) 都不對。

我們再次強調：熵和觀測的「不確定」扯不上關係，更和觀測者的「知識」或「無知」扯不上關係。如果用這些觀念來作熵的定義，就自然地導致 (1)，(2) 的錯誤結果。現在來看正確的分析。

這重聚現象事實上毫不值得驚訝。每個顏料分子，除了作極小幅度的振動之外，是靜止的，絕不像氣體分子似的跑來跑去。在數小時的觀測時間內，是不會有擴散現象發生，示範中所有的時間尺度是我們眼睛的暫留時間，約 1/10 秒左右。在這種時間尺度下，熵是小幅振動的熵，和顏料分子在液中的分佈無關。因此，將把手推幾圈，只稍微把整個物系稍稍弄熱了一點。由於摩擦，無論朝那方向推，粘液，顏料分子振動都稍稍大一點，熵稍稍增加一點。這些和分子分佈扯不上關係。因此，熵只是 $N\sigma$ ，和 V_0 ， V 無關。

我們還可以這樣看：因為顏料分子很少，(在小燒杯內就十分稀了)，因此每個顏料分子的四週上下都是粘液分子。因為它不動，它的坐標和環境是不變的，(小幅度振動除外)，一如固體中被困住的雜分子。因此，熵只可能和顏料分子的總數有關，不會和它們的位置有關。這一點，在講凍結雜質時，已經分析過。

因此，在我們示範觀測時間內，熵在顏料分子重聚時和在分散時一樣。(略去摩擦所生之熱)。分散或相聚，在這時間尺度下，都是平衡態。顏料分子的位置為不變量。「分

散態」和「相聚態」有同樣的熵。這和第二定律毫無抵觸之處。

數日之後，顏料分子會散開一些，不能再推回原處了。這時，熵增加了嗎？答案當然是沒有。剛才的結論是：熵和顏料分子的位置分佈無關。數日後再看時所用的時間尺度仍是「看」的尺度，即 1/10 秒到幾分鐘。

如果瓶中不是粘液，而是粘性極低的流體，則顏料分子將迅速地運動。(1)，(2) 也就沒錯了。重要的時間尺度是

$$\begin{aligned}\tau &\sim l^2/D, \\ l &= (V/N)^{1/3}.\end{aligned}\tag{3}$$

D 是顏料分子擴散係數， l 是顏料分子間的距離。改變粘性就改變 D ，也就改變了時間尺度。這個示範粘液的 D 非常小，以至於 τ 可達十天左右，超出平衡態的觀測時間。如果不用玉米漿而用水，則 τ 比觀測時間小很多，(1)、(2) 就合用了。

注意：擴散不但和液體的粘性有關，也和顏料分子的大小，形狀有關。以上的示範，該選用大分子顏料。一般食物顏料好像效果都好。當然，最重要的是粘液本身必須夠粘，使粘液分子本身不擴散。

3. 自轉重聚實驗

在此略提一下韓氏實驗的原理。讀者可閱其論文以了解細節。在固定的磁場內，磁二極 m 會作「進動」。進動方程式是

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \lambda \mathbf{h} \times \mathbf{m}\tag{4}$$

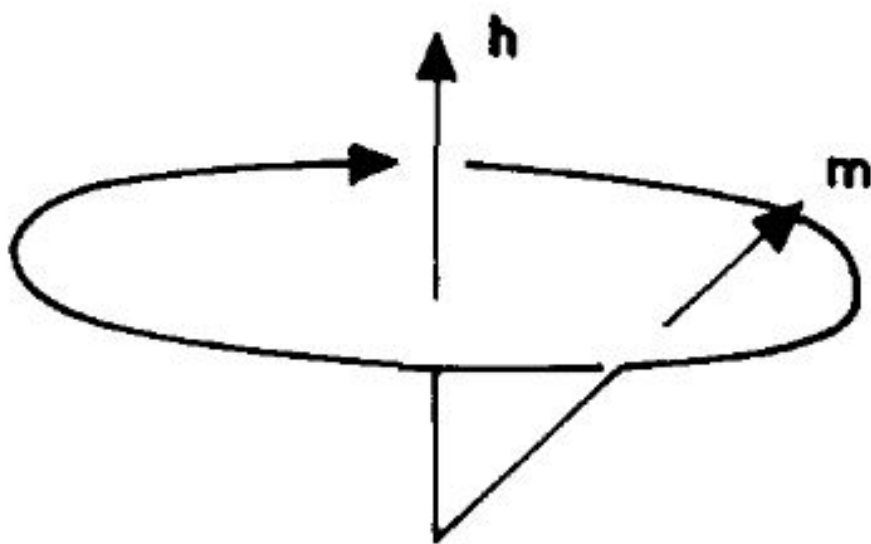


圖 2

λ 為一常數, h 是磁場 (見圖 2)。 λh 為進動角速度。實驗可用水中氫核子的自轉磁二極。

如果我們用一個轉動的坐標系, 轉速為 λh , 則在這坐標系內, m 是不動的。近代的技巧, 已經可以在這動坐標系內做許多實驗。韓氏的實驗步驟大致是:

(甲) 用磁場 h (沿 z 方向) 將一試管水中的 H 核子磁二極朝 h 方向排列。(見圖 3(甲))。

磁場是稍稍有點不均勻。物體各部分的磁場稍有不同。令 h_0 為平均值。

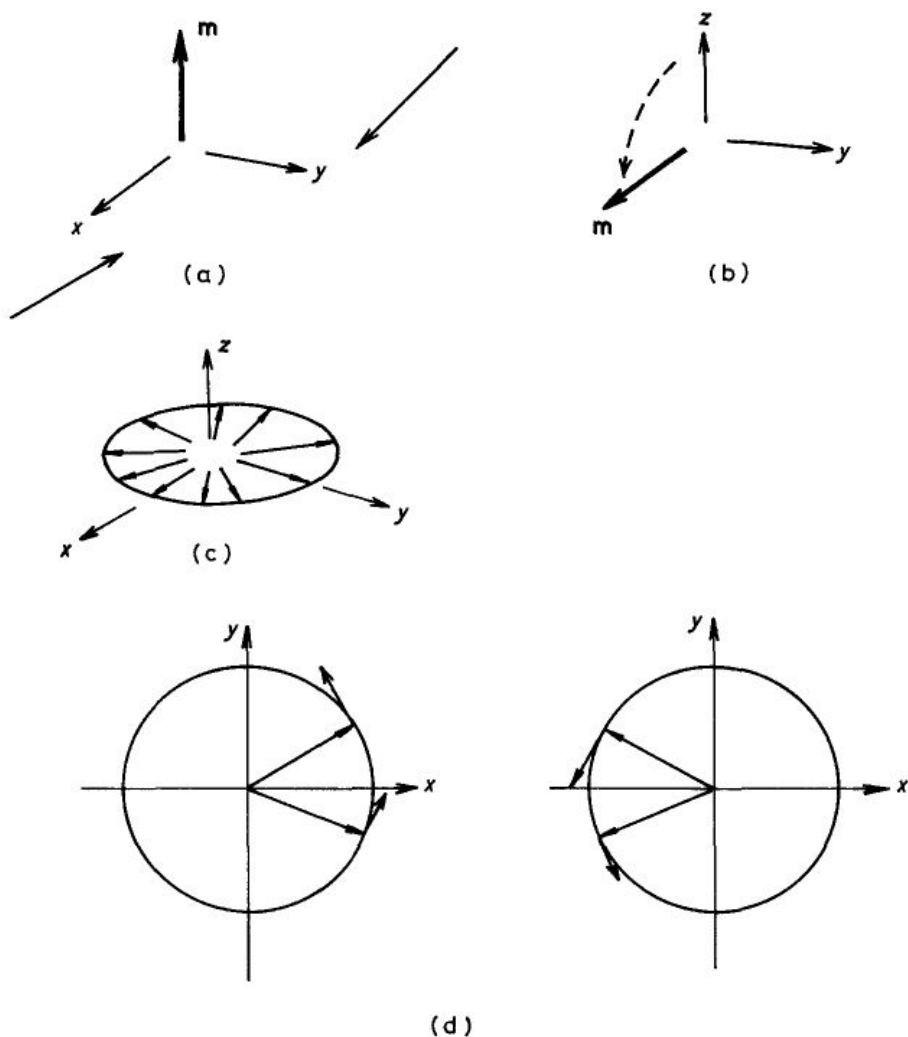


圖 3

(乙) 在轉速為 λh_0 的坐標系中, 在 y 方向加一磁場使各 m 進動到 x 方向, 然後立即把磁場關掉。這種閃電式的磁場, 可以說是一掌把 m 從 z 方向打到 x 方向, 轉 90° 。(圖 3(b))。

(丙) 因為各處磁場稍有不同，在轉動坐標系中，各處自轉的進動速率也稍有不同。過了相當時間 t 後，各處自轉方向都不一樣了，成了混亂分佈。總磁矩為零，量不出了。圖 3(c) 中的箭頭，代表各自轉方向，平面圖上畫了其中兩個自轉，及進動速度，快的在前，慢的在後。

(丁) 再用 (乙) 的方法，在 y 方向來個閃電式的磁場，不過這一回磁場留長一倍時間，使所有的自轉都進動 180° 。如此整個圖 3 (c) 的一盤子箭頭完全翻個身，一如把燒餅翻面。圖 3(d) 指出 (c) 中的兩箭頭翻了身之後的模樣。注意，翻身之後，進動方向未改，但以前慢的在後，快的在前，現在是快的在後，慢的在前。

也就是說，所有的相對角度全變了號。如此，過了時間 t 後，各自又重聚了。總磁矩又重現，可以測得。是為自轉重聚，或「自轉回響」。

最後一步相當於粘液實驗中的反向回推，其他步驟也是異曲同工。

注意，這實驗中自轉方向分散的來源是不均勻的磁場，是由磁鐵產生。雖然是不均勻，但卻不因時而變，因此，各自轉的進動速度雖稍有不同，但都是一定的。因此，雖然各自轉方向有混亂的分佈，但沒有混亂的運動，因此沒有熵的增加，或減少。

4. 離子氣體電荷重聚

和以上實驗類似的有不少。最有趣的大概是離子氣體里的電荷重聚現象。這現象比較複雜，此地只略提一下原理。

在一個極稀疏的氣體中，平均自由時間很長，觀測時間若是比這時間短，則碰撞就不會發生。我們曾多番指出，沒有碰撞，分子動量就不變，也就不能供給熵了。

雖然沒有碰撞，但由於各粒子速度不同，任何不均勻的密度分佈，在很短時間內會消失。此所謂「蘭道氏消失現象」。例如，在時刻 $t = 0$ 時，若有分佈

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t = 0) = f_0 (1 + \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (5)$$

$f_0(v)$ 為均勻平衡分佈， α 為一小常數，則以後的分佈是

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= f(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}, 0) \\ &= f_0 (1 + \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{v}t)}) \end{aligned} \quad (6)$$

在 t 很大時， $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}t}$ 隨 $\mathbf{v}$ 改變得很快，如果對 $\mathbf{v}$ 積分，就等於沒有一樣。粒子的密度可由 (6) 積分，得

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= n_0 + \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int d^3\mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}t} \\ &= n_0 \left(1 + \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{1}{2}k^2 t^2 T/m} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

即不均勻部分在時間 $1/k\bar{v}$ 後消失。 $\bar{v} \sim \sqrt{T/m}$ 為平均速度。

這個離子重聚實驗指出，雖然不均勻分佈消失，但仍可以「重新出現」，只是出現方式不甚直接而已。也就是說，即使 t 很大， $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}t}$ ，仍有其效果，不能略去。這個效果是利用離子氣體的電荷測出。大致步驟如下：

(甲) 在時刻 $t = 0$ 加一不均勻電場 $\propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 於離子氣體，造成不均勻的粒子分佈 (5)。關掉電場，其後分佈為 (6)。不均勻的電荷分佈在時間 $1/k\bar{v}$ 後消失。

(乙) 在時刻 $t = t'$ 加另一不均勻電場 $\propto e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$ ，再關掉。因此，分佈又多了一項

$$f_0(\mathbf{v})\alpha'e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{v}(t-t'))}。 \quad (8)$$

電場關掉後 $1/k\bar{v}$ ，密度又恢復了均勻。但是這並非全解，而只是和外加電場成正比的項，即一次項。還有高次項。二次項中有和 $\alpha\alpha'$ 成正比者，(以 (6) 代 (8) 中的 $f_0(\mathbf{v})$ 即得)：

$$f_0(\mathbf{v})\alpha\alpha'\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{v}t)-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{v}t']。 \quad (9)$$

因此，如果把 $\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{k}$ 定在同一方向，則在時刻

$$t = \frac{k'}{k' - k}t' \quad (10)$$

(9) 式指數中含 $\mathbf{v}$ 的各項相消，得

$$f_0(\mathbf{v})\alpha\alpha'e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}。 \quad (11)$$

它的對 $\mathbf{v}$ 積分不是零。如果 $\mathbf{k}'$ ， $\mathbf{k}$ 取得很相近，則 (10) 式的 t 可以比 $1/k\bar{v}$ 大很多。在這時候 (11) 造成一個不均勻的密度，這個不均勻的電荷密度可以測得，是為一種特別的重聚現象。也就是說，在 (6)、(8) 中的不均勻項看來都消失後，它們的干涉效果卻帶來一個不均勻的密度分佈，重申它們之不可忽略。

因此，不均勻密度之消失，不能看作熵之增加，它的重現，不能解釋成熵的減少。在這實驗的時間尺度下，粒子之間無碰撞。在動量空間里，形象不變，即粒子動量無起伏，亦不供給熵。第二定律也沒有被違反。

討論問題二十四

- 試從形象空間觀點，分析黏液瓶示範。令 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \mathbf{R}$ 為顏料分子位置。
 - 在開始時， $\mathbf{R}$ 的活動範圍在什麼地方？
 - 分子被分散了之後，活動範圍的位置，形狀，大小有何改變？
 - 重聚之後又如何？
- 離子氣體重聚現象比較複雜，但也可以從形象空間觀點來分析。讀者試試。

第二十五章 從運動軌跡求熵

如果我們知道在觀測時間內每一分子的詳細運動經過，則物體的任何性質都可以求出。很多平衡的性質都是在觀測時間內的平均值，如壓力、磁化強度、能量等。雖然一般常見物體都太複雜，但是簡單的模型，有上百上千粒子或自轉單元的，已可以用計算機分析，(見第二十一章)。現在我們要討論的問題是：熵，是不是也可以從這羣體運動經過的資料中算出來？這問題的回答應該是「可以」。既然整個運動過程都知道了，還有什麼物理性質不能算的？但是，熵是和能量、壓力，這些量不一樣，它不是某一量的時間平均值。在力學和電磁學中，沒有熵這個觀念，不過，如果熵的測定須要超出整個運動資料之外，那熵這個觀念必須超出科學之外了。現在，要解決的問題是一個實際計算方法的問題，要設計一套方法，一步步地從運動經過的資料，把熵算出來。我們在此討論一個特別簡單的方法，曰「巧合法」。更好的方法一定存在，只是有待發現而已。

讀者或許會問，為什麼要討論這個由運動資料求熵的問題？討論這問題有兩個目的：第一個目的是原則上的。從第五章開始，我們就一直反覆說明熵和運動的關係。許多例子的目的是指出熵的定義必須以運動為本。但是這些例子都是十分簡單的例子。那些量是不變量，那些量是不斷地改變，都非常清楚。應用基本假設時，只把改變的各運動變數當成變數，不變的當成常數。形象空間中的活動範圍，是各常數所容許的所有形象之集。然而，這種變和不變的劃分，不一定總是如此清楚。尤其是分析「凝聚」物體時，在未把題目解出之前，完全不知道那些量是不變，那些量是改變。無論如何，活動範圍的決定，歸根結底，必須由軌跡定義。

第二個目的是實用，一套從運動求熵的方法，可以用來分析各式模型，尤其是一些和暫穩狀態有關的。

波次曼公式是

$$S = \ln \Gamma(E),$$

式中 S 是熵， E 是物體的總能量。 $\Gamma(E)$ 是活動範圍 Ω 的體積，這區域中，每個形象的能量都是 E 。本章的討論仍是以此式為出發點。我們的最基本立場是： $\Gamma(E)$ 須由軌跡本身來劃定。「巧合法」是由軌跡計算 $\Gamma(E)$ 的一個程式。

我們先說明「巧合法」的原理，再以易形模型為例，說明計算步驟。

讀者請注意，本章的計算方法及技巧，都是在草創階段。結果亦屬初步。把這些草

創初步的東西拼入本書的原因，主要是因為以軌跡定熵的想法十分重要而尚不普及。*

1. 巧合次數和區域大小

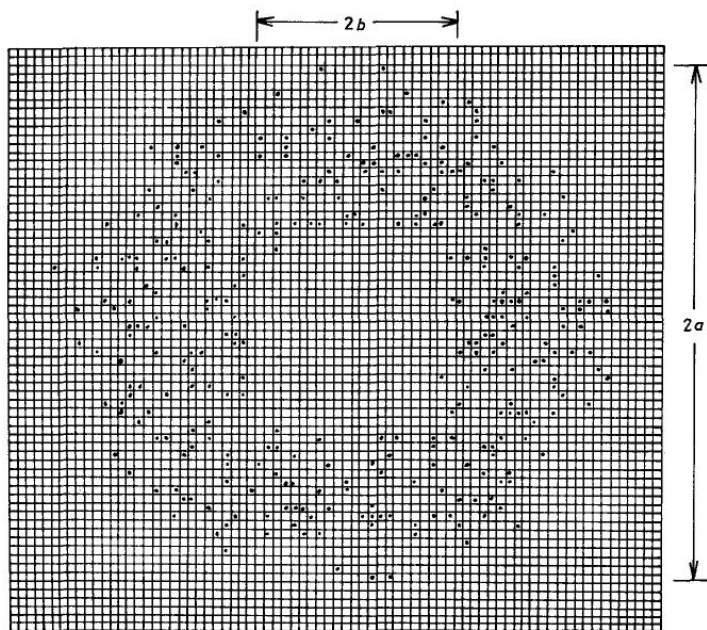


圖 1

從巧合次數求熵的基本原理非常簡單。今借圖 1 說明，圖示一羣黑點零亂地散布在棋盤上的一區域。散布的區域 Ω ，顯然是個銅錢形，這區域 Ω 的面積 Γ 是 $\pi(a^2 - b^2)$ 個格子，在這 Γ 個格子中，只有少數個格子有黑點，大多數是空的。如果我們沒有這張圖，只知道棋盤上每個格子內的點數，那這面積就不是這麼容易求出了。但是，如果我們曉得這些黑點是在 Ω 中作完全不規則的，完全散亂的分佈，則 Ω 的大小 Γ 可以估計。方法如下：

令黑點總數為 n ， Ω 中格子數為 Γ 。因為在 Ω 中分佈是散亂的，雖然 Γ 比 n 大很多，但仍會有些格子中佔著兩個黑點以上。任取一對黑點，這兩點落在同一格子內的機率是 $1/\Gamma$ ，我把它「巧合率」 $R = 1/\Gamma$ 。取 N_t 對黑點，則「巧合次數」 N_c 是 $N_t R$ 。 N_t 最多可以有 $\frac{1}{2}n(n-1)$ 。因此，如果巧合次數測出了，則 Γ 可以求出

$$\Gamma = \frac{1}{R} = \frac{N_t}{N_c}. \quad (1)$$

這個測 Γ 的方法，可稱作「巧合法」。這法子很簡單，它用不著考慮分佈區域的形狀，或其他幾何性質。這法子可以用來求熵，每個棋盤格子可以想作一形象，每個黑點可想

*本章材料出自研究報告，見馬上庚 (1981)，Ma(1981)。

作軌跡中的一形象。用巧合法求熵，就是從軌跡中挑出 N_t 對形象來，每對相同的形象，算一次巧合。如有 N_c 次巧合，則巧合率可照 (1) 算出，熵可用

$$S = \ln(1/R) \quad (2)$$

算出，這就是巧合計熵法的基本原理。

不過，如要實際的應用，還得先解決若干問題，澄清一些細節。我們先得複習一下軌跡和熵的重要性質，再定解決方針。

以上我們假定分佈在 Ω 中的點是完全散亂的，也就是有平均的機率分佈。我們現在把這條件放鬆一些，以包括不平均分佈的情形。我們把軌跡中的諸形象分成組，令每一組 λ 佔去的時間為 $\mathcal{T}_\lambda$ ，機率為

$$P_\lambda = \mathcal{T}_\lambda / \mathcal{T}. \quad (3)$$

$\mathcal{T}$ 為總觀測時間。現在假定每一組 λ 中的各形象是平均地分散在一區域 Ω_λ 中，令 Γ_λ 為 Ω_λ 的容積， R_λ 為此區域中求得之巧合率，現在定熵為 $\ln(1/R)$ 之平均值

$$S = \sum_{\lambda} P_\lambda \ln(1/R_\lambda), \quad (4)$$

是為 (2) 之推廣式。 R_λ 為先任取 λ 組中一形象，再任取一形象而得巧合之機率

$$R_\lambda = P_\lambda / \Gamma_\lambda, \quad (5)$$

P_λ 是得 λ 組中任一象之機率，而且恰巧選得先定之象之機率為 $1/\Gamma_\lambda$ 。令 $N_{t\lambda}$ ， $N_{c\lambda}$ 為在 λ 組內所取之比較次數及所得之巧合次數，則

$$S = \sum_{\lambda} P_\lambda \ln(\Gamma_\lambda / P_\lambda), \quad (6)$$

$$\Gamma_\lambda = N_{t\lambda} / N_{c\lambda}.$$

至於如何分組，則要看應用情況。例如，由於和環境的能量交易，物體的總能量不保持一定，則 λ 可用來指名不同的能量。

有兩點要留意：① 巧合法的用途在求 Γ_λ 。而機率 P_λ 在普通的數值形象計算中可直接由 $\mathcal{T}_\lambda$ ，(3) 求得，或由其他方法獲得。② 分組不能分得太細，細分的極端是每一形象成一組，(4) 變成

$$S = - \sum_s p_s \ln p_s \quad (7)$$

此地 s 是指名各形象。但是如要測定 p_s ，我們必須測定軌跡在 s 形象的時間 $\mathcal{T}_s$ 。這時間無法測定，除非形象之總數很小使 $\mathcal{T}_s$ 相當長。常言統計力學和資訊論相同，這一點我們要澄清一下。在資訊理論中，(7) 是一基本公式， s 指名符號， p_s 為其在使用中 (文字) 出現的機率， S 用來度量這些符號可以確定多少消息。各符號相當於統計力學中物體之各形象，符號在文字中出現相當於軌跡。在資訊論中，符號之總數很小，每個符號

在使用中出現很多很多次，所以每個 p_s 都可以正確地測出。在統計力學中，情形完全不同。 s 之總數很大而軌跡短。在一軌跡中，只有一極小部分的形象出現。因此，一般情形下，每一組 λ 必須包括很多 s 才能使 P_λ 為可測之量，因此從直接測定的觀點來看，(7) 在資訊論中為一實用的定義，而在統計力學中並無直接用途，不合為熵之定義。如果就 (7) 而以資訊論來討論統計力學，則有失重點。

2. 物體各部之獨立性

這巧合法可以用較少數的點來測定一個很大區域的容積，即 $n \ll \Gamma$ 。但是，這法子顯然是有其限度的。剛才提過 N_t 最多不過 $\frac{1}{2}n(n-1)$ ，所以

$$N_c \leq \frac{1}{2}n^2/\Gamma. \quad (8)$$

巧合次數 N_c 必須相當大。即 $N_c \gg 1$ ， Γ 才是個有意義的數字，因此 n 不能太小，即

$$n \geq \sqrt{2\Gamma}. \quad (9)$$

因此，軌跡必須很長，因為須要測定的 Γ 總是非常大的。由 N 個單元構成的羣體，它的 Γ 是以 N 的指數式增大

$$\Gamma = e^S, \quad (10)$$

$$S \propto N.$$

但是軌跡之長度 n 是和 N 及觀測時間 $\mathcal{T}$ 成正比

$$n \sim N(\mathcal{T}/\tau) \quad (12)$$

即物體的形象在時間 $\mathcal{T}$ 內改變了 n 次。 τ 是每一單元改變一次所需的時間，如果 N 很大， $\mathcal{T}$ 在合理範圍內，則 (9) 是一個不能滿足的要求。這確是一個困難，但這困難並不是太嚴重。 Γ 之以 N 之指數式增大，是由於物體各部大致互相獨立。(見第十二章)。這是說，間隔遠各部的分子運動是互不相干的。如果 $A(\mathbf{x}_1)$ 是在 $\mathbf{x}_1$ 的某運動變數， $B(\mathbf{x}_2)$ 是在 $\mathbf{x}_2$ 的一變數，且 $|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2| \gg \xi$ ，則

$$\langle A(\mathbf{x}_1) B(\mathbf{x}_2) \rangle - \langle A(\mathbf{x}_1) \rangle \langle B(\mathbf{x}_2) \rangle = 0 \quad (13)$$

此地 $\langle \dots \rangle$ 是在觀測時間內之平均值， ξ 是「相干距離」。物體如比 ξ 大很多，則是由許多大致互相獨立的部分組成。每一部分都比 ξ 大。總熵是各部分熵之和。各部分的總數是和 N 成正比，所以 $S \propto N$ 而 Γ 隨 N 之指數式增大，因此，只要 ξ 夠小，這「巧合法」可以用來求物體各部分的熵。

如果一物體有兩個獨立部分， A 和 B ，則巧合率 R 是 $R_A R_B$ 。因為巧合在 A 內發生也同時在 B 內發生的機率是兩分別發生機率之積，因此

$$\begin{aligned} S &= \ln [1/(R_A R_B)] \\ &= S_A + S_B \end{aligned} \quad (14)$$

獨立巧合率相乘和熵相加的特性是並行的，如果把一物體分成大致獨立的部份，則

$$S = \sum_A S_A + \sum_{A,B} S_{AB}。 \quad (15)$$

式中 S_A 是 A 部分的熵。如果 A 和 B 相鄰，則不完全互相獨立而需要 S_{AB} 作為修正。 S_{AB} 可以從 S_A ， S_B 和 S_{A+B} 求得

$$S_{AB} = S_{A+B} - S_A - S_B \quad (16)$$

式中 S_{A+B} 是由 A 和 B 合成的熵。各部的獨立性，使總體的各性質可以由小部分 (比 ξ 大些) 的性質推測。就因為這一點，一般的數值演象模型可以用來推斷許多羣體性質，即使這些模型只用上幾百或更少個運動單元。這些模型雖小，但只要比相關長度 ξ 大些就夠了。用更大的模型，只把各部獨立性顯示得更清楚而已。當然， ξ 的大小要看討論的問題而定，如果 ξ 很大 (例如在臨界現象問題中) 則直接的演象模型在今天的計算能力內是不管用的。此地討論的巧合法，也只能實用在 ξ 較小的情形。

3. 相干時間

「巧合法」須要檢驗不相干的各形象。雖然軌跡並非一系列完全散亂的點，但相隔長時間發生的各形象是獨立不相干的。如果 A 為某運動變數在某時刻之值， $B(t)$ 為某變數在時刻 t 之後之值，且 $t \gg \tau$ ，則

$$\langle AB(t) \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle = 0。 \quad (17)$$

τ 是「相干時間」，如果觀測時間比 τ 大很多，我們可以選擇相隔 τ 以上的形象來比較。(17) 指出相隔時間久的運動間的獨立性，(13) 指出相隔距離遠運動間的獨立性。這些特性是此地計算的必須條件，在此地的討論中，我們只假定這些條件成立，而不深究其來歷。

基本原理的陳述到此為止。當然還有許多原則上和實際運算的問題，我們希望在以下討論計算步驟時大致予以澄清。

4. 計算過程

現在，我們把上述的巧合法用來計算易形模型的熵，列出實際計算步驟，當作一示範例子。計算有兩個階段，第一是演算出一段軌跡，第二是求巧合次數。第一段即是普通的演象計算，其結果是第二段的輸入資料。我們主要的討論是在第二段，為求明確，我們先把第一段交代清楚。(演象原理，及細節，見第二十章)。

(甲) 易形運動模型

這模型的形象是由 N 個單元 $s_1, \dots, s_N$ 之值確定。每個單元之值是 $+1$ 或 -1 ，它的改變依照以下的運動規則：從任一時刻 t 的形象，我們可算出每個單元的改變率（單位時間內的改變機率）：

$$W_i = \frac{e^{-s_i h_i / T}}{\cosh(h_i / T)} \quad (18)$$

此處 T 是此物系的溫度， h_i 是加在 s_i 上的引力

$$h_i = h + \sum_j J_{ij} s_j, \quad (19)$$

h 是外加力或「磁場」，末後一項是各單元加在 i 單元的總力， J_{ij} 是單元 i 和 j 之間的作用強度，是已知且不變。現在運動規則已完全確定了。

軌跡是由以上機率，及計算機內的隨機數程式演出。細節請看第二十二章，第 3 節。

隨機數之參與，並不是必要。在此用一隨機演象模型，純是為了方便。由軌跡求熵的原則，合用於任何軌跡，唯一的條件是長時間、長距離外的獨立性。這種獨立性也就是平衡的特性。

(乙) 計數程式

這程式是要把軌跡中的幾個形象記錄下來，然後一對對抽出來比較，看有多少次巧合。

以下所敘述的程式是一個簡單而效率不高的程式，目的是闡明「巧合法」的原理。

這程式不直接記錄軌跡中的形象，而只把一連串變值單元的名字 $i_1, i_2, \dots, i_n$ 記下來。要比較兩個形象，只須考慮這兩形象發生時刻之間的改變。例如，要比較 i_2 前的形象 A 和 i_{10} 後的形象 B ，我們算一下 $i_1, i_2, \dots, i_{10}$ 這名單中有幾個出現單數次的單元。一個單元如改值雙數次，就等於不改。改值單數次的單元總數，叫做 A, B 之「差別」，如無差別，則 A 和 B 為同一形象，於是我們得到一巧合。以下再談一些細節。

(丙) 能量和形像的有效體積

這模型是一個定溫物系，能量有其起伏，所以須要把形象按能量 E 分組，計算 $\Gamma(E)$ ， $P(E)$ ，並用 (6) 求熵：

$$S = \sum_E P(E) \ln \left[\frac{\Gamma(E)}{P(E)} \right] \quad (20)$$

E 組之機率可由演象程式供給，

$$P(E) = \frac{\mathcal{T}(E)}{\mathcal{T}} \quad (21)$$

$\mathcal{T}(E)$ 是能量 E 出現的時間， $\mathcal{T}$ 是整個軌跡的總時間，因此出現的能量也必須記錄下來。

為求增加巧合次數，我們可以把巧合的定義放馬虎一點。比較一對形象時，只要它們的差別不超過 m ，且能量相同，就算是巧合。 m 是一個小整數，如 0, 1 或 2。如 $m = 0$ ，則巧合的定義和先前的一樣。令 V_s ，為形象 s 的「有效體積」，也就是和 s 差別不超過 m 的形象的總數。也就是說，如果 s' 和 s 之差別不超過 m ，並和 s 有相同能

量, s' 就算在這體積內 (如 $m = 0$, 則 $V_s = 1$) 計算巧合率時, 比較次數必須照 V_s 斟酌修正。 V_s 必須在演象程式中算出, 並記錄下來備用。沒有其他東西要記錄了。

(丁) 程式的限度

以上所述的程式可以用來計算多大的熵? 一次分析多少單元? 答案自然要看是用在那個問題上。不過我們現在可以粗略地估計一下一般的限度。如果軌跡有 n 個形象, 分成 k 組, 每組中的 n/k 個形象有差不多一樣的能量, 於是每組中的巧合次數約為

$$N_c(E) \sim \frac{1}{2} \left(\frac{n}{k} \right)^2 \frac{v}{\Gamma(E)} \quad (22)$$

式中 v 大約是一般 V_s 之值。 N_c 越大, 求他的 $\Gamma(E)$ 越準, 如果要求 $N_c(E) \geq 25$ 則可以量出的熵最大限度是

$$S \sim \ln \left(\frac{v}{k^2} \right) + \ln \left(\frac{n^2}{50} \right) \quad (23)$$

為增大此限度, 可以把 v 加大, k 減小, 但實際上是否可以辦到, 則要看是什麼題目了。如果 v 夠大, (23) 右第一項不很重要, 則出現的形象的總數 n 可以決定 (23)。如果 $n \sim 10^6$, 則 $S \sim 23$, 即使 n 大很多, S 也不會大很多。如 n 只有 1000, S 也不會小很多。這當然是因為對數隨 n 的變化很小。如果每單元有熵 0.5 則這程式可以測量 $N \sim 40$ 個單元。因此, 這程式的應用, 只限於很小的物體, 或者可以分成大致獨立小部分的物體。當然這要求限制了程式的應用範圍, 但並非太嚴重, 可用範圍仍相當廣。

以上的程式, 已被用來計算「混凝磁體」模型的熵[†]。

當然以上的程式可以改良的地方甚多, 最重要的是如何選擇運動單元並分組, 使不相關的單元分在不同組里。如此, 巧合計數法可以發揮最大的效用。

5. 暫穩態的熵

許多暫穩物體, 都有大小懸殊的時間尺度, 例如在 H_2 氣體中, H_2 的自轉 (1 或 0) 很少會因碰撞而改變, 所以其相關時間很長。分子速度的相關時間, 即平均自由時間, 卻很短。因此只要觀測時間長度是在這長短尺度之間, 平衡性質就十分明確。長的不必管, 只要注意短的。(見第八章)。

但許多物體中, 長的短的時間尺度沒有明顯的分野, 而是從長到短, 樣樣都有。這種頭痛的尺度分佈, 常在「混凝」物質中出現。形象空間被高低不一的屏障隔成許多區域, 低的易過, 高的難越。因此, 軌跡分佈的區域, 要看觀測時間的長度了, 熵的值亦然。我們可以大致估計一下熵如何隨這時間長度而異。越過一個高度 Λ 的屏障, 約需時

$$t \sim \tau_0 e^{\Lambda/T}。 \quad (24)$$

式中 τ_0 是一短時間尺度, 即無屏障時的相關時間。當 $t \gg \tau_0$, 高於

$$\Lambda_c \sim T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \quad (25)$$

[†]Ma and Payne(1980)。

之屏障實在是過不了，而低於 Λ_c 的可以輕易越過，因此，熵之值大致是以觀測時間之對數而改變。這種改變很小，尤其是在低溫。熵的意義仍不含糊。

6. 熱力學第三定律

在熱力學中，兩平衡態，1 和 2，的熵之差是

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dT}{T} \frac{dQ}{dT}. \quad (26)$$

1 和 2 必須由可逆過程相連。 dQ/dT 是在此過程中，一步步用實驗測定的熱容率。除了一積分常數外，(26) 可作熵的實驗定義。這常數可以用高溫氣態的熵來決定，(用理想氣體理論)，或令 $T = 0$ 時的熵為零，(熱力學第三定律，見第二十三章)。

一般模型的熱容率，可以用數值演象算出。再用 (26)，我們可以算出熵。因此，軌跡和熵可以連上。不過，這個計算是和以上討論的完全不一樣。它必須要一連串其他平衡態的軌跡，不只是觀測下平衡態的軌跡，所以不合乎由觀測下軌跡求熵的要求。

在 (26) 式中，1 和 2 之間的過程必須要是可逆的。否則 (26) 的意義就不清楚了。這個條件相當苛刻。不可逆的情形是：當溫度加高再降回原來溫度，而軌跡從一區域轉到了另一區域，不回到原來的區域。有時，不可逆的現象不十分明顯。例如，玻璃可以有許多不同的結構。加溫再冷卻後，結構就變了。不過，這不同的結構常有相同的大尺度性質，很難察覺不可逆現象的發生。

當然，不管可逆不可逆，(26) 可以用來作熵的定義。這個定義，是一般討論玻璃所用的。

我們由高溫的熵來定 (26) 所做的積分常數。如果在高溫和 $T = 0$ 之間有不可逆情形發生，則積分所得之熵在 $T = 0$ 就可能不是零，違反了熱力學第三定律。這是所謂「凍結熵」。由軌跡求出的熵是不會違反第三定律的，因為它直接度量軌跡在形象空間里的活動範圍。當 $T \rightarrow 0$ ，運動停止，這範圍就縮小到一點了。這運動停止的情況，是第三定律的基本含義。

所以，若有不可逆的情形發生，則在某些溫度下，此地所定義的軌跡熵會與 (26) 定義之比熱熵有差異。這差異可用來作不可逆程度的一種度量。注意，如加熱 dQ 則比熱熵之改變 dS' 為

$$dS' = \frac{dQ}{T} \quad (27)$$

這即是 dS' 的定義 (26)。但是，軌跡熵之改變 dS 就可能大些

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (28)$$

因為加熱過程可能是不可逆。

注意，在去熱時，即 $dS < 0$ 時，熵之降低比 dQ/T 要多，即 (28) 的反向過程。這是因為溫度降低，時間尺度也改變，軌跡被限制之故。但這並未違反熱力學第二定律。

如果去熱時熵降低得多了些，但加熱時熵又增加得多了些。因此無法用這多降之熵把熱轉成功能。

討論問題二十五

1. 一羣點在平面上，或任何連續空間中的分佈，都可以用巧合法測量它的散亂程度。由圖 1 可見， Γ 是和格子數成正比，(見 (1))，和一格子大小 v 成反比。令 $S(v) = \ln \Gamma(v)$ 。

(A) 以 $S(v)$ 為 $\ln(1/v)$ 的函數作圖。如分佈完全散亂，該得何種圖形？(答：直線，斜率為 1)。

(B) 用此法考驗一隨機數列。從計算機取 $(0, 1)$ 平均分佈數列。

(C) 用此法考驗數列

$$X_m = \sin(2^m) \quad , \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (29)$$

注意，如果有 n 個點，有格子 $i = 1, 2, \dots, M$ ，格子 i 中有 n_i 個點，則 (1) 的 N_t 和 N_c 是

$$\begin{aligned} N_t &= \frac{1}{2}n(n-1) \\ N_c &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i(n_i-1) \end{aligned} \quad (30)$$

注意，在 (29)， 2^m 事實上只是 2^m 除以 2π 的餘數，這些餘數，照我們的直覺，該是平均分佈在 0 和 2π 之間，因此，(29) 的各 x_m 不會作平均分佈。

復習問題十一，3, 4。

2. 從純粹牛頓力學觀點來看，形象空間是一連續性的空間。因此，如無量子力學，熵必須由畫格子來定義。因此，熵的值和格子大小有關。但如格子取在適當範圍之內，使熵和格子大小成上題所說的直線關係，則熵的定義不含糊，試討論此問題。注意，由此可見，牛頓力學至少須在某一尺度內，造成先後獨立的軌跡，使一羣散亂的點得以取出。
3. 第 4 節講的一些細節，只是用來示範，而不是很有效率的方法。計算機專家們有不少比較數目字的方法。例如，有一列數字 $A_i, i = 1, 2, \dots, n$ 。有所謂「排列程式」，把這些數字依大小排列起來。相同的數字，因而在排成後相鄰。此類程式，所費時間約和 $n \ln n$ 成正比。

(A) 如何把物體的形象表成一數字？

(B) 如何用排列程序求巧合率？

試討論各細節。

4. 另有一種方法，可以用從軌跡求熵。其推導如下。令 $s_i, i = 1, 2, \dots, N$ 為運動變數， $P(s_1, s_2, \dots, s_N)$ 為這些變數的聯立機率。把熵寫成

$$S_N = - \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} P \ln P. \quad (31)$$

(A) 令

$$P(s_1, s_2, \dots, s_N) = p(s_1 | s_2, \dots, s_N) P(s_2, \dots, s_N) \quad (32)$$

$P(s_1 | s_2, \dots, s_N)$ 為 $(s_2, \dots, s_N)$ 一定下 s_1 的機率， $P(s_2, \dots, s_N)$ 為 $(s_2, \dots, s_N)$ 的聯立機率。

試證

$$S_N = - \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} P(s_1, s_2, \dots, s_N) \ln p(s_1 | s_2, \dots, s_N) + S_{N-1}. \quad (33)$$

S_{N-1} 是 $(s_2, \dots, s_N)$ 的熵。

如果 s_1 只和鄰近的少數單元 $s_2, \dots, s_m$ 有關，則

$$p(s_1 | s_2, \dots, s_N) = p(s_1 | s_2, \dots, s_m), \quad m \ll N. \quad (34)$$

(B) 令 $P(s_1, s_2, \dots, s_m)$ 為少數 m 單元的聯立機率。

試證

$$\begin{aligned} S = & - \sum_{s_1} \dots \sum_{s_m} p(s_1, s_2, \dots, s_m) \ln p(s_1 | s_2, \dots, s_m) \\ & - \sum_{s_2} \dots \sum_{s_m} p(s_2, s_3, \dots, s'_m) \ln p(s_2 | s_3, \dots, s'_m) + S_{N-2}. \end{aligned} \quad (35)$$

(C) 以上每一步分出一單元。最後 S 中的每一項都只含條件機率，只和鄰近的少數單元有關。如果這些條件機率可以從軌跡求出，則 S 就可以算出。

試把 (A), (B) 步驟用到一度空間的易形模型。

(D) 試分析二度空間易形模型。如果每個條件機率是四個鄰居形象一定下的機率，則此法就可以說是非常理想。但可惜免不了少了幾個鄰居。因此，條件機率反而得包括距離較遠的單元，免不了涉及相干距離內的許多單元。

(E) 試討論此法之優點與缺點。這方法用途甚廣，原先並非用來分析數值演象的，文獻中的推導亦和以上的不大一樣，讀者可參考 Kikuchi (1955), Alexandrowicz (1975), Meirovitch (1977)。

5. 試將本章所定的熵，用到上一章粘液瓶示範的分析上。顏料分子的軌跡是什麼？如何定巧合率？

從上章問題 1 開始。

6. 物體各部份之大致獨立，為定義熵的必要條件。不過這些「部份」並不一定要按照位置來分。只要可以把 N 個變數分成 m 組， $m = O(N)$ ，各組大致獨立，就行了。

(A) 討論理想氣體的情形。(提示: 按動量分)。

(B) 討論晶體振動情形。

第二十六章 基本假設的來源

統計力學的發展很奇怪。在序中提過，它是一門「頭重腳輕」的學問。從基本假設出發，主要是向上發展。物理、化學、材料等各行各行的專家，把它應用到各種模型上，成功地解釋了不少現象。數學家把它美化、抽象化，用嚴密的證明導出它的一些後果。向下的發展，就比較差了。物理學家們對基本假設的根源，雖有興趣，但不很熱衷，這問題太難了。

物理學家本來沒有逃避難題的習慣，大概感於應用的成就，看輕了了解根源的重要。於是這向下探源的工作，雖本是物理學家的事，卻交到一些大數學家手中。只可惜數學家喜歡的是漂亮的數學，有時會把物理的一些要求忽略了。

事實上，基本假設的了解，不只是一個物理問題。也是對所有不規則現象的了解。如何從規則的運動定律，導致不規則的結果？這是一個很普遍的問題。

原理方面是一難題，應用方面，也並非容易。雖然應用相當成功，但是大多計算都用不一定可靠的近似法。照以上諸篇的經驗，一旦交互作用不能略去，則問題變得非常困難。這困難和對基本假設的難題，大概是分不開的。

在這一章，我們先總結一下本書對基本假設的看法，也就是對統計力學的基礎的看法。再討論「遍歷性」、「系集」、「混合性」之類的觀念。然後對傳統的一些看法作一檢討和批評。軌跡的「不穩性」，在本章也略作介紹。

這一章的討論，不能算是對統計力學現狀的客觀描述，而是本作者的一些主觀意見。這些主見，在以上諸章已反覆說過多次。此地再總結一下。

1. 基本假設

現在先復習一下基本假設在以上各篇的講法。我們把運動變數分成兩類；一為不變者，即在觀測時間內不變者，二為快速變動者，即在此時間內不斷地改變者。然後我們定義「活動範圍」為所有變動變數所包括的形象之集，即合乎不變者條件下，(即不變者為定值) 所有形象之集。以上諸篇再三強調；不變者是在觀測時間內的不變者，視時間長短而異，在許多情形下，那些變，那些不變，並非顯而易見。活動範圍的嚴格定義，不免要用到詳細運動軌跡。

令 Γ 為活動範圍之體積，即範圍內形象之總數。基本假設是：熵為 Γ 之對數

$$S = \ln \Gamma. \quad (1)$$

這假設還要加上以下的條件才有用，這條件是

$$S = O(N), \quad \text{即} \quad \Gamma = O(e^N). \quad (2)$$

N 是粒子數或變數的總數。從 (1), (2) 整個熱力學可以推出，所有的平衡性質可以算出。這是第二篇的結論，也是第二十三章的討論內容。注意，條件 (2) 極為重要，沒有它，就沒有熱力學。在第四篇以下，我們把這條件看成各運動變數的大致獨立性。因此，(2) 就是獨立性的假設。在討論中央極限定理時 (第十二章，及在第六章末)，我們指出，大值變數 ($O(N)$ 變數) 的時間平均值和它在活動範圍中的平均值相同。再者，大值變數的起伏，循常態分佈，為 $O(\sqrt{N})$ 。這個結論也可以寫成

$$P(R) \equiv \frac{\mathcal{T}(R)}{\mathcal{T}} = \frac{\Gamma(R)}{\Gamma}, \quad (3)$$

$\mathcal{T}$ 是總觀測時間， R 是一子集，其容積為 $\Gamma(R)$ 且大小和 Γ 相若：

$$\Gamma(R) = O(e^N). \quad (4)$$

$\mathcal{T}(R)$ 為軌跡在 R 內的逗留時間。這些也是 (2) 的結果。(見第十二章) $P(R)$ 可以解釋成形象在 R 內的機率。注意，($\mathcal{T}$ 為有限時間，絕不能看成 $O(e^N)$ 的大數。 R 必須是大子集，否則 (3) 無意義，(見第十二章第 9 節)。大值變數的起伏，和熱位能的微分有直接的關係，(見第十三章)。此地「大值變數」指物體各部變數之和，如總磁矩是各部磁矩之和。其平均值可能是零。此類變數也包括了像

$$\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

這樣的變數，它是密度乘 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 之和。總之，上述的基本假設，足以用來分析所有熱力和散射實驗。

總言之，(1) 是一個了不起的大膽假設，它把微觀運動變數經 Γ 和熱力學的熵連了起來。從推理的觀點來看，(2) 是這假設的根本。要了解統計力學，必須了解 (2)。

現在我們先提一下「遍歷性」和「系集」，這是統計力學發展過程中兩個重要的觀念。

2. 遍歷性和系集

上述基本假設，並不是一個過分苛刻的要求，因為我們只討論大值變數，及大區域。讀者須注意，在文獻中，這基本假設以各種不同的方式出現，內容亦常不同。波次曼寫下這假設時，他的想法是：軌跡會經過活動範圍中的每一形象，即有「遍歷性」，因此無

限長時間平均等於範圍平均。這想法是錯的，因為這無限長的時間必須比 $O(e^N)$ 長很多，而一般觀測時間為 $O(1)$ 。要使任何一變數的時間平均等於其範圍平均，是一苛刻的要求。本書說法並不作此要求，而只要求大值變數的時間平均等於其範圍平均。這要求不苛刻，因為大值變數之值，在活動範圍中幾乎到處一樣，軌跡不必經過每一形象，即不必「遍歷」。

軌跡的遍歷性，一直是力學中的一大問題*。許多數學家致力於證明某些模型的遍歷性。只可惜成果對統計力學還沒有很大的幫助。

讀者請注意，文獻中名詞的定義並不統一。「遍歷」一詞在不同的文章內可有不同的含義。有些地方它的意義如上述。有些地方，它指軌跡「大致」經過每一點。有些人則稱基本假設成立的情形為「遍歷」，凡基本假設不合用為「不遍歷」，真是一團糟。讀者必須要了解當時意義，以免受害。

波次曼的「遍歷」說，立刻被人攻擊，他的一整套理論，包括 H 定理，也都被人懷疑。大概因此他憂憤而終。

波次曼以後的統計力學，教吉布士打扮了一下，成為今天的一般說法，也就是所謂「系集」說。

系集說是把一物體的平衡態想成一「系集」，即無限多個結構相同的物體。每物體的形象都是形象空間中的一點。這些點分佈在形象空間內，可想成一「理想氣體」，(每一點為一「分子」，需要至少 $\sim e^N$ 個「分子」來定義分佈)。

平衡態的性質，是這系集的平均性質。這種抽象的看法，有很多好處，因為我們對一團氣體的流動、分佈有相當強的直覺。吉布士因這想法，推出了不少有用的公式，(相當於第七章的計算法則)，和應用結果。系集也成了傳統的基本觀念。

不過這系集只是一個抽象的東西。事實上是只有一個物體，沒有無限多個。這一點吉布士本人在他書中也指出，但今天卻常被忽略。系集這觀念，只是數學觀念，它並不能解決波次曼假設的問題。如果波次曼的「遍歷」被斥為不合事實，那這系集更是不合事實了。系集說的內容和波次曼假設相同，它把系集分散在活動範圍。系集平均即活動範圍平均。

吉布士之後，許多學者企圖把這系集觀念更抽象化，或賦予更實在的意義。今天，最普遍的想法是以系集表示實驗者對物體的知識†，或「不確定程度」。這種不確定的程度是看成一種「事前機率」，也就是說，在觀測之前，物體形象有一個機率分佈。對這種看法，在以上諸篇已批評了不少，(尤其是在第二十四章)。在下一節我們再把這種看法和本書的看法作一比較，並作一檢討。在此我們先提一下系集觀點的一些常識。

系集即是形象空間中的一團雲霧，它的密度可用一分佈函數 ρ 表之。現在假想形象空間是一 $6N$ 度空間，物體是 N 個粒子，其運動遵守牛頓定律。吉布士討論 ρ 的改變，並把熵定義為

$$S_G = - \int \rho \ln \rho d\Gamma, \quad (5)$$

* 見 Arnold (1968)，楊維哲 (1978) 第六章，及其他“Ergodic Theory”方面的書。

† 見 Tolman (1962)。

此地的 ρ 適合歸一條條件 $\int \rho d\Gamma = 1$ 。(5) 的積分範圍是整個形象空間。

系集中的每一系的運動都遵守牛頓定律，走出一條軌跡來。各系走出的軌跡不會相交，(如相交，則表示同一起始形象可導致不同的運動軌跡)。讀者在學力學時，必曾學過「劉維定理」，即沿著軌跡，密度 ρ 不變。現在在形象空間中劃定一區域 $R(0)$ ，並令域中每點都照力學定律走動。這些點在一段時間 t 後成了另一區域 $R(t)$ 。根據劉維定理， $R(0)$ 和 $R(t)$ 的容積是一樣的，只是區域的形狀會改變。從這些結果可證明吉布士的熵 (5) 是個不變量。顯然 (5) 不能用來討論熵的增加現象。許多人設法解釋、修補這個「熵不變」的不合理結論。讀者不難想見，如果 $R(0)$ 是個超球似的區域，在長時間後， $R(t)$ 就會像變形蟲一般地走了樣，再拉成了細長的麪線狀物，蜿蜒曲折地糾成一堆。如果在 $t = 0$ 時 ρ 只在 $R(0)$ 內非零，則在時刻 t ， ρ 只在這種麪線中非零。(5) 是這麪球或麪線的體積，並不代表這堆麪線的混亂程度。我們不討論 (5) 的修補，因為它是建立在一個不正確的觀念上。平衡態本來就不是一個瞬時觀念，熵自然是須要一段時間來定義。這一點從本書一開始就強調。系集觀念企圖用無限多個物系的瞬時性質來代表平衡，是一個不合理的做法。這一點在第 5 節仔細再討論。

3. 混合性和獨立性

近代研究統計力學根源的學者，多致力於「混合性」的分析。所謂混合性，即指上節的「麪線」 $R(t)$ 均勻地分佈在活動範圍中，如果 $t \rightarrow \infty$ 。即

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(R(t) \cap R')}{\Gamma} = \frac{\Gamma(R(0))}{\Gamma} \cdot \frac{\Gamma(R')}{\Gamma} \quad (6)$$

R 是活動範圍的任一子集， Γ 是活動範圍的總體積， $\Gamma(R')$ 是 R' 的體積。也就是說 $R(t)$ 在 R' 內的體積，和 R' 的體積成正比。

混合性比起遍歷性來，要合理些。它的要求是任一區域 $R(0)$ 都會演化成一團平均分佈在整個活動範圍里的細絲。這混合性的分析是一複雜的數學問題，本作者是門外漢。有關這方面的書籍，最近有一些[†]。

混合性的理論，可以說是現在普遍被接受的想法。它比波次曼、吉布士時的思想進步，但仍可以說是由吉布士理論演化而來。

現在把本書的看法改寫成一個和混合性有點相似的式子，再作總檢討。本書的看法是：基本假設即是一獨立性的假設，也就是相干時間及相干距離的假設。

在第 1 節我們指出獨立性 (2) 是基本假設的根本。從上一章軌跡求熵的討論可見，活動範圍必須由軌跡來定義，來了解，而獨立性是用軌跡定義熵的必要性質。這獨立性是長時間外和長距離外的獨立。也就是說：有相干時間 τ 和相干距離 ξ 。如果 $|t_1 - t_2| \gg \tau$

[†]參考 Sinai (1977), Krylov (1979)。

或 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg \xi$, 則

$$\begin{aligned} & \langle A(\mathbf{r}_1, t_1) B(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle \\ & \equiv \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt A(\mathbf{r}_1, t + t_1) B(\mathbf{r}_2, t + t_2) \\ & \longrightarrow \langle A(\mathbf{r}_1) \rangle \langle B(\mathbf{r}_2) \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

平均值是在觀測時間 $\mathcal{T}$ 內的時間平均, $\mathcal{T}$ 可以有相當伸縮性, 即 $\mathcal{T}$ 的改變不影響平均值。 A, B 是在 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 附近的「局部」運動變數。「附近」是指比 ξ 小的距離。「局部」即是只和少數運動變數有關。

如果能從力學定律推導出 (7), 則活動範圍可定, (2) 亦成立, 整個基本假設就建立了。以上並沒有提供從 (7) 得 (2) 的數學步驟。這些步驟, 恐怕不是太容易的, 或許需要些其他條件。但主要的一步是要了解 (7), 即要了解獨立性如何從力學產生。

此地所謂的獨立性 (7) 和混合性 (6) 有何不同? 現在看一個簡單的例子。

假想兩個一度空間模型: (甲) 粒子被限在硬壁盒子中, 位置是 $0 < x < L$ 。(乙) 粒子被一彈簧緊住, 而作簡諧運動, 令其頻率為 ω 。現在看看此二模型的「混合性」如何。

圖 1(a) 中的黑餅區域, 經過一段長時間後, 變成圖 1(b) 中的黑麪條形區域。時間越久, 這些麪條越細越密。黑區的總面積不變, 只是把這黑餅拉成細絲而已。顯然這些細絲均勻地分佈在

$$a < |p| < b, \quad 0 < x < L. \quad (8)$$

的區域中 $\Delta p = b - a$ 是黑餅的直徑。這均勻的分佈在 $t \gg \tau$ 時發生

$$\tau \equiv \frac{\Delta p}{mL}, \quad (9)$$

m 是粒子的質量。我們可以說這模型是有混合性的。

模型 (乙) 不大一樣。圖 1(c) 中的黑餅會沿著橢圓軌道走, 形狀會稍變, 但不會被抽成絲。無論時間多長, 像圖 1(b) 那樣的情形不會發生。(見圖 1(d))。因此, 這模型沒有混合性。

因此, 從混合性的分析來看, 這兩模型完全不同。

但是, 從獨立性的觀點來看, 此二模型沒有什麼不同。即二者均無獨立性。二者都是週期性的運動, 都沒有紛亂現象發生。

本書的觀點不把起始的形象看成一羣點集, 而只考慮一個起始形象。模型 (甲) 的運動週期由 $|p|$ 決定, 是一個常數。

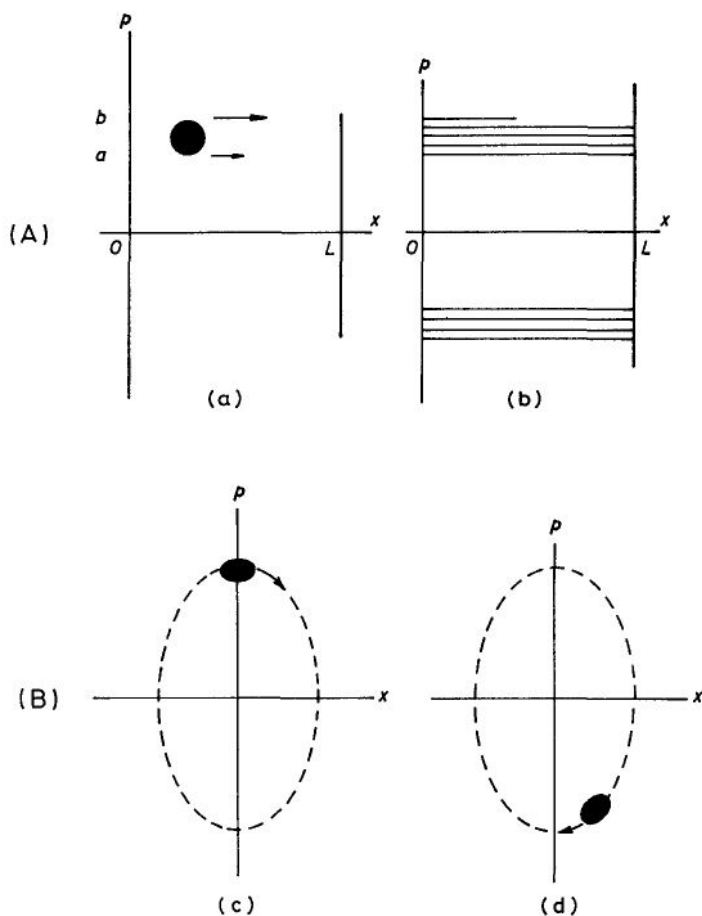


圖 1

以上的例子自然過份簡單。且不論在一般複雜的模型中 (6) 和 (7) 是否大不相同，至少這例子指出基本觀點的不同。

4. 機率和實驗

今天的文獻中，「機率」常指和吉布士的「系集」一樣的東西。討論平衡，討論熵的增加，總不免以機率分佈的演化為對象，看看這機率如何從一起始的分佈 (或「事前機率」)，逐漸分散開來，佈滿整個活動範圍。相干時間的觀念，是指這機率分散開來所需要的時間。

本作者以為，這「機率」的意義，非常不清楚。現在我們且不談量子力學。統計力學的概念應合用於古典力學。如果不先把古典力學的情形弄清楚，量子情形大概也弄不清。

一種說法是：這機率是代表觀測者的知識。他對物體知道得越多，則機率分佈越集中。這種說法顯然不合適。物體的運動，和觀測者的心理狀態不該有關係。照這說法，不同的人看同樣的物體時，就必須說這些人的知識完全一樣。這說法難以接受。

另一說法是：這機率代表實驗的結果，代表實驗量出的知識。這表面上看來比上一說法合理，「實驗」這名詞給人一種客觀的印象。但這說法和上一說法大同小異。問題是：什麼實驗？要做多少實驗才夠？或曰：「巨觀實驗」、「可能做到的實驗」。這答案不對的。從固定雜質的討論，及二十四章的重聚現象的分析可見，有時每一雜原子的位置都得算是已知。這是可能做到的實驗嗎？

統計力學文獻中討論的「實驗」，往往和真的實驗沒有什麼關係。例如，「正則系集」代表確定的溫度，實驗者可以確定能量到 $O(1/\sqrt{N})$ 的精確度。其他大值變數也可測準到 $O(1/\sqrt{N})$ 精確度。事實上， $N \sim 10^{22}$ ，故 $N^{-1/2} \sim 10^{-11}$ 。沒有什麼實驗可做到如此高的精確度，且不論總能量該如何測定。再者，如果「機率」趨於零，則解釋成「不會發生」，或「實驗看不到」。這也不合事實。例如，任何暫穩態，其「機率」都趨近於零，包括鑽石。今天的實驗室中的物體，大半是在暫穩態中。

文獻中的一大弱點，就是把活動範圍，或平衡態的機率分佈，看作理所當然的為已知。總能函數 H 一定，平衡機率就很簡單地定了，即所有能量為一定值 E 的形象有相同的機率。這種看法，可以說是研究氣體留下來的習慣。（本書已再次說明，活動範圍的決定，不是這樣簡單，而要看真正的軌跡如何分佈）。這習慣對分析統計力學的根源，是一大障礙。

本作者認為，吉布士的系集及機率，和力學扯不上關係，對統計力學而言，是不必要且不合事實的觀念。這些觀念，雖可以用來幫助我們作抽象的分析，但對探討統計力學的根源來說，是無關的。如要對這根源有正確的分析，必先擺脫這種系集機率想法的控制。

今天的計算機，已可以算出一些簡單模型的軌跡，已可以從軌跡算出各熱力性質和一切性質，（見第二十二章，及第二十五章）。所以「實驗」的問題，暫時不必介入根源的討論。這些計算機的數據，代表完全客觀的性質。當然，了解這些簡單模型並不足以奠定統計力學的基礎。但如果連這些模型的結果都不能了解，則真是「前途無亮」了。數值解只需要牛頓定律，根本不須要系集、機率的觀念。

本書對機率的定義大不相同。本書把機率看成一個整理資料的工具，不是一個物理觀念，不是一件必須品，純是為了方便。必先有數據，有資料，才能統計、分類、綜合、計算機率，平衡或不平衡，軌跡是所有的資料，一切性質必來自軌跡。

獨立性 (7) 是軌跡的性質。活動範圍須由軌跡定。平衡是軌跡的特性，因此不是一瞬時特性。在系集的看法中，平衡是一個瞬時的機率分佈。讀者到現在，應該對這兩種看法的不同，分辨得相當清楚。

以上對系集和文獻中的機率觀，作了十分嚴格的批評，是為了澄清最基本的觀念。但是，以上的批評，並不是對文獻中成果的價值予以否定。以上提過，我們對空間，對一團雲霧的流動、分散、有十分強的直覺。系集的看法，給我們一個新的抽象工具，而

且頗具一種美感。假想的數學觀念自然不該避免，但要認清楚，並作有效的利用。

5. 軌跡的不穩性

要從力學定律了解混合性或獨立性，是很困難的事。(6) 和 (7) 看來都和軌跡的細節相去甚遠。現在來討論一下「不穩定性」，看一些細節。不穩定性的意義大致如下。令 $s(t)$ 為軌跡。如果起始形象 $s(0)$ 稍改，成 $s(0) + \delta s(0)$ ，則軌跡的改變為 $\delta s(t)$ 。如果

$$\delta s(t) \propto e^{\alpha t}, \quad (9)$$

$\alpha > 0$ ，則軌跡為「不穩」。如果有許多不同的 $\delta s(0)$ ，成一小團雲霧，堆在 $s(0)$ 四週，則這堆雲霧就會散開。這合乎混合性的要求。這也就是所謂「失之毫厘，差之千里」。

在第 3 節的例子，模型 (甲) 中，如果開始時 p 改為 $p + \delta p$ ，則

$$\delta x(t) = \frac{\delta p}{m} t, \quad (10)$$

這也是不穩性，只是不如 (9) 之嚴重。

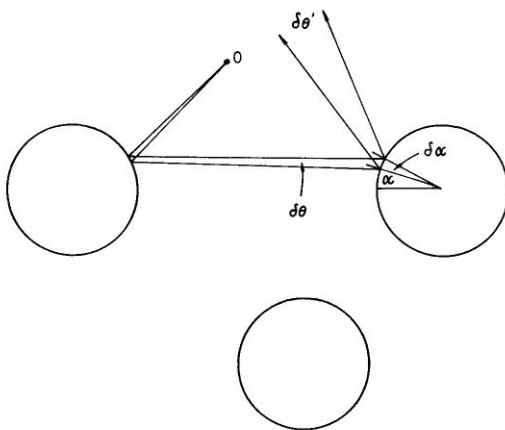


圖 2

現在看一較複雜的例子。假想一粒子和一些固定的硬球碰撞，如圖 2。現在只看一平面的運動模型。此粒子的形象是由粒子的位置和它的速度方向指定。速度的大小不變。現在且只看速度的方向。軌跡由原點開始。如果方向改了一點點 $\delta\theta(0)$ ，則軌跡就改了。每碰撞一次 $\delta\theta$ 都要改變。假定硬球密度很低，粒子的平均自由距離 λ 比球半徑 a 大許多。圖 2 示兩次碰撞的情形。由圖可見

$$\delta\theta' = 2\delta\alpha = \frac{2\lambda\delta\theta}{a \cos \alpha}, \quad (11)$$

因此， $|\delta\theta'| \geq (2\lambda/a)|\delta\theta|$ 。在 n 次碰撞之後，

$$|\delta\theta(t)| \geq |\delta\theta(0)|e^{t/\tau},$$

$$\tau \equiv \frac{\lambda}{(v \ln 2\lambda/a)}.$$
(12)

v 是粒子速度。這結果和 (9) 相同。如時間夠長，即

$$t \geq \tau \ln(1/|\delta\theta(0)|)$$

$$= \frac{\lambda \ln|1/\delta\theta(0)|}{v \ln 2\lambda/a}$$
(13)

則 $|\delta\theta(t)| \sim 1$ 。也就是說方向「亂了」。以上的分析，可以推廣到氣體模型，結果差不多。在此略提一下。

假想 N 個小硬球分子，半徑為 a 。假定分子密度很低。令 $\mathbf{r}_i, i = 1, 2, 3, \dots, N$ 為各球位置。

令

$$\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$
(14)

$\mathbf{r}$ 空間為一 $3N$ 度空間。這空間內有 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 個「圓柱」：

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq a, \quad i, j = 1, 2, \dots, N.$$
(15)

$\mathbf{r}$ 不能到柱內，這是硬球使然。於是，這些分子的運動可由 $\mathbf{r}(t)$ 代表。 $\mathbf{r}(t)$ 走的是直線，但一碰到一個圓柱面就被反射。這情形和上例相似。圖 2 中的圓餅子改想成 $3N$ 度空間的圓柱便成。

注意: $d\mathbf{r}/dt \equiv \mathbf{v}$ 是 $\mathbf{r}$ 的速度，且

$$v^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2$$
(16)

不變，因為 v^2 和總能量成正比。

現在我們跟著 $\mathbf{r}(t)$ 走，而得一條軌跡。現在把 $\mathbf{v}(0)$ 的方向稍改，成為 $\mathbf{v}(0) + \delta\mathbf{v}(0)$ ，看看 $\delta\mathbf{v}(t)$ 如何改變，一如上例，只是 $\delta\mathbf{v}$ 比上例的 $\delta\theta$ 要複雜。 $\delta\mathbf{v}$ 有 $3N$ 個方向。好在每次碰撞，只有兩分子參與。在兩分子的重心坐標系內，角度的分析和上例相似。大致說來，每次碰撞， $|\delta\mathbf{v}|$ 就增加約 λ/a 倍， λ 約是平均自由距離。不過，不同分子的碰撞，使 $\delta\mathbf{v}$ 的方向改變。不同分子碰撞所造成的 $\delta\mathbf{v}$ 的改變，是互相垂直的。例如，分子 1, 2 相撞，則只有 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ 改變，故產生

$$\delta\mathbf{v}_{12} = (\delta\mathbf{v}_1, \delta\mathbf{v}_2, 0, 0, \dots, 0).$$
(17)

如果分子 7, 8 相撞，則只有 $\delta\mathbf{v}_7, \delta\mathbf{v}_8$ 非零：

$$\delta\mathbf{v}_{78} = (0, 0, \dots, \delta\mathbf{v}_7, \delta\mathbf{v}_8, 0, 0, \dots, 0).$$
(18)

故

$$\delta \mathbf{v}_{12} \cdot \delta \mathbf{v}_{78} = 0. \quad (19)$$

這和第五章，第 9 節的分析相似。

因此，在 n 次碰撞之後， $\delta \mathbf{v}(t)$ 成為 n 個向量之和。這 n 個向量大致是互相垂直的，且

$$\begin{aligned} n &\sim \frac{t}{\tau_0} N, \\ \tau_0 &\equiv \frac{\lambda}{v}. \end{aligned} \quad (20)$$

v = (分子平均速率)。每個向量的大小約為

$$\delta \mathbf{v}_i(t) \sim \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{t/\tau_0} \delta \mathbf{v}_i(0). \quad (21)$$

注意， t/τ_0 是每分子的碰撞次數。

相干時間可以估計為 $\tau_0/\ln(\lambda/a)$ ，和 (12) 相似。既然各向量互相垂直，則它們撐起一個體積

$$\prod_i \delta \mathbf{v}_i(t) \sim \left(\prod_i \delta \mathbf{v}_i(0) \right) \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{3Nt/\tau_0}. \quad (22)$$

這個體積的增加是指數式的：

$$\left(\frac{\lambda}{a} \right)^{3Nt/\tau_0} = \exp \left[3N \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \ln \left(\frac{\lambda}{a} \right) \right]. \quad (23)$$

$\mathbf{v}$ 空間即是 $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 動量空間， $\mathbf{p} = \mathbf{v}m$ 。以上的分析，大致指出 $\delta \mathbf{v}$ 如何膨脹起來。注意：(23) 是一個 e^N 量級的大數。以上只是個粗略的討論[§]。

以上的分析，大致說明「不穩性」的意義。如果軌跡有不穩性，則很難「控制」，或「非常敏感」。因為起始的形象「差之毫厘」，到後來的形象就「失之千里」。如果有這樣的不穩性，「混合性」就該沒有什麼問題了。注意：不穩性是一個力學的結果，並未涉及機率的觀念。要用它來討論混合性，必先假想有「起始機率分佈」。

在此類分析中，很容易把混亂和獨立的假設漫不經心的加入。例如，在 (13)，我們假定在 $|\delta \theta(t)|$ 大到 1 以後，就和 $\delta \theta(0)$ 「無關」了，所以我們就可以不考慮 $\delta \theta(0)$ 了。事實上，以上的分析並沒有說 $\delta \theta(t)$ ，變大以後會有什麼樣的性質。(12) 只在 $\delta \theta(t)$ 很小時合用。 $\delta \theta(t)$ 變大之後的情形，我們不知道，自然沒有理由作結論。這樣的分析，不能看作混合性或獨立性的證明。(12) 或 (13) 只可以算是一個估計，假設 $\delta \theta(t)$ 變大後就和 $t = 0$ 時的情形無關，或獨立。不過這樣的分析，使我們對軌跡的特性，認識得深一點。

本節的內容一部份，來自閱讀俄人克瑞洛夫的書[¶]的心得。克氏的討論十分深入。但本作者的看法和他的不盡相同。

[§]更詳細的分析，見 Krylov (1979), p.193. 詳細則已但未見嚴密。

[¶]Krylov(1979)。

6. 一般獨立性問題

總結一下：從物理的觀點，了解統計力學，必須了解

(甲) 相干時間 $\tau = O(1)$ 的存在。也就是說，不但相干時間必須為有限，還須是 $O(1)$ ，絕不是 $O(e^N)$ 的大數。

(乙) 相干距離 $\xi = O(1)$ 的存在。也就是說，物體可看成大致獨立部份的組合。 ξ 必須是 $O(1)$ ，不能是 N 級大數。

這兩點是獨立性 (7) 的內容。

近年來，力學的研究，在計算不規則軌跡方面發展甚速。許多簡單的模型 (N 很小，只有 3、4 以下個變數)，含有不規則 (即先後獨立) 的運動。這些研究指出，不規則運動是牛頓定律的後果之一。不過，到現在為止，所用的 N 仍太小，不足以討論物體各部的獨立性，即相干長度 ξ 之存在。在 N 很小的情形下，不規則運動的研究仍在數值演象階段。深入的了解尚未達到。本作者認為研究方向應多著重於 N 值的影響，尤其是 N 在 10 左右。大 N 值即 $N \geq 10$ 造成的不規則運動，可能和小 N 值的情形不大一樣。

總之，我們對基本假設的了解，還幼稚得很。

雖然要從力學導出 (7) 看來是極其困難，但從日常生活的經驗，這種獨立性實在不稀奇。獨立性就是「不規則」和「紛亂」。在第三篇講了不少。獨立性既是如此普遍，它該不只是牛頓定律的結果。例如，如果我們能了解隨機數列，就能對基本假設有所了解。隨機數列可由一計算程式算出，應該較容易了解。

但事實上，隨機數列之所以不規則，也是一個「知其然而不知其所以然」的情形。

從分子運動，到擲骰子，到隨機數列，以至於股票市場，所有的不規則現象都還沒有被了解。紛亂的來源，似乎和複雜的程度有關，但不複雜的模型也可呈紛亂現象。這些問題，可能要等計算機的專家來幫助我們找答案。

7. 應用方面的困難

由以上諸篇的例子可見，統計力學的應用，是一個極端困難的數學問題。如果我們不能把模型轉換成一個類似理想氣體的模型，我們就無法解它。也就是說，我們必須把運動變數分成互相獨立的部分，再分別解每一部分。在理想氣體，每一粒子為一個獨立部份，在晶體模型，每一基本振動單元為一獨立部分，等等。

因此，如果有 N 個變數，我們必須要尋求它們之間的某些關係，把相干的部分「束成一網」，把獨立性明朗化。不只是本書中的各例，無論多複雜的解，(例如三度空間易形模型的嚴密解)，都必須把模型的獨立性和相干特性分開，才能解成。在目前，一般的模型都解不出，只能用各式近似法去試，或用數值解法。

本作者以為，這解題的困難，一部份來自我們對獨立性的缺乏了解，也就是本章討論的，對基本假設根源的缺乏了解。交互作用促成獨立性，但也是相干的來源。相干和獨立攪在一起，使題目難解。從力學定律，我們摸不到獨立性。而獨立性使基本假設的

應用簡化。

目前對數值解的依賴漸深。如第二十二章所說，數值解法十分重要，但從深入了解統計力學觀點來看，大概也不是長久之計。

討論問題二十六

1. 第 5 節的分析指出，氣體的相干時間約是分子的平均自由時間。這結論是有漏洞的。試由第二十三章，問題 1 指出這漏洞。

本題指出，有些特別情況下，相干時間很長。這些特殊情況，往往被忽略？

2. 試將第 5 節的分析方法，用到晶體振動模型。

(A) 用一度空間模型，見第八章第 3 節。用 (8.41) 為交互作用。先略去 α' 項。求運動方程式。

(B) 加入 α' 項，討論其效果。假設 α' 為小量。

(C) 求相干時間。

3. (A) 復習第十一章，第 2 節。此節指出，要檢驗一羣變數是否獨立，是頗不簡單的事，要一大羣變數互相獨立，是一個很嚴格的要求。

(B) 復習第十二章，第 5~8 節，中央極限定理的要求，及一般實驗觀測的要求，並不是嚴格的獨立性，而只是「大致」獨立性。

(C) 試討論熵的定義和獨立性的要求。到底需要多少獨立性才能給熵一個不含糊的定義？這問題不易回答。

4. 有些近乎哲學的問題，常在統計力學文獻中出現。例如時光的方向。從力學定律，看不出時光是倒流或是正流。但由擴散現象，可以察覺時光的方向。

事實上擴散仍不足以指定時光方向。如果在 $t = 0$ 時有一些溶質分子在溶劑中聯作一堆。過了一段時間，它們就散開了。但是，我們問，根據力學，他們在 $t = 0$ 之前，分佈如何？答案是：也是擴散的。因此，時光的方向對稱性仍在。

問題不是時光的方向，而是何以分佈隨 $|t|$ 的增加而散開。讀者試就第二十四章的黏液瓶示範，討論（推動把手時顏料分子散開、或聚合）此問題。

5. 混亂和預測

混亂、獨立，都是可以測定的性質。一系列隨機數是否夠亂，可以檢驗。只要由數列算出各相干值便是。

如果已經有了某隨機數列中的數字，如何從這 n 個數字計算下面 n 個數字？這是預測問題。

照經驗越亂越不容易預測。

當然，如解出計算隨機數列的程式，則以下的數字自然可算出，所以這是「解密碼」的問題。

亂的程度和難解的程度有何關係？讀者去想想。

注意，有種看法是：「亂」的定義就是不能預測。這種定義和此地的討論無關。

第七篇

凝結

這一篇分四章，討論和凝結現象有關的題目。凝結就是凍結，如水之結冰，順磁體之變成鐵磁體等等，在第十五章講的異態共存，就是不同的凝結態的共存。第十七章的易形模型是討論凝結的主要模型之一。本篇的重點在「凝結量」的出現及其性質與後果。異態共存可以想成物體在某些環境下，凝結量可以有不同的值，如果物體的一部分的凝結量和其他的部分的量不同，則為異態共存。如磁鐵的一半有向東的磁矩，另一半向西。(此地的磁矩為凝結量)。如溫度太高，凝結量就不見了。

第二十七章講平均力解法。這是一個近似算法。它的好處是簡單明瞭，並且把各種凝結現象的共同特性表現得很清楚，但嫌粗略。它把凝結量的起伏忽略了，因而有時導致錯誤的結論。第二十八章考慮異態共存的分界面，分析它的起伏。第二十九章講有連續對稱的情形。這情形下，凝結量可以有連續不同的值，如晶體中分子作規則排列，但如把所有分子平移，熱位能不會改變。平移使凝結量改變，且為連續性的改變。後果之一是「柔軟波」的存在，即能量非常低的運動狀態。它可以造成凝結量的大幅起伏。第三十章講超流性，把它用凝結現象來解釋。這一章的重點在凝結量的出現，超流態的暫穩性，及「缺陷」(漩渦)所扮演的角色。

第二十七章 平均力解

平均力解法是一個極其重要的方法。在許多較複雜的問題中，這是唯一可以用來作分析的工具。無論它是多粗略，且答案常常完全離譜，它的簡易明瞭使它在統計力學中佔有極重要的地位。用易形模型來說明這方法是最理想不過。本章不但要說明計算方法，要特別指出此法容易被誤解的地方。這法則是把運動單元看成獨立，即每一單元在一定的環境下運動，再由這些獨立運動的平均值來決定環境。

本章的主要討論模型是易形磁鐵模型。我們用平均力解法來分析鐵磁性，異態共存等性質。各種結論可以直接用到易形氣體模型，以解釋氣液共存現象。凡得瓦的氣液共存理論也是一個平均力解。在此也有詳細討論。向量模型也可以用平均力解法。各種不同的凝結現象的共同點，在平均力解分析之下，變得很明顯。

1. 平均力

在第十七章，我們討論了一度空間易形磁鐵模型之解。二度、三度空間的易形磁鐵模型就不容易解了。近似解因而十分有用。平均力解是一個最簡單的近似解，而且十分容易了解。令總能量為

$$H(s) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} s_i s_j J_{ij} - h \sum_i s_i, \quad (1)$$
$$J_{ij} = J, \text{ 如果 } i, j \text{ 相鄰}$$
$$= 0, \text{ 如不相鄰。}$$

每個單元 s_i 的環境包括外加磁場 h 及鄰近單元所達成的磁場。這總磁場是

$$h'_i = h + \sum_j J_{ij} s_j. \quad (2)$$

因為各單元不斷地改變，故 h'_i 也不斷改變。平均力法將 s_i 用其平均值代替，得平均力

$$h' = h + Jv\langle s \rangle. \quad (3)$$

因為每個 s_i 的平均值都一樣，我們把編號 i 略去不寫。(3) 的 v 是鄰居的總數。現在每個 s_i 都在一不變的磁場 h' 內。其平均值是

$$\begin{aligned} m \equiv \langle s \rangle &= \frac{e^{h'/T} - e^{-h'/T}}{e^{h'/T} + e^{-h'/T}} \\ &= \tanh\left(\frac{h + Jvm}{T}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

即

$$h = T \tanh^{-1} m - Jvm. \quad (5)$$

(h, m) 曲線見圖 1。

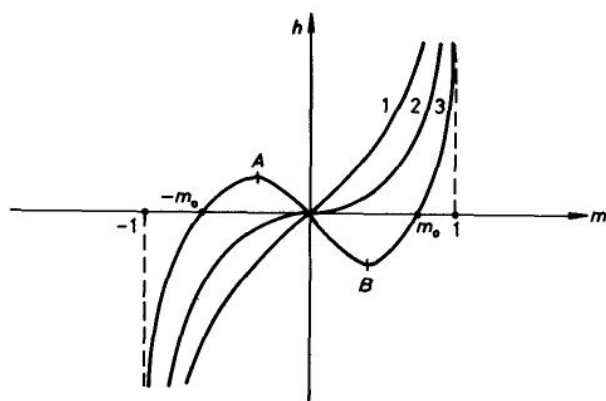


圖 1

如果 T 夠大，(5) 右第一項比第二項大，則

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} > 0 \quad (6)$$

顯示順磁性，且在 $h = 0$ 時， $m = 0$ (曲線 1)。但如溫度太低，即

$$T < T_C \equiv Jv \quad (7)$$

時，曲線就有一截違反了 (6)，且當 h 不太大時， m 可以有三值，(曲線 3)。如果 $T = T_C$ ，則 χ 在 $h = 0$ 時為無限大，曲線和橫軸相切於原點。(曲線 2)。

在 $T < T_C$ ， $h = 0$ 時，有兩個 m 非零之解，(見圖 1, 2)。即

$$\begin{aligned} m &= \pm m_0(T), \\ m_0 &= \tanh(m_0 T_C / T). \end{aligned} \quad (8)$$

也有一個 $m = 0$ 之解。 $m_0(T)$ 這條曲線在 T 接近於 0 時，或近於 T_C 時為

$$\begin{aligned} m_0 &\approx 1 - 2e^{-2T_C/T}, \quad T < T_C, \\ m_0 &\approx \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1/2}, \quad T \approx T_C. \end{aligned} \quad (9)$$

現在我們要解決的問題是：這些解有什麼意義？

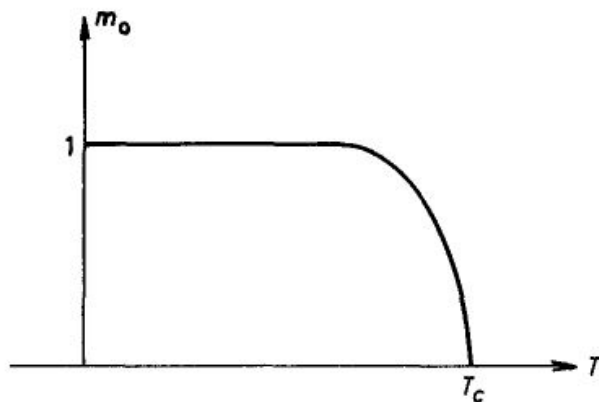


圖 2

現在退一步，看看在這平均力近似下，熱位能是什麼。從熱位能的極小值，我們可以對 $T < T_c$ 情形作一解釋。

2. 總磁矩

平均力解法可以用「熵極大」法則求出。這法則是：用一簡單的能量函數 $H'(s)$ 取代 $H(s)$ ，再用 H' 求熵及 $\langle H \rangle$ ，再求 $E = \langle H \rangle$ 為定值下熵之極大值，即在定溫下熱位能 $F = E - TS$ 之極小值，以選定最好的 H' （見第七章末節）。現在我們用

$$H'(s) = - \sum_{i=1}^N s_i h' \quad (10)$$

來求熵，視 h' 為待調整的參數。這模型之熵非常容易求；已求過多次：

$$\begin{aligned} S &= \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} \\ &= \frac{N}{2} \left[(m+1) \ln \frac{2}{1+m} + (1-m) \ln \frac{2}{1-m} \right], \\ F_0(m) &= \langle H \rangle - TS, \\ \langle H \rangle &= -\frac{1}{2} N v J m^2 - N m h', \\ \langle s_i \rangle &= \tanh \frac{h'}{T} \equiv m. \end{aligned} \quad (11)$$

注意， m 和 h' 之關係為一單調函數，毫無困難。因此，將 m 視為參數亦可。 $F_0(m)$ 還不是熱位能。它的極小值才是熱位能，（的近似）。

現在調整 m 以求熱位能之極小，解

$$\frac{\partial F_0(m)}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m} [\langle H \rangle - TS] = 0, \quad (12)$$

結果就是 (5)。圖 3 所示是 $F_0(m)$ 在 $T > T_C$ 和 $T < T_C$ 時的曲線。(5) 之解為 $F_0(m)$ 曲線水平點，即圖 2 曲線。

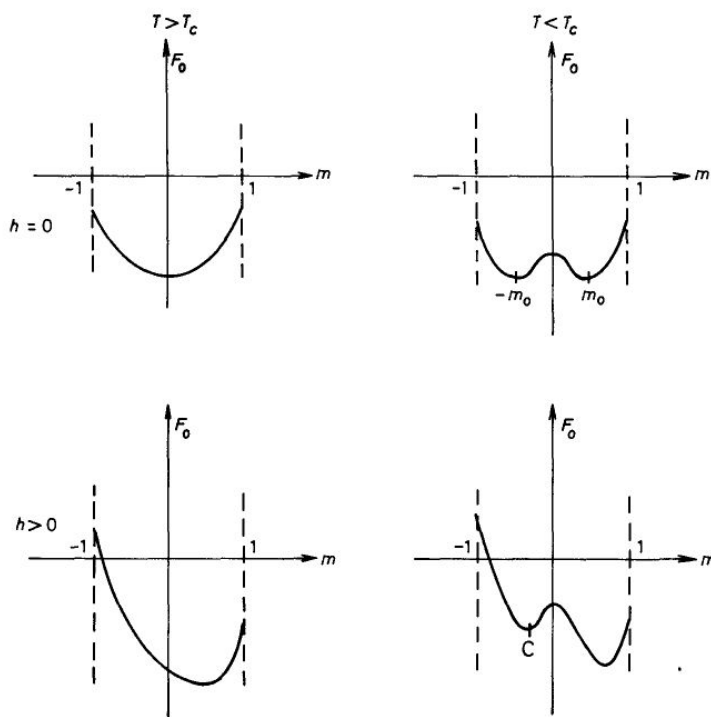


圖 3

在 $T < T_C$, h 不太大時 (5) 有三解，由圖 3 可見。不過有一解為 F_0 之極大，此解為圖 1, AB 之間者。其他二解為 AB 之外者。如 $h \neq 0$ ，則只有一絕對極小，即 m , h 同方向者。如果 $h = 0$ ，則有兩極小，即 $\pm m_0(T)$ (見 (8))。圖 3 中的 C 點為一極小，但非絕對極小， m 和 h 反向。這是一種暫穩態，在章尾問題中會討論。

現在，只要 $h \neq 0$, $F_0(m)$ 就只有一個絕對極小值，因此， $h \neq 0$ 的情形已解出，不再有疑問。 $h = 0$, $T < T_C$ 時，有兩個極小值。這可以看作鐵磁性的特徵，即沒有磁場時， m 非零，且方向不定。現在我們把總磁矩 $M = Nm$ 的結果以圖 4 表之。

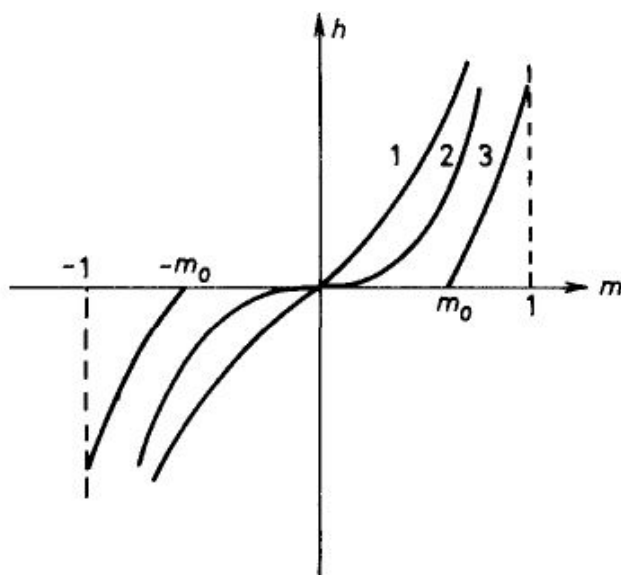


圖 4

這圖 4 就是圖 1，把不適合的部分去掉便得。

注意 $F_0(m)$ ，即圖 3 的曲線，不是一定總磁矩下的熱位能。(10) 是一個十分苛刻的限制，不只是限制了總磁矩 Nm 。它把每一個 $\langle s_i \rangle$ 都限制成 m 。也就是說，(10) 至 (12) 的步驟是：假定每個 $\langle s_i \rangle$ 都一樣，且每個 s_i 都獨立，則最接近真的熱位能的選擇是由 (12) 決定。如果 $\langle s_i \rangle$ 不是到處一致，則這步驟就必須修改才行。

3. 熱位能和異態共存

我們方才強調圖 3 的曲線 $F_0(m)$ 還不是熱位能。現在問，熱位能是什麼？答案很簡單：熱位能即是

$$F(h, T) = F_0(m(h, T), h, T). \quad (13)$$

$F_0(m)$ 除了是 m 之函數外，也是 h, T 的函數（我們現在詳細寫出 h, T ）。 $m = m(h, T)$ 即是圖 4 的曲線，由 $F_0(m)$ 的極小得來。

在 $h \neq 0$ 時 (13) 沒問題。在 $h = 0, T < T_C$ 時， $m(0, T) = \pm m_0(T)$ ，雖有兩解，但 $F_0(m)$ 和 m 的符號無關。故 (13) 亦無問題。

如果物體分成兩部分，其一有 $m = m_0$ ，其二有 $m = -m_0$ 。如果略去分界面的能量，則 $F(h, T)$ 仍是一樣。分界面的能量是和其面積成正比，而 F 是和體積成正比。因此分界面的能量只是一很小的修正項。令第一部分佔總體之百分比為 α ，則

$$\begin{aligned} m(0, T) &= \alpha m_0 - (1 - \alpha) m_0 \\ &= (2\alpha - 1) m_0, \quad 0 < \alpha < 1, \end{aligned} \quad (14)$$

即

$$-m_0 < m(0, T) < m_0.$$

當然，把物體分成三部分，或更多部分亦可。只要分界面不是太大，則熱位能大致不變。這可以看作「異態共存」的現象，即 $m = m_0$ 和 $m = -m_0$ 的區域可以同時存在於平衡態中。這些區域很像磁鐵中的「磁田」，每塊田裏的磁矩方向一定，但各田之磁矩不一。但真的磁鐵中有長距離作用，比這易形模型複雜太多。各區域間的分界面或移動，或被雜質困住。這是另一些問題。我們現在的結論是，在 $T < T_C$ ， $h = 0$ ， $m(0, T)$ 之值可在 $\pm m_0$ 之間任何值，而 F 不變。令

$$\begin{aligned} F'_0(m, T) &\equiv F_0(m, h, T) + hNm \\ &= -\frac{1}{2}NvJm^2 - TS(m), \end{aligned} \quad (15)$$

F'_0 只是 m 和 T 的函數。 $-hM$ 一項沒有包括。令熱位能 (13) 加上 hM 為

$$F + hM = F'(m(h, T), T). \quad (16)$$

這個熱位能，是看作總磁矩和溫度的函數。注意 F 和 F' 的微分為

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - Mdh, \\ dF' &= -SdT + h dM. \end{aligned} \quad (17)$$

F' 是內能減 TS ，而 F 是內能減去 hM 再減 TS 。即 F 包括了外力 h 產生的位能。(見第十六章討論)。

根據以上的分析，如果 $T < T_C$ ，則

$$\begin{aligned} F'(m, T) &= F'_0(m, T), & \text{如 } |m| > m_0, \\ &= F'_0(m_0, T), & \text{如 } |m| < m_0. \end{aligned} \quad (18)$$

此地的 m 是 M/N 的平衡值，即 $m(h, T)$ 。

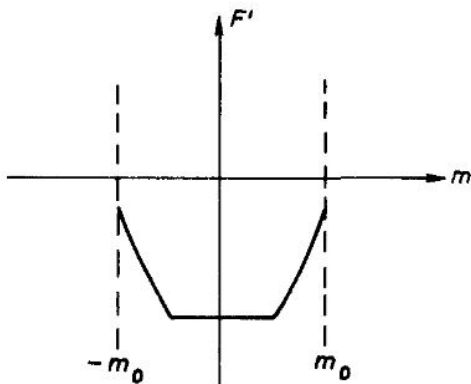


圖 5

如果 $T > T_C$ ，則 $F'(m, T) = F'_0(m, T)$ 。

圖 5 就是圖 3 右上曲線，只是把底下作一切線。以切線為 F' 。切線上的凸出部分不要了。平衡時

$$\frac{\partial F'}{\partial M} = h. \quad (19)$$

如果 $h = 0$ ，則 $F' = F$ 須為極小。因為異態可以共存而 F 值不改，所以在 $m_0, -m_0$ 間 $F' = F$ 必須是水平，不會凸起來。

以上似乎囉里囉嗦，講了半天，結果只是把圖 3 右上曲線的凸起削去而已。這結果雖簡單，但 F, F' 和 F_0 之間的關係並不簡單。圖 5 的意義和圖 3 大不相同。讀者務必留意。

4. 易形格子氣體

這模型是由總能量 H 定義：

$$\begin{aligned} H - \mu N &= -\frac{1}{2}\epsilon \sum_{i,j} n_i n_j - \mu \sum_i n_i, \\ N &= \sum_i n_i. \end{aligned} \quad (20)$$

此地的 n_i 是在格子 i 的粒子數， $n_i = 1$ 或 0 。(20) 的右第一項的和是限於相鄰的 i, j 。因為每個 n_i 只有二值，這模型是一易形模型。令

$$\sigma_i = 2n_i - 1, \quad (21)$$

則 (20) 可化作易形磁鐵模型：

$$\begin{aligned} H - \mu N &= H' - \left(\frac{1}{8}\epsilon v + \frac{\mu}{2} \right) V, \\ H' &= -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \\ J &= \frac{\epsilon}{4}, \\ h &= \frac{\mu}{2} + \frac{\epsilon v}{4}. \end{aligned} \quad (22)$$

注意，現在用 V 指總格子數，總單元數。用 N 來指定氣體人口。以前的單元數 N 是現在的 V 。有了這模型和磁鐵模型的關係，我們可以把上幾節的結果翻譯成格子氣體的性質。熱位能 Ω 的定義是

$$e^{-\Omega/T} = \sum_s e^{-(H-\mu N)/T}, \quad (23)$$

而磁鐵模型的熱位能 F 的定義是

$$e^{-F/T} = \sum_s e^{-H/T}. \quad (24)$$

因此，由 (22) 可知

$$\Omega = F - \left(\frac{1}{2}\mu + \frac{1}{8}\epsilon v \right) V. \quad (25)$$

因為 $\Omega = -pV$ ， p 為壓力，所以 (注意磁鐵模型的 N 是此地的 V)。

$$\begin{aligned} p &= -\frac{F}{V} + \left(\frac{1}{2}\mu + \frac{1}{8}\epsilon v \right) \\ &= -\frac{F'}{V} + 2nh - \frac{1}{2}T_c, \\ T_c &= Jv = \frac{1}{4}\epsilon v, \end{aligned} \quad (26)$$

$$n = \langle n_i \rangle = \frac{1}{2}(1 + m). \quad (27)$$

F' 是由 (16) 定義，見 (16)，(17)，(18)，(19)，及圖 5。我們要知道的是壓力、密度 n 及溫度 T 之間的關係。因為 F' 已解出，(26) 即是答案，只是不大明顯。

先看 $T > T_c$ 。 h 可以用 (5) 代， F' 由 (11) 代。簡化之，得

$$p = T \ln \left(\frac{1}{1-n} \right) - 2n^2 T_c. \quad (28)$$

在低密度時，即 $n \ll 1$ 時， $p \approx nT$ ，即理想氣體公式。高密度時，即 $n \rightarrow 1$ ， p 趨向 ∞ ，這是因為每格只能放一個粒子之故。(28) 可以改寫成

$$p = (T - T_c) \ln \left(\frac{1}{1-n} \right) + T_c \left[\ln \left(\frac{1}{1-n} \right) - 2n^2 \right], \quad (29)$$

故

$$\frac{dp}{dn} = \frac{(T - T_c)}{(1-n)} + T_c \frac{(1-2n)^2}{(1-n)}. \quad (30)$$

可見在 $T = T_c$ ， $n = \frac{1}{2}$ 時， p 的一次和二次微分都是 0。

這即是「臨界點」，相當於 $h = 0$ ， $T = T_c$ ， $m = 0$ 。臨界壓力是

$$p_c = T_c \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right) = 0.193 T_c. \quad (31)$$

(p_c, T_c) 是平衡蒸汽壓曲線的終點，(見圖 6)。這曲線即是 $h = 0$ ， $T < T_c$ 畫在 (p, T) 平面上。將 (26) 的 h 設為 0，將 (18) 的 $F'_0(m_0, T)$ 代 F' ，即得此曲線

$$\begin{aligned} p(T) &= -\frac{F'_0(m_0(T), T)}{V} - \frac{1}{2}T_c \\ &= -\frac{1}{2}T_c (1 + m_0^2(T)) + \frac{1}{2}T \ln \frac{4}{1 - m_0^2(T)}. \end{aligned} \quad (32)$$

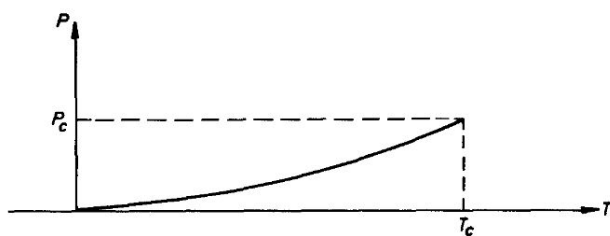


圖 6

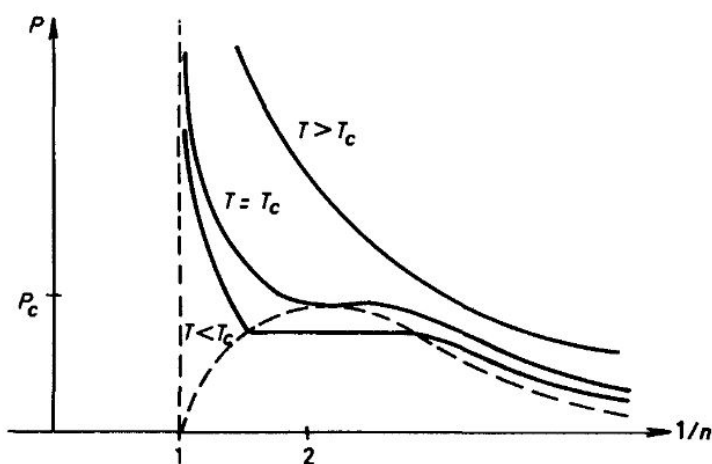


圖 7

在 $T < T_c$, $h \neq 0$ 時, (28) 仍可用。如果把 p 畫成 $1/n = V/N$ 的函數, 則成圖 7 之曲線。水平的部分是氣液共存的壓力, 即飽和蒸汽壓, 或平衡蒸汽壓。

潛熱 q 是每一分子由液態轉入氣態所需的熱。在這模型, $S(m_0)/V$ 和 $S(-m_0)/V$ 是一樣的, 但密度 $n = N/V$ 由 $\frac{1}{2}(1 + m_0)$ 改成 $\frac{1}{2}(1 - m_0)$ 。因此,

$$\begin{aligned}
 q &= T \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{\text{氣}} - \left(\frac{S}{N} \right)_{\text{液}} \right] \\
 &= TS(m_0) \left(\frac{2}{1 - m_0} - \frac{2}{1 + m_0} \right) \frac{1}{V} \\
 &= T \frac{2m_0}{1 - m_0^2} \left[(1 + m_0) \ln \left(\frac{2}{1 + m_0} \right) + (1 - m_0) \ln \left(\frac{2}{1 - m_0} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{33}$$

這結果也可以由 (32) 的微分得來, 即

$$\begin{aligned}
 \frac{dp}{dT} &= \frac{q}{T \Delta v} \\
 \Delta v &= \left(\frac{1}{n} \right)_{\text{液}} - \left(\frac{1}{n} \right)_{\text{氣}}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

此式見第十五章。

5. 凡得瓦公式

在上一節，已經把平均力近似用於氣液變態的問題。凡得瓦公式的內容也只是如此，外表稍有不同而已。本節的目的，是多一次練習，並介紹一下「氣液態萬用公式」。

氣體分子間的作用，有短程的斥力和稍遠程的吸引力。現在我們把這氣體用一理想氣體模型取代，再調正模型中的參數使熵為極大，同時把總能量限制在定值。

令 S 為理想氣體的熵。在定溫定壓下，能量是

$$H = \frac{3}{2}NT + pV - b\frac{N^2}{V}。 \quad (35)$$

此式包括壓力產生的位能 pV 及由分子間引力引起的作用能 $-bN^2/V$ 。現在求 S 之極大值而把 H 限為一定，即求

$$S(V - Nv_0) - \frac{H}{T} \equiv -\frac{1}{T}G_0(V) \quad (36)$$

之極大，或

$$G_0(V) = \frac{3}{2}NT + pV - \frac{bN^2}{V} - T \left[N \ln \left(\frac{V - Nv_0}{N} \right) + \frac{3}{2}N \ln T \right] \quad (37)$$

之極小值。現在 V 是一可調正的參數，一如第 2 節的 m 。在 (36)，熵所用的容積是 $V - Nv_0$ ，即這理想氣體模型是有較小的容積。原因是分子間的斥力。 v_0 約是分子的體積。斥力使分子活動空間縮小。(36) 之極大值，即 (37) 之極小，可由

$$\frac{\partial G_0}{\partial V} = 0 \quad (38)$$

求得，也就是

$$p = \frac{NT}{V - Nv_0} - b\frac{N^2}{V}。 \quad (39)$$

此式即凡得瓦公式。(見圖 8)。在高溫時沒問題。在溫度太小時， $\partial p / \partial V$ 就可能是正的，即加壓反而膨脹，不太合理。

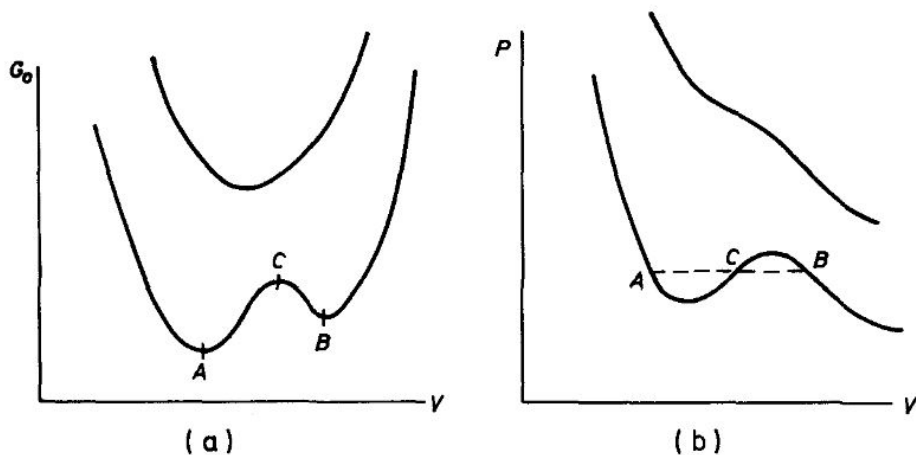


圖 8

注意, (39) 是由在一定 p 下, G 的極小值求得。圖 8(a) 低溫曲線有三處 $\partial G/\partial V = 0$ 。這三個點在圖 8 (b) 中也標出。顯然只有 A 處之值的 G_0 才是熱位能, B, C 都得丟掉

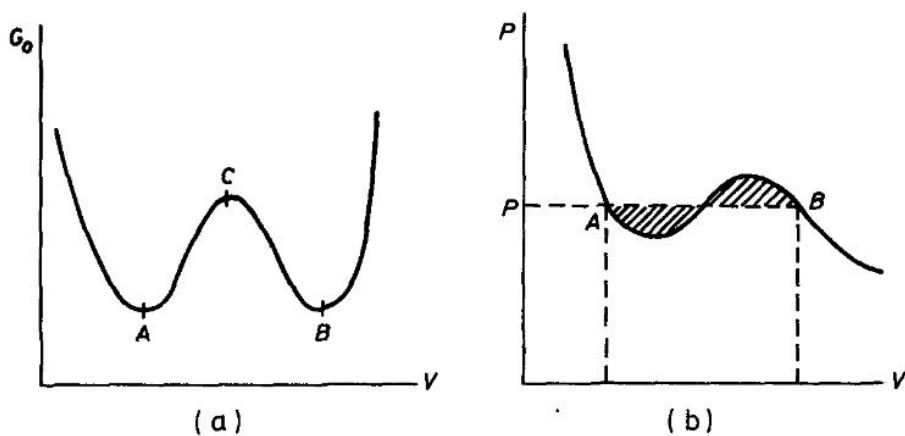


圖 9

如果 G_0 在 A, B 兩處同高, 則有二解。在這情形下

$$\begin{aligned}
 0 &= G_0(V_B) - G_0(V_A) \\
 &= \int_{V_A}^{V_B} dV \frac{\partial G_0}{\partial V} = \int_{V_A}^{V_B} dV [p - p(V)] \\
 &= (V_B - V_A)p - \int_{V_A}^{V_B} dV p(V).
 \end{aligned} \tag{40}$$

式中 $p(V)$ 是 (39) 的右手邊, 即圖 9(b) 的曲線。(40) 最後一項是曲線在 AB 下的面積。此面積由 (40) 可見等於直線 AB 下的面積。因此, 在二態可以共存時, 圖 9(b) 的兩塊

畫滿斜線部分有相同的面積。所以，若要求共存時的壓力和體積，只要在 $p = p(V)$ 曲線上畫條直線，令直線上曲線下的面積等於曲線上直線下的便可，用不著去計算熱位能了。此所謂「馬克斯威法則」，把一條曲線的不合理部分去掉。每一個溫度有一條曲線，結果和圖 7 大同小異，虛曲線是所謂「共存曲線」。共存曲線的最上一點為「臨界點」。此點以上就不會有二態共存了。

臨界點的特徵是 $p = p(V)$ 曲線的一次，二次微分都是零

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0. \quad (41)$$

從凡得瓦公式 (39) 至 (41)，可解出 V_c , T_c ，即臨界體積及溫度。得

$$\begin{aligned} V_c &= 3v_0N, \\ T_c &= 8b/27v_0, \\ p_c &= b/27v_0^2. \end{aligned} \quad (42)$$

現在用這些值為體積，溫度及壓力的單位，令

$$\begin{aligned} v' &\equiv V/V_c, \\ T' &\equiv T/T_c, \\ p' &\equiv p/p_c. \end{aligned} \quad (43)$$

則凡得瓦公式成了

$$p' = \frac{8T'}{3v' - 1} - \frac{3}{v'^2}. \quad (44)$$

這個公式沒有任何參數了。因此，如果凡得瓦公式是對的，(44) 應該合用於所有氣體。只要測出臨界點，其他性質全可由 (44) 求得。照實驗結果，(44) 可以說是驚人的成功。許多氣體都適合 (44)，準確到 10% 以內。(44) 可稱為「氣液萬用公式」*。成功的原因，是各種氣體分子作用都差不多，都是第十四章圖 1 的樣子。

注意：平均力解並不能準確地解出 T_c 。剛才說的「準確到 10%」是指 (44)。(43) 的 T_c , p_c , V_c 都是用的實驗數值，不是平均力解。由第十七章的圖 3 可見一斑。

6. 凝結現象的共同性質

以上我們用平均力方法討論了液態氣態，和鐵磁性的模型。我們發現這些模型在表面上不同，但內容一樣。因此，它們討論的不同現象，應該有許多共同點。現在總結整理如下。

(甲) 異態共存：

在一定的環境下，可以有不同的平衡態。在磁鐵模型中，異態是指不同的磁矩方向。在氣液模型中，異態是指不同的密度。

*英文文獻稱之為 Law of corresponding states。

(乙) 臨界點

在臨界溫度以上，異態共存不再出現，即只有一個平衡態。在磁鐵模型，磁矩消失。在氣液模型，無氣液之分。

(丙) 凝結量

因此，「凝結量」的觀念可以很自然地建立。此量在臨界溫度以上為零。在臨界溫度以下非零，且可以有不同的值。不同值代表不同的平衡態。在磁鐵中，凝結量可定義為平均磁矩。在氣液模型中，可定義為密度減去臨界點的密度。在磁鐵，凝結量是一個向量，而在氣液則是一純量。注意：以上各節的討論，事實上只限於純量，磁鐵模型的磁矩只限於兩個方向。向量是指可有連續性方向改變的量。這是第二十九章的題材。

凝結量是一個坐標。和其他坐標相似。每個坐標都可有一個「力」來控制它，(見第二章)，控制凝結量的力可稱「凝結力」。磁場和壓力(或人口壓)是控制磁矩和密度的力，是以上二例子的凝結力。

除了鐵磁性和氣液共存，還有許多其他的凝結現象，都有以上(甲)、(乙)、(丙)的特點。表1列出一些常見的例子。反鐵磁性的固體中，自轉方向作週期性的排列。例如在立方晶格裏，任一個自轉的方向常和它的六鄰自轉相反。 He^4 超流性和超導電性的凝結量就很不明顯了。一個粒子位子可以是空的，也可以是滿的。但量子力學還容許空態和滿態的組和形態。因此，除了人口之外，還有其他運動變數存在，即「粒子幅度」。讀者若用自轉 $1/2$ 來想，則自轉向上為「滿」向下為空，代表人口變數。但除了上下之外，自轉還可以朝左右南北各方向。這些方向，相當於「粒子幅度」。這一點在第三十章會詳談。超導體的情形也類似，一對電子位子可空可滿，但也可以在不空又不滿的組和態。

以上的共同點，可以用簡單的平均力解作一總結。圖3的各曲線在臨界溫度附近，可以用以下簡單式子代表。即在 m 很小時

$$F_0(m) \approx \text{常數} + N(am^2 + bm^4 - hm) \quad (45)$$

$$a = a'(T - T_c)。$$

現象	凝結量	例如	臨界溫度 °K
氣液	密度	H_2O	647.05
鐵磁性	磁矩	Fe	1044
反鐵磁性	週期磁矩	FeF_2	78.26
超流性 He^4	粒子幅度	He^4	2.17
超導電性	配雙電子幅度	Pb	7.19
混合液分離	兩液體密度差	$\text{CCl}_4\text{-C}_7\text{F}_{14}$	301.8
合金分子排列	週期排列	CuZn	739

a' , b 在 T_c 附近大致不變。 m 是凝結量。(45) 合用於任一凝結現象，只是 a' , b 之值各有不同。設 $h = 0$ ，由 $F_0(m)$ 的極小條件，可知 m 在 $T > T_c$ 時為 0，在 $T < T_c$ 時和 $(T_c - T)^{1/2}$ 成正比。 $\partial m / \partial h$ 和 $|T - T_c|^{-1}$ 成正比。熱容率在 $T = T_c$ 處不連續。這些特性在以上諸節大致都提到了，讀者可由 (45) 再推演一次。(45) 式即是所謂「蘭

道理論」。它的內容和平均力解法一樣，但它的用意是把所有的凝結現象放在一起討論。這是極其重要的一步。

平均力解並不足以解釋所有的凝結現象共同點。更仔細的實驗和理論，發現在 T 和 T_c 很接近時，平均力解的結論就不正確了，例如

$$\begin{aligned} m &\propto (T_c - T)^\beta, \\ \frac{\partial m}{\partial h} &\propto |T - T_c|^{-\gamma}, \end{aligned} \quad (46)$$

指數 β 不是 $1/2$ ， γ 亦非 1 。而且 β ， γ 之值和凝結量的對稱性有關。易形模型有 $+m$ ， $-m$ 的對稱，但向量模型 (即 $\mathbf{m}$ 為一向量) 有連續性的對稱，各指數就不同。同一對稱性，但如空間度數不同，指數亦異。如加了雜質，可能又不一樣。臨界點附近的性質，統稱「臨界現象」。雖然是很有趣的題目，但略嫌太專門，故不多談了。

討論問題二十七

1. 由圖 3 可見，在 $T < T_c$ ， h 不太大時， $F_0(m)$ 有一個絕對極小，還有一局部極小。絕對極小為平衡點。

如果把磁場 h 忽然轉到相反方向，則情形如何？

複習第十五章「水珠的消長」一節，及第十七章問題 5。試把圖 3 的局部極小解釋成一暫穩態。

2. 如果容許各點的平均力不一樣，則 (5) 的推廣是

$$\begin{aligned} h_i &= T \tanh^{-1} m_i - J v m_i - J \sum_j (m_j - m_i), \\ m_i &= \langle s_i \rangle. \end{aligned} \quad (47)$$

式中的求和 j 限於 i 的近鄰。

(A) 試導出 (47)，用第 1 節，及第 2 節的方法。

(B) 如果 m_i 是 $\mathbf{r}_i$ 的平緩函數試證

$$\sum_j (m_j - m_i) \approx a^2 \nabla^2 m(\mathbf{r}), \quad (48)$$

a 是近鄰之間的距離。 m 看成位置的連續函數。因此，

$$h \approx T \tanh^{-1} m - J v m - J a^2 \nabla^2 m \quad (49)$$

外加磁場 h 也可以是 $\mathbf{r}$ 的函數。

(C) 分界面

令 $h = 0$, $T < T_c$ 。假定

$$\begin{aligned} m &= 0, & x &= 0, \\ m &\rightarrow m_0, & x &\gg a, \\ m &\rightarrow -m_0, & x &\ll -a, \end{aligned} \quad (50)$$

並假定 m 在 y, z 方向不改, $\pm m_0$ 為 $F_0(m)$ 之二極小點。(見第 2, 3 節)。試求 $m(x)$, 並作圖。

(D) 界面張力

試證由分界面引起的單位面積熱位能是

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{2a} J \left(\frac{dm}{dx} \right)^2 + f_0(m(x)) - f_0(m_0) \right], \\ f_0(m) &\equiv \frac{F_0(m)}{V}. \end{aligned} \quad (51)$$

σ 即界面張力。將 (C) 結果代入即可求 σ 。

(E) 界面位移

在 (50), 加了 $m(0) = 0$ 的要求。如果把這要求改成 $m(b) = 0$, b 是任一常數, 則以上答案有何改變?

試討論 b 的意義。就此討論分界面的起伏問題 (詳細分析見下一章)。

(F) 界面厚度

試證, 如 $x \gg a$,

$$\begin{aligned} m(x) - m_0 &\propto e^{-x/\xi}, \\ \xi &\equiv a \left[\frac{T_c - T}{J} \right]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (52)$$

這結果只合用於 $\xi \gg a$ 的情形, 因為 (48), (49) 的假設是 m 在距離 a 之內改變得很少。

3. 試用平均力法解向量模型

$$H = -J \sum_{i,j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \mathbf{h} \cdot \sum_i \mathbf{s}_i \quad (53)$$

$\mathbf{s}_i$ 是長為 1 的向量, i, j 為立方晶格上的近鄰。求磁化率, 熱容率。

4. 試用平均力法解以上向量模型, 只是 $\mathbf{s}_i$ 為量子自轉 1/2 算符。

5. 將 (44) 式仔細作圖, 畫出各 (p', v') 曲線, 共存曲線。

6. 從第 5 節的分析, 導出每分子蒸發熵

$$\Delta s = \frac{q}{T} = \ln \left(\frac{3v'_1 - 1}{3v'_2 - 1} \right), \quad (54)$$

v'_1, v'_2 各為氣態、液態中的每分子容積除以每分子臨界容積 v_c 。

因此，一旦 v'_1 測得， v'_2 和 Δs 即可算出。注意， Δs 是一個對數，因此對 v'_1, v'_2 的改變不很敏感。既然萬用公式 (44) 的應用範圍很廣，(54) 式也屬「兼用」。第十五章問題 2 也可以用此式大致解釋。

7. 設有一類的物質，它們有共同的作用位能形式， $\varphi(r) = \epsilon\psi(r/\sigma)$ ， ψ 的形式固定，但 ϵ, σ 隨物質不同而異。

(A) 從定溫法則證明若熱力學變數取適當的單位，則此類物質均有相同的狀態方程式。

(B) 證明若此類物質有臨界點，則有相同的臨界比值

$$\frac{p_c v_c}{T_c},$$

T_c, p_c, v_c 是在臨界點的溫度、壓力和每分子容積。這一點指出「萬用公式」之所以為萬用，大致是因為各氣體分子作用能有大致相同的形式。

8. 感應和相干

(A) 複習第十三章。

(B) 假定 $T > T_c$ ， m 很小， $h \propto \delta(\mathbf{r})$ 。

用 (49) 解 $m(\mathbf{r})$ ，試證

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &\propto \frac{1}{r} e^{-r/\xi}, \\ \xi &\propto (T - T_c)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (55)$$

$G(\mathbf{r})$ 是感應函數，相干函數 $C(\mathbf{r})$ 可由 $G = C/T$ 求得。 ξ 是相干長度。

9. 求 $T < T_c$ 時的感應和相干函數。仍從 (49) 開始。

以上兩題指出，從平均力解法，我們可以把起伏現象略作分析。

在臨界點附近，起伏大，相干長度很長，這簡單的分析不太靠得住。

10. 在臨界點附近，散射率特別大，因為散射率是和相干函數成正比。(見第十一章第 4 節)。試分析此一現象。

11. 反鐵磁性，易形模型

令總能量為

$$H = J \sum_{i,j} s_i s_j - h \sum_i s_i. \quad (56)$$

這和鐵磁模型差不多， J 改成了 $-J$ 。 ij 仍是立方晶格上的近鄰。 $J > 0$ 。

(A) 假定 $h = 0$ ，解一度空間模型。

(B) 試證：只要 $h = 0$ ，(56) 的熱位能和鐵磁模型一樣，即 J 改成 $-J$ 無所謂。

(C) 用平均力法解 (56), $h \neq 0$ 的情形。求熱容率及磁化率。

(D) 凝結量在此模型該如何定義? 凝結力是什麼? (不是 h)。

第二十八章 分界面的起伏

上節講的平均力解，使我們對凝結現象有一個大致的了解，告訴我們許多此類現象的共同特性，例如相類似的異態共存曲線，臨界點等等。不過我們還沒有考慮起伏。起伏對凝結有很大的影響，起伏太大，就不能凝結。起伏的特性，也和凝結有密切的關係。

起伏的分析，往往可以分成三種情形：(1) 高溫，(2) 低溫，(3) 臨界。(1) 是指比臨界溫度高不少的情形，物體性質和凝結沒有什麼關係，相干長度很短。這種情形比較容易分析，交互作用可以看成一個不太重要的修正。(2) 是指比臨界溫度低了不少的溫度。依照平均力解，凝結已成定局。但起伏仍可以有十分重要的效果。(3) 是指在臨界溫度附近的情形。這情形比較複雜。在凝結的邊緣，一會兒凝一會兒不凝，這一堆單元指向北，另一堆又向南，起伏幅度大，相干長度大，很不容易分析。這是一個近年來頗受人注目的題目，讀者有興趣可閱參考書*。因為它稍嫌太專門一些，我們不在此介紹。

起伏和空間的度數及凝結量的對稱性有十分密切的關係。這一點，平均力解沒有能指出。在第十一章，我們曾計算晶體中原子的振幅，發現在二度空間或一度空間，振幅很大，而在三度以上的空間就不大。此類問題，將在下一章作進一步的討論。

在這一章，我們討論在低溫時，異態共存的分界問題。這也是一個平均力解所忽略了的問題。我們先用一簡單的表面張力模型來看氣、液分界的起伏，再用易形模型及「電荷氣體」模型來分析晶體表面。最後一節的目的，是指出看來不相干的模型竟可以有相同的內容。

1. 液面模型

在第十七章，我們解了一度空間的易形模型。結論是沒有鐵磁性，因此，平均力解的結論不合用於這一度空間的模型。原因很簡單：各分界點把物體分成「正區」和「負區」。由於分界點可以移動而能量不改，各區大小不斷地作不規則的改變，使平均磁矩消失。這由分界點引起的起伏，在平均力解中沒有被考慮。

二、三度空間的易形模型就沒有這種情形發生。「分界點」成了分界線，或分界面。一個在正區內的負區若要增大，必須加大分界。在低溫時，分界不易增大。這是第十七章「派若氏證明」的內容。

*見 Ma (1976), Stanley (1971)。

但在討論正態，負態共存時，仍要考慮到正、負區域的分界。現在我們來看二度空間分界線的起伏情形。暫且不用易形模型，而用一個更簡化的模型。圖 1 示一分界線 $z(x)$ 。線下為正區，線上為負區。我們把分界看成一連續曲線，略去格子的分立性質。

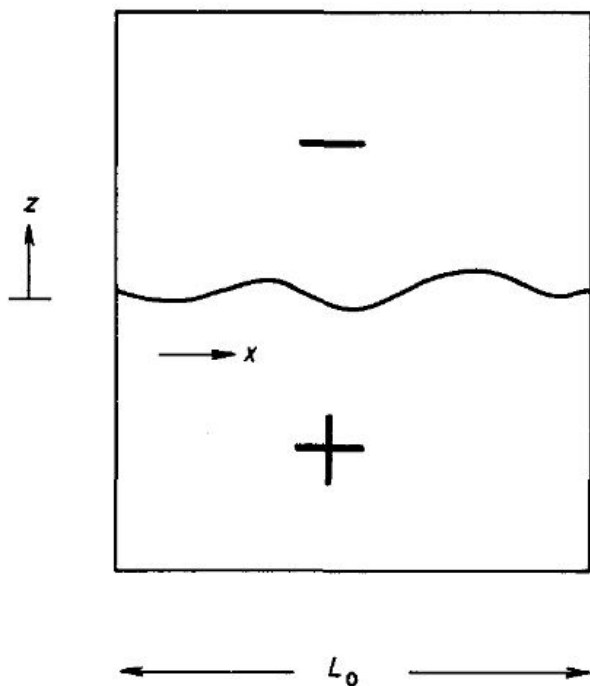


圖 1

假定分界線的能量和其長成正比：

$$\begin{aligned}
 H &= \alpha L \\
 L &= \int_0^{L_0} dx \left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{1/2} \\
 &\approx L_0 + \frac{1}{2} \int_0^{L_0} dx \left(\frac{dz}{dx} \right)^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

α 是「表面張力」。如果這分界是氣，液的分界，則這模型該是相當正確。(如果沒有重力的話)。以上假設坡度很小，即 $|dz/dx| \ll 1$ ，令

$$\begin{aligned}
 z(x) &= \frac{1}{\sqrt{L_0}} \sum_k \eta_k e^{ikx}, \\
 \eta_k &\equiv \frac{1}{\sqrt{L_0}} \int_0^{L_0} dx z(x) e^{-ikx}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

代入 (1) 得

$$\begin{aligned} L &\approx L_0 + \frac{1}{2} \sum_k k^2 |\eta_k|^2, \\ H &= \alpha L = \alpha L_0 + \frac{\alpha}{2} \sum_k k^2 |\eta_k|^2. \end{aligned} \quad (3)$$

由能量均分定律得

$$\langle \alpha k^2 |\eta_k|^2 \rangle = T. \quad (4)$$

令 Δz 為 x, x' 兩點之高度差，並求 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 。在 x, x' 相距很遠時， Δz 的大小可以看成界線的「厚度」

$$\begin{aligned} \Delta z &\equiv z(x) - z(x') \\ \langle (\Delta z)^2 \rangle &= 2 \langle z^2 \rangle - 2 \langle z(x) z(x') \rangle \\ &= \frac{2}{L_0} \sum_k \frac{T}{\alpha k^2} [1 - \cos k(x - x')] \\ &= \frac{2T}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi k^2} [1 - \cos k(x - x')] \\ &= \frac{2T}{\alpha} |x - x'|. \end{aligned} \quad (5)$$

如果 $|x - x'| \sim L_0$ ，則 $\langle (\Delta z)^2 \rangle \sim (T/\alpha)L_0$ 。這結果的由來是 (3) 式中的 k^2 因子。 $k = 0$ 的移動是指所有的 $z(x)$ 都一樣，即均勻移動。這種移動不費能量，即把整個分界線往上或往下移不會改變能量。 k 很小的振動，即長波振動，能量很小。這些長波運動使分界面高度的起伏變得很大。這分界的「厚度」因此和 $\sqrt{L}$ 成正比。(即 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 之平方根)。這分界線因此是「粗糙」而非「光滑」。

現在把這簡單的模型推廣到三度空間中的分界面。令界面的能量和其面積成正比。

$$\begin{aligned} H &= \alpha A \\ A &= \int d^2 \mathbf{r} [1 + (\nabla z)^2]^{1/2} \\ &\approx L_0^2 + \frac{1}{2} \int d^2 \mathbf{r} (\nabla z)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

這是 (1) 的推廣。 α 是表面張力。高度的起伏可再由 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 來表示。(5) 的推廣是

$$\begin{aligned} \langle (\Delta z)^2 \rangle &= \left(\frac{2T}{\alpha} \right) \int \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^2 k^2} [1 - \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \\ &= \frac{T}{\pi \alpha} \int_0^{k_D} \frac{dk}{k} [1 - J_0(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] \\ &\approx \frac{T}{\pi \alpha} \ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a}, \\ a &\approx \frac{1}{k_D}. \end{aligned} \quad (8)$$

我們把積分限在 k_D 之內。 a 約是原子間的距離。(8) 只在 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 比 a 大很多時合用， J_0 是貝色函數。

以上的結果 (8) 指出，在 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 增大時， $\langle(\Delta z)^2\rangle$ 越來越大。因此，分界面是粗糙的，不管溫度多低，界面的厚度是

$$\langle(\Delta z)^2\rangle^{1/2} \sim \left[\frac{T}{\alpha} \ln \frac{L_0}{a} \right]^{1/2}. \quad (9)$$

L_0^2 是界面在 (x, y) 面的面積。注意，即使 L_0 很大，(例如 1 公里)，(9) 也不會大到那里去。把 (9) 看成無限大是毫無意義的。

這模型把物體看成連續介質，把分界看成彈性的線或面。對一個氣液分界來說這模型該是很正確，只是未把重力考慮進去，重力雖然弱，但是液面之所以維持水平，全靠重力，現在估計一下重力的影響。

液面漲高 z ，則產生壓力 $\rho g z$ ， ρ 是液體質量密度減去氣體的。故產生能量 (單位面積) $\frac{1}{2} \rho g z^2$ ，因此，(7) 該加上一項，而成為

$$H = \alpha A = \alpha L_0^2 + \frac{1}{2} \alpha \int d^2 \mathbf{r} \left[(\nabla z)^2 + \frac{z^2}{\xi^2} \right], \quad (10)$$

$$\xi^2 \equiv \frac{\alpha}{\rho g}.$$

如此，(9) 中的 L_0 就該改成 ξ 了。

以上是氣液分界的討論。如果我們分析的分界是晶體的表面，則晶體的結構就不能不考慮了。易形模型的格子排列，可以算是一種晶格的最粗略的寫照。如果把格子的分立性考慮進去，或可以對晶體的表面有所認識。

二度空間中的分界線，可以直接照易形模型 (17.16) 分析，相當簡單，可以分析得很仔細。結果也和以上的大同小異，是一個很好的示範例子。三度空間中的分界面就很複雜。把格子考慮進去後，低溫下的分界面就不再是粗糙的了。下節先看分界線。

2. 易形模型分界面

從不等式 (17.27) 可見， s_i 的平均值在 $T \leq J$ 時，已是十分接近 1。如果邊界上的 s_i 取為 -1 ，則幾乎所有的單元都接近於 -1 。現在我們把棋盤上方邊界取 -1 ，下方取 $+1$ ，如此就一定有一條橫貫分界線，見圖 2。只要 T 不是很接近 T_c ，分界線上方的單元幾乎全是 -1 ，下方的幾乎全是 $+1$ 。現在來大略計算分界線的熱位能。分界線的能量是它的總長乘以 $2J$ 。總長是

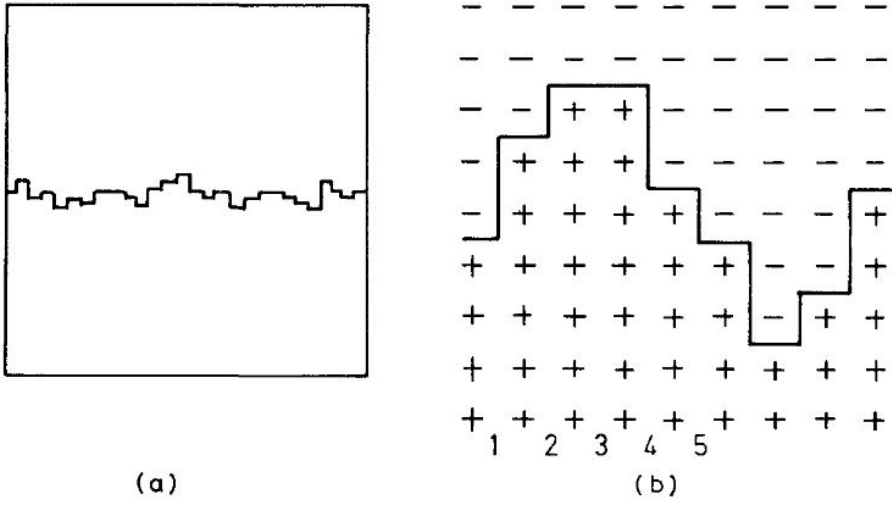


圖 2

$$L = L_0 + \sum_{k=1}^{L_0} |y_k| \quad (11)$$

y_k 是，從左算起，第 k 個垂直分界線段長。上圖 (b) 中， $y_1 = 2$, $y_2 = 1$, $y_3 = 0$, $y_4 = -2$, $y_5 = -1$ 等。因此分界線的熱位能 F'' 是

$$F'' = -T \ln Z'',$$

$$Z'' = \sum_{y_1=-\infty}^{\infty} \sum_{y_2=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{y_{L_0}=-\infty}^{\infty} e^{-2JL/T} \delta(y_1 + y_2 + \dots + y_{L_0}). \quad (12)$$

式中的 δ 函數迫使分界線的右端定在右邊之中點。 L_0 是個大數，這 δ 函數的作用可以略去。(在 F'' 產生 $O(\ln L_0)$ 的誤差)。略去 δ 函數後， Z'' 就很容易計算了：

$$Z'' = \zeta^{L_0}$$

$$\zeta = e^{-2J/T} \left(1 + 2 \sum_{y=1}^{\infty} e^{-2Jy/T} \right), \quad (13)$$

$$= e^{-2J/T} \tanh \left(\frac{J}{T} \right).$$

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{F''}{L_0} = 2J + T \ln \tanh \left(\frac{J}{T} \right). \quad (14)$$

從大尺度觀點來看，分界線長是 L_0 ，因為不計上下的起伏。 $\bar{\alpha}$ 是在溫度 T 時的「表面張力」。(11) 式只在 T 很小時，即 $T \leq J$ 時合用。表面張力隨 T 減，但減得不多。

下一個問題是分界線的起伏幅度。在第 k 個水平位置，分界線高是

$$z_k = \sum_{j=1}^k y_j \quad (15)$$

因此，從界線上一點到另一點的高差是

$$\Delta z \equiv z_{k+n} - z_k = \sum_{j=k+1}^{k+n} y_j. \quad (16)$$

只要 $n \ll L_0$ ，各個 y_j 都是獨立的變數。用中央極限定理得 Δz 之分佈

$$\begin{aligned} \rho(\Delta z) &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(\Delta z)^2/2\sigma^2}, \\ \sigma^2 &= n \langle y^2 \rangle \\ &= \frac{2ne^{-2J/T}}{(1 - e^{-2J/T})^2} \\ &= \frac{n}{[2 \sinh^2(J/T)]}. \end{aligned} \quad (17)$$

因此，這界線起伏得很厲害，中間的起伏幅度約是

$$\frac{\sqrt{L_0}}{\sinh(J/T)}. \quad (18)$$

$\sqrt{L_0}$ 雖然比 L_0 小很多，但不能算是一個微觀尺度。因此，這分界線是一條曲折、粗糙的界線，而不是一條光而平的直線。

以上的分析沒有考慮圖 3 所示的「懸空」型的區域，或孤立的小區域。不過，即使包括了這些，以上的結論，即分界線為粗糙，不受影響。

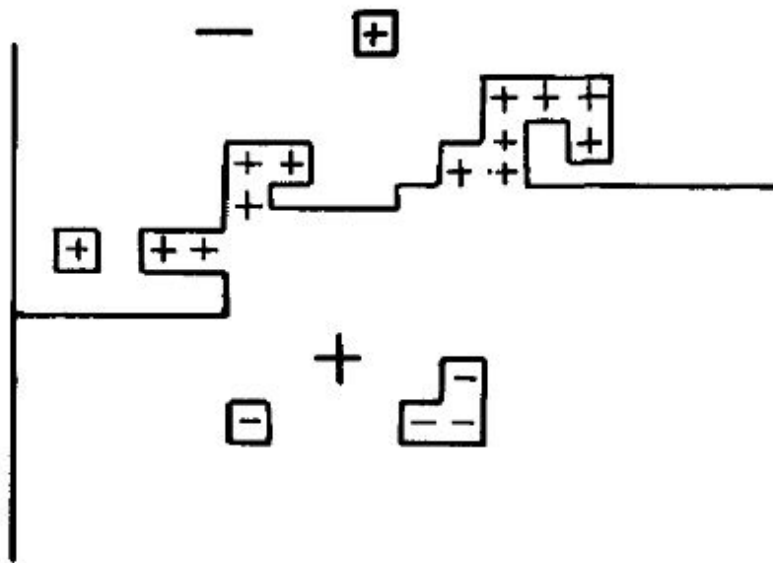


圖 3

3. 晶體表面，電荷氣體模型

三十年前有人指出，在低溫，晶體表面該是光滑的。但當溫度超過某溫度則晶面會變粗糙。如用易形模型分析，此溫度差不多該是二度空間易型磁鐵的臨界溫度[†]。這些人的說法大致如下

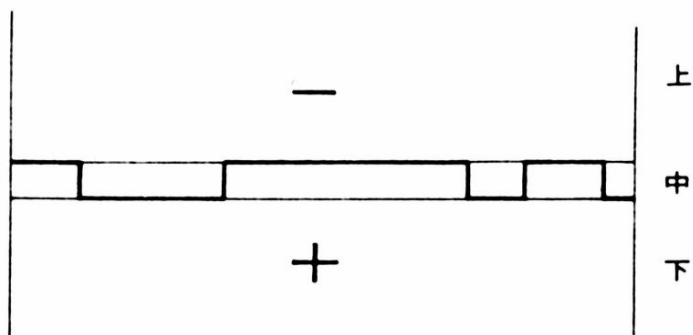


圖 4

圖 4 是一三度空間易形模型格子的截面圖。中層之上單元全為 $-$ ，之下全為 $+$ 。中層的單元則可正可負，因為中層單元上鄰為 $-$ ，下鄰為 $+$ ，所以上下鄰的影響抵消，即

[†]Burton, Cabrera, and Frank (1951)。

中層的單元如改變，其能量改變完全是由中層單元決定，和上下都無關。因此，中層單元形成一個二度空間的易形模型。如果溫度低於 T_{c2} ，即低於二度空間易形模型之臨界溫度，則中層單元就凝結成 + 的，或 - 的。當然，仍會有一些起伏改變。但這分界面除了這小小的起伏之外，是光滑的。圖 4 中的粗線代表分界面，當然，分界面上、下的一層都有上述性質，即不受其上鄰，下鄰影響。因此，起伏不只限於中層。不過，以上的分析大致說來是非常合理的。只要 $T \ll T_{c2}$ ，分界面該是光滑的。這分析也指出：第 1 節的模型 (7) 之所以不能形成光滑的分界面，是由於沒有分立的層面。層面之分立，為光滑界面的必要條件。

用易形模型分析，太複雜了一些。我們現在把模型 (7) 加上一點分立層面的影響，就可以大致看出光滑和粗糙的轉變。

以下的分析是把模型 (7) 轉換成一個電荷氣體模型（見第十九章第 5 節），再用這電荷模型來分析。怎麼會和電荷扯上關係？原因是 (7) 式中的 $(\nabla z)^2$ 量和靜電作用有密切的關係。如果把 z 看成電位，則 $-\nabla z$ 為電場 $\mathbf{E}$ ，(7) 正好是電場能量

$$H \propto \int d^2 \mathbf{r} E^2, \quad (19)$$

而靜電能量的極小值是由 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ 決定， $\nabla^2 z = 0$ 。任何和 z 扯上關係的作用，都可以看成電荷的作用。例如 H 中加一項

$$\int d^2 \mathbf{r} q(r) z(r), \quad (20)$$

則 $q(r)$ 可看作電荷分佈，因為 $z(r)$ 是電位。以下的步驟雖然比較繁雜，但電荷觀念的介入並非不自然。現在的問題是如何使連續 z 和分立 z 之不同點暴露出來。[‡]

現在把 (7) 改成

$$H = \alpha L_0^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} [z(\mathbf{R}) - z(\mathbf{R} + \mathbf{a})]^2. \quad (21)$$

$\mathbf{R}$ 是水平方向的格子位子， $\mathbf{a}$ 是指向水平方向四鄰的向量。熱位能是

$$F = -T \ln Z, \quad (22)$$

$$Z = \prod_k \sum_{z(\mathbf{R})=-\infty}^{\infty} e^{-H/T}.$$

$z(\mathbf{R})$ 現在是整數，每層間的距離是 1。(21)、(22) 只是把 (7) 放在分立的格子上。這不是易形模型，而是一個新的模型。如果把 (22) 的計和改為對 z 的積分，則這模型和 (7) 就沒有什麼不同了。水平方向的格子分立性，沒有太大的影響。等下就明白了。

求積分與計和間之差，可以用第十六章的「卜阿松計和公式」（見 (16.49)）。在此 z

[‡]以下的方法，見 Chui and Weeks (1976), Weeks (1980)。

的值可從 $-\infty$ 到 ∞ 。這公式可寫成

$$\begin{aligned}\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) &= \sum_{q=-\infty}^{\infty} f_q = \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) + \sum_{q=1}^{\infty} (f_q + f_{-q}), \\ f_q &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-i2\pi qz} f(z).\end{aligned}\quad (23)$$

詳細的推導，見第十六章。

(22) 式中的每個計和都用上式代入，得

$$Z = Z_0 \prod_{\mathbf{R}} \sum_{q(\mathbf{R})=-\infty}^{\infty} \left\langle \exp \left\{ -i2\pi \sum_{\mathbf{R}} q(\mathbf{R}) z(\mathbf{R}) \right\} \right\rangle_0. \quad (24)$$

Z_0 是把 $z(\mathbf{R})$ 看成連續變數所求得的 Z ， $\langle \dots \rangle_0$ 是對這連續值模型求的平均值：

$$\begin{aligned}Z_0 &\equiv \prod_{\mathbf{R}} \int dz(\mathbf{R}) e^{-H/T} \\ \langle A \rangle_0 &\equiv \prod_{\mathbf{R}} \int dz(\mathbf{R}) A e^{-H/T} Z_0^{-1}.\end{aligned}\quad (25)$$

如果 $z(\mathbf{R})$ 為連續變數，則其分佈為常態，因為 (21) 是 z 的二項式。既是常態，則

$$\begin{aligned}&\left\langle \exp \left\{ -i2\pi \sum_{\mathbf{R}} q(\mathbf{R}) z(\mathbf{R}) \right\} \right\rangle_0 \\ &= \exp \left\{ -\frac{(2\pi)^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} q(\mathbf{R}) q(\mathbf{R}') \langle z(\mathbf{R}) z(\mathbf{R}') \rangle_{0c} \right\}.\end{aligned}\quad (26)$$

這是常態分佈的性質，(見 (12.32)、(12.38) 及第十二章的討論)。 $\langle z(\mathbf{R}) z(\mathbf{R}') \rangle_{0c}$ 的計算和 (8) 差不多，如果 $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ 很大，則

$$\langle z(\mathbf{R}) z(\mathbf{R}') \rangle_{0c} \approx -\frac{T}{2\pi\alpha} \ln \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}{a} + \text{常數}.\quad (27)$$

代入 (26)，(24) 得

$$\begin{aligned}Z &= Z_0 \prod_{\mathbf{R}} \sum_{q(\mathbf{R})=-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2T'} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} q(\mathbf{R}) q(\mathbf{R}') u(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right\}, \\ u(\mathbf{R} - \mathbf{R}') &= -\ln \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}{a}, \\ T' &\equiv \frac{\alpha}{2\pi T}.\end{aligned}\quad (28)$$

這個模型，正好是第十九章第 5 節講的二度空間電荷氣體模型，只是電荷可以是任何整數，且「溫度」 T' 是和 T 成反比，和「表面張力」 α 成正比。 $q(\mathbf{R})$ 是在 $\mathbf{R}$ 處的電荷。如果所有的 $q(\mathbf{R})$ 都是零，則我們回到模型 (7)。因此，分立層面的影響，可以想成這

些電荷的影響。注意，由於 $+q$ 和 $-q$ 的對稱，總電荷是零。如要計算 $\langle(\Delta z)^2\rangle$ ，除了 (8) 之外，我們還得考慮這些電荷的影響。 $\langle z(\mathbf{R})z(\mathbf{R}')\rangle_c$ 可以由以下步驟求出：將 $q(\mathbf{R})$ ， $q(\mathbf{R}')$ 改成 $q(\mathbf{R}) + \lambda$ ， $q(\mathbf{R}') + \lambda'$ ，令 λ ， λ' 為很小的量。如此，熱位能之增加可以由 (24) 計出，得

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial \lambda'} = -\frac{4\pi^2}{T} \langle z(\mathbf{R})z(\mathbf{R}')\rangle_c, \quad (29)$$

$$\langle(\Delta z)^2\rangle \equiv 2\langle z^2\rangle - 2\langle z(\mathbf{R})z(\mathbf{R}')\rangle_0$$

λ ， λ' 可以看成在 $\mathbf{R}$ ， $\mathbf{R}'$ 加放的電荷，因此，(29) 是這兩個電荷間的作用能 (除以 $\lambda\lambda'$)。因此求 $z(\mathbf{R})$ ， $z(\mathbf{R}')$ 的相干值成了求二電荷間的作用能。

由第十九章的分析可知，在「低溫」，即 T' 很小時，正、負電荷會自己成雙，介電係數為有限，而電荷間作用仍為對數式，即

$$\langle z(\mathbf{R})z(\mathbf{R}')\rangle_c \propto -\ln \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}{a}, \quad (30)$$

$$T' < \frac{1}{4}, \quad \text{即} \quad T > \frac{2\alpha}{\pi}.$$

1/4 是由 (19.28) 得來，最小的 q 是 1。如果 $T' > 1/4$ ，則有獨行離子存在，產生「遮蓋」現象，因此

$$\langle z(\mathbf{R})z(\mathbf{R}')\rangle_c \propto \frac{e^{-|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|/b}}{\sqrt{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}, \quad (31)$$

$$T' > \frac{1}{4}, \quad \text{即} \quad T < \frac{2\alpha}{\pi},$$

$$\frac{1}{b^2} = \frac{4\pi n}{T'}. \quad (32)$$

n 是電荷 $+1$ 或 -1 的密度。(見 (19.34)) 大一些的， $|q| > 1$ ，的電荷不發生什麼作用。

因此，在高溫， $T > 2\alpha/\pi$ ，第 1 節的粗糙界面結論不變。在低溫， $T < 2\alpha/\pi$ 時，界面可視為光滑，起伏的相干距離為 b 。電荷的密度 n 須要計算，在此不談。

以上的分析，是用「卜阿松求和公式」把分立層面的影響寫成一羣電荷的影響。再用靜電作用的模型來求得解答。這種把一個模型轉換成另一模型再求解的做法，是一個常見到的技巧。這靜電模型在下兩章會再度出現。

晶體表面的粗糙或光滑，對結晶速度很有影響。這方面文獻甚多[§]。讀者必須注意，以上的模型並不足以分析固體表面的結構問題。固體的表面，是一門大學問，必須從分子間的作用力著手。

討論問題二十八

1. 複習第二十七章問題 2，(1) 式中的 y 和 (7) 式中的 z 相當於該題中的 b 。討論該題的尺度 ξ 在本章第 1 節模型中的意義。

[§]見 Chui and Weeks (1980), Krumbhaar in Binder (1979)。

2. (A) 求模型 (1) 的熱位能 F 。可由 (3) 開始。每一個 k 單元的熱位能都很容易求。

(B) 令 $\bar{\alpha} = F/L_0$ ，這可稱為「表面張力」。這是大尺度的表面張力，和小尺度的表面張力 α (見 (1), (3)) 不一樣，試討論 $\bar{\alpha}$, α 的意義，並估計其差別。用水作例子。

(C) 將這結果和第 2 節的結果比較。

3. 從易形分界模型導出連續界面模型。

(A) 由模型 (11) 開始，取

$$k = 0, b, 2b, 3b, \dots, mb, \dots \quad (33)$$

諸點，令 $b \gg 1$ ，這些點如果用直線連起來，就成了一個粗略化的界面。 mb 和 $(m+1)b$ 間的詳細變化都看不見了。試證 (12) 的 Z 可寫成，

$$Z'' = \prod_{m=1}^{L'} \sum_{\eta_m=-\infty}^{\infty} \zeta(\eta_m) \delta(\eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_{L'}), \quad (34)$$

$$L' = \frac{L_0}{b}$$

$$e^{2jT} \zeta(\eta) = \prod_{k=1}^m \sum_{y_k=-\infty}^{\infty} e^{-2J|y_k|T} \delta(\eta - y_1 - \dots - y_N). \quad (35)$$

(B) 利用中央極限定理，試證

$$\ln \zeta(\eta) \approx b \ln \zeta - \frac{1}{2} \ln(2\pi b \langle y^2 \rangle) - \frac{\eta^2}{2b \langle y^2 \rangle}. \quad (36)$$

ζ 的定義見 (13), (14), $\langle y^2 \rangle$ 見 (17)。

(C) 定義有效總能量為

$$H'(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{L'}) = -T \sum_{m=1}^{L'} \ln \eta(\eta_m). \quad (37)$$

試證由 H 所得的熱位能和由 (11) 的 $H = 2JL$ 所得相同。這只是檢驗以上步驟的正確性。

(D) 在 (36)，只有最後一項和 η 有關，其他都是常數，試證

$$H' = \text{常數} + \frac{\alpha}{2} \int dx \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \quad (38)$$

$$\alpha \equiv \frac{T}{\langle y^2 \rangle}.$$

z 看成 $x = mb$ 的平緩函數， dx 即是 b ， $\eta/b = dz/dx$ 。上式的積分只是對 m 計和的縮寫。

因此，第 2 節的模型和第 1 節的模型大致一樣的，只是尺度不同。(38) 或 (1) 的尺度是 b ，而 (11) 用的尺度是 1。注意，在此 $b \gg 1$ ， $dz \gg 1$ ，並注意 (38) 的常數項不是 αL_0 。

(E) 注意 (38) 的 α 是個複雜的 T 的函數，(見 (14))。(38) 式的常數項非常重要。如果要得到正確的 $\bar{\alpha}$ ，這常數項一點都不能馬虎。讀者必須了解 H' 的意義和來歷。務必多加思考。試討論 b 的重要性。從 (38) 看來，並無 b 的影子。但如沒有 b ，(38) 的意義就有了問題。

4. 用 (10) 計算水的 ξ 值，並用 (9) 計算室溫下水面厚度。
5. 討論一個水珠形狀的起伏。
 - (A) 將 (7) 推廣，以討論近於球面的表面。
 - (B) 用球面正交函數分析水珠形狀。

第二十九章 連續對稱模型

本章討論三個例子，平面向量模型 (即 XY 模型)，晶體模型以及量子向量模型。用相當粗略的分析，來說明凝結量的起伏。起伏幅度和空間的度數有關，和對稱性也有密切的關係。這些例子指明這些關係，最後我們討論這些模型的共同點，即連續性的對稱以及凝結。在這種凍結情形下，會有低能量的長波「柔軟波」出現。在一、二度空間的模型中，柔軟波能使凝結軟化而動搖。除了平緩的柔軟波之外「缺陷」也是一種重要的起伏。我們用二度空間的 XY 模型為例，略談缺陷的來源及後果。

1. 平面向量模型

我們先看一個最簡單的向量模型，其總能量是

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j, \\ J_{ij} &= J, \quad \text{如果 } i, j \text{ 相鄰,} \\ &= 0, \quad \text{如不相鄰.} \end{aligned} \tag{1}$$

$\mathbf{s}_i$ 為長度為壹的平面向量， $\mathbf{s}_i = (s_{ix}, s_{iy})$ ， $s_{ix}^2 + s_{iy}^2 = 1$ 。這就是所謂 XY 「模型」。和下一章的超流體模型相似。我們現在來看向量方向的起伏。先把 (1) 簡化一點，令

$$\begin{aligned} s_{ix} &= \cos \theta_i, \\ s_{iy} &= \sin \theta_i, \\ \text{則 } \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j &= \cos (\theta_i - \theta_j). \end{aligned} \tag{2}$$

現在假定相鄰的角度都差不多，則

$$\cos (\theta_i - \theta_j) \approx 1 - \frac{1}{2} (\theta_i - \theta_j)^2.$$

令 $\mathbf{R}$ 指定各向量的位置，(1) 可以化為

$$H = \frac{1}{4} J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} [\theta(\mathbf{R}) - \theta(\mathbf{R} + \mathbf{a})]^2 + \text{常數}. \tag{3}$$

$\mathbf{a}$ 指向 $\mathbf{R}$ 的各鄰居。最後，令

$$\begin{aligned}\theta(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \\ \theta_{\mathbf{k}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \theta(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}.\end{aligned}\quad (4)$$

代入 (3) 得

$$\begin{aligned}H &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} J_{\mathbf{k}} |\theta_{\mathbf{k}}|^2, \\ J_{\mathbf{k}} &\equiv J \sum_{\mathbf{a}} |1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}|^2 = 2J \sum_{\mathbf{a}} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}).\end{aligned}\quad (5)$$

在 k 很小時， $J_{\mathbf{k}} \propto k^2$ 。因此，各 $\theta_{\mathbf{k}}$ 獨立，為常態分佈，一切平均值都容易計算。能量均分定律指出

$$\langle |\theta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{J_{\mathbf{k}}}.$$

由此可以計算

$$\begin{aligned}\langle (\Delta\theta)^2 \rangle &\equiv \langle (\theta(\mathbf{R}) - \theta(0))^2 \rangle \\ &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{T}{J_{\mathbf{k}}} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).\end{aligned}\quad (7)$$

如果 R 很長，則小 k 諸項最重要。把 $J_{\mathbf{k}}$ 寫成小 k 的近似 $J_{\mathbf{k}} \approx \alpha k^2 a^2$ ，則

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = \frac{2T}{N\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{a^2 k^2} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).\quad (8)$$

這個計算在一度、二度空間都已在上一章做過，(見 (28.5)，(28.8))

$$\langle (\Delta\theta)^2 \rangle = \begin{cases} \frac{2T}{\alpha} \frac{R}{a}, & d=1, \\ \frac{T}{\pi\alpha} \ln \frac{R}{a}, & d=2, \\ \frac{T}{\pi^2\alpha} \left(k_D a - \frac{\pi a}{4R} \right), & d=3. \end{cases}\quad (9)$$

d 指空間的度數， $d=3$ 的積分亦不難，注意 $1/k^2$ 即是 $-\nabla^2$ 解，即靜電方程式

$$-\nabla^2 \phi = \delta(\mathbf{R})\quad (10)$$

之解。除了一些細節之外，(9) 即是 (10) 之解。 $1/k_D$ 約是格子的大小。由 (9) 可見，角度的起伏在 $d \leq 2$ 時，隨 R 增大，和上章第一節的液面包伏情形一樣。各個 $\mathbf{s}_i$ 的相干函數可由 (9) 求得：

$$\begin{aligned}C(\mathbf{R}) &\equiv \langle \mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(0) \rangle = \langle \cos(\theta(\mathbf{R}) - \theta(0)) \rangle \\ &= \text{Re} \langle e^{i(\theta(\mathbf{R}) - \theta(0))} \rangle \\ &= e^{-(\Delta\theta)^2/2}.\end{aligned}\quad (11)$$

這最後一步是利用 θ 的常態分佈 (見連接值定理 (12.32), (12.38)), 由 (9) 得

$$C(\mathbf{R}) = \begin{cases} e^{-(T/\alpha)R/a}, & d = 1, \\ (\frac{R}{a})^{-T/2\pi\alpha} & d = 2, \\ e^{-Tk_D a/\pi^2\alpha} \left[1 + \frac{\pi}{4k_D R}\right] & d = 3. \end{cases} \quad (12)$$

以上假定 $R \gg a$ 。

從這些結果可見, $d \leq 2$ 的情形下, 無論 T 多小, 只要 $T \neq 0$, $C(R)$ 都隨 R 減小, 漸趨於零。只有在 $d = 3$ 時 $C(R)$ 趨近於常數。也就是說, $d \leq 2$ 時, 沒有集體排列的現象, 起伏太大了。注意在 $d = 2$ 時, $C(R)$ 消失得很慢, 在一般合理的尺度下, $C(R)$ 不能趨於零。這一點在上一章也提過。(9) 中的 $\ln(R/a)$ 不會很大。因此, 在 $d = 2$, 凝結現象不能說沒有。

照 (12) 的結論, $d = 2, 3$ 在任何溫度下都有排列現象。也就是說, 在 (12) 中找不出臨界溫度的影子, 怎麼回事? 原因是以上假設了 $\Delta\theta$ 為小量。如果 $|\Delta\theta| \geq \pi$, 則以上的結果就沒什麼意義。 π 和 $-\pi$ 是同一方向, θ 和 $\theta + 2n\pi$, $n = \pm 1, \pm 2, \dots$, 是一樣的。因此, (9), (12) 這些結論只合用於低溫。以上無排列的結晶也不是嚴密的證明, 不過嚴密的證明確是存在, 第 4 節再提。(一度空間的模型很容易解, (12) 的結論不錯, 讀者試解之)。

我們現在再看一個例子, 即晶體, 乍看起來和這 XY 模型大不相同, 但事實上十分相似。

2. 晶體的密度起伏

晶體中的原子作週期性排列, 因此, 密度不均勻。X 光之散射實驗所觀測的是散射強度, 它和

$$\langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = |\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle|^2 + \langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_c \quad (13)$$

成正比。

實驗的分析一如第十一章的第 4 節, 由於晶體的週期性排列, 在某些特別的 $\mathbf{k}$ 值下, 即 $\mathbf{k}$ 等於所講「反商向量」*之一時, $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle$ 就不等於零。我們先來看 $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle$ 和振動位移 $\mathbf{u}$ 的關係:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle &\equiv \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle, \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \langle e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{u}(\mathbf{R}))} \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

式中的 $\mathbf{R}$ 指各原子的平均位置, $\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$ 為各原子坐標。 $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ 為運動變數, 現在略去量子力學, $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ 是一羣簡諧運動坐標之和:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \eta_{\mathbf{q}\lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\lambda\mathbf{q}}. \quad (15)$$

*反商向量 $\mathbf{G}$ 代表週期性結構。 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ 的週期和晶體的週期重合。

每個 $\eta_{q\lambda}$ 的機率分佈都是常態分佈，且

$$\langle \eta_{q\lambda} \rangle = 0, \quad \langle |\eta_{q\lambda}|^2 \rangle = \frac{T}{m\omega_{q\lambda}^2}. \quad (16)$$

常態分佈之連接值只到二次為止。因此，用第十三章的連接值定理（見 (12.32), (12.38)）得

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R})} \rangle &= e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}))^2 \rangle} \\ &\equiv e^{-W(k)}. \end{aligned} \quad (17)$$

W 在第十一章已算過，（見 (11.21)）。用底拜模型，得

$$W(k) = \frac{k^2 T \omega_D}{4\pi^2 n m c^3}, \quad d = 3. \quad (18)$$

n 是原子密度 N/V ， m 為原子質量， c 為音速， ω_D 為底拜頻率。(13) 的第一項 $|\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle|^2$ 為 X-光散射強度的主要項。當 $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ 剛好是「反商向量」之一時，

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} &= 1, \\ |\langle \rho_{\mathbf{G}} \rangle|^2 &= N^2 e^{-2W(G)}. \end{aligned} \quad (19)$$

溫度越高，這強度越小。 e^{-2W} 即所謂「底拜-瓦勒因數」，指出因振動所引起的散射衰落。

現在來計算 (13)

$$\begin{aligned} \langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}'))} \rangle \\ &= N \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{u})^2 \rangle}, \\ \Delta \mathbf{u} &\equiv \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(0). \end{aligned} \quad (20)$$

最後一步又用了連接值定理，和 (17) 相似， $\langle (\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{u})^2 \rangle$ 的計算，和上一章第 1 節的 $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ ，及本章的 $\langle (\Delta \theta)^2 \rangle$ 都差不多，（見 (8), (9)）：

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{u})^2 \rangle &= \frac{2k^2 T}{n m c^2} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{1}{q^2} (1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \\ &= \begin{cases} \frac{2T}{\alpha} R, & d = 1, \\ \frac{T}{\pi \alpha} \ln \left(\frac{R}{a} \right), & d = 2, \\ \frac{T}{\pi^2 \alpha} \left(\frac{\omega_D}{c} - \frac{\pi}{4R} \right), & d = 3, \end{cases} \quad (21) \\ \alpha &\equiv \frac{n m c^2}{k^2}. \end{aligned}$$

這和 (9) 可以說是一樣，積分中的 $1/q^2$ 是從 (16) 式中的 $1/\omega_{q\lambda}^2$ 來的。 $\omega_{q\lambda}^2 = c^2 q^2$ 。這 q^2 是 ∇^2 的化身，彈性體的能量是和位移的微分的平方成正比。如果整個彈性體作一整

體位移，即 $q = 0$ ，則不增加能量， q 很小時，能量亦小。由於小 q 振動，即長波振動，使振幅 u 變大。由 (18)，(21) 可知，在 $d \leq 2$ 時，振幅已大得使晶體失去週期性的排列。當然，在 $d = 2$ 時， $\ln(R/a)$ 不會很大，週期性並未全失。

現在把 (21) 代入 (20)，令 $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ ，得

$$\langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle = \begin{cases} \frac{2Nn\alpha}{T} & d = 1, \\ e^{-2W(\mathbf{G})} [N^2 + O(N^{5/3})] & d = 3 \end{cases} \quad (22)$$

$$\alpha \equiv \frac{nm\epsilon^2}{G^2}。$$

$d = 2$ 的情形比較特別，

$$\begin{aligned} \langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{R}{a} \right)^{-T/2\pi\alpha} \\ &\approx \left(1 - \frac{T}{4\pi\alpha} \right) N^{2-(T/2\pi\alpha)}, \quad T < 4\pi\alpha, \\ &\approx \left(\frac{T}{4\pi\alpha} - 1 \right) N, \quad T > 4\pi\alpha. \end{aligned} \quad (23)$$

因此，三度空間晶體的 X 光散射的強點，(即 $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ 的散射)，有強度 $\sim N^2$ ，加上 $N^{5/3}$ 及更小的修正量。 e^{-2W} 隨 T 減小 (見 (18)，(19))。 N^2 的存在代表晶體的週期性結構，一度空間的晶體，則無週期性結構， $\langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle$ 只和 N 成正比。二度空間晶體在溫度高的時候 $\langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle$ 不顯出週期性結構，而在 $T < 4\pi\alpha$ 時，是介於 N^2 和 N 之間。[†]

3. 量子向量模型

以上的各例，都沒有牽涉到量子力學，現在看一個最簡單的量子磁鐵模型，其全能算符为

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} \mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a}). \quad (24)$$

$\mathbf{R}$ 為格子位置， $\mathbf{a}$ 指向 $\mathbf{R}$ 的鄰居。 $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ 為自轉 1/2 算符，其三個分量是

$$s_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (25)$$

另外有兩個方便的組合， s_+ ， s_-

$$\begin{aligned} s_{\pm} &\equiv s_x \pm is_y \\ s_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (26)$$

[†]更仔細的分析，見 Imry and Gunther (1971)。

每一個 $\mathbf{R}$ 都有這樣一套算符。

H 的基態很容易看出，只要所有的自轉都指向一方， H 就是極小，現在挑出一個特別的方向， $-Z$ 的方向，「向下」的方向，所有自轉都指向下。稱此態曰 Φ_0

$$\begin{aligned} H\Phi_0 &= E_0\Phi_0, \\ E_0 &= -\frac{1}{4}JdN. \end{aligned} \quad (27)$$

d 是空間度數， $2d$ 是每格子的鄰居數，(假定立方格子)。 N 是格子總數，一如以上諸例。注意， $\mathbf{s}$ 有三個分量，即 $\mathbf{s}$ 是一三度空間的向量，而格子的空間度數 d 可以有選擇。

現在來看 H 的激動態，最簡單的是把一自轉倒過來，得

$$\varphi(\mathbf{R}) \equiv s_+(\mathbf{R})\Phi_0. \quad (28)$$

一共有 N 個這樣的激動態，但它們不是 H 的本徵向量，即不是定態。好在 $H\varphi$ 不會牽涉到其他種類的激動態，(只牽涉到反轉一個自轉的)。因此，由此類形態的組合，可得定態。最簡單的是

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{R}) &= S_+\Phi_0, \\ S_+ &\equiv \sum_{\mathbf{R}} s_+(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (29)$$

這組和事實上是另一個基態，而非激動態。因為 H 是個純量，不因坐標系的轉移而變，即 H 有轉動對稱性：

$$\begin{aligned} [H, \mathbf{S}] &= 0, \\ \mathbf{S} &\equiv \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{s}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (30)$$

$\mathbf{S}$ 是總角動量。因此，將 $S_{\pm}$ 施於 Φ_0 ，即得一同樣能量的形態，再施之，又得一個，一共有 $N+1$ 個基態。

現在令

$$\varphi_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{R}). \quad (31)$$

這形態是 H 的本徵形態，其能量 (高出 E_0) $\omega_{\mathbf{k}}$ 為

$$\begin{aligned} (H - E_0) \varphi_{\mathbf{k}} &= \omega_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}, \\ \omega_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{a}} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}). \end{aligned} \quad (32)$$

這結果直接由 (31) 代入 (24) 求得。注意， H 在格子的平移下不變，(假定循環邊界，即無邊界) 故 H 之本徵形態必為平移算符的本徵形態，即平面波。(31) 是一個「單磁子」的形態，只有一個自轉倒過來。這「磁子」可以看成一粒子，能量為 $\omega_{\mathbf{k}}$ ，動量為 $\mathbf{k}$ 。(28) 可以看成限在 $\mathbf{R}$ 的磁子。

在低溫時，磁子人口密度小，這模型又成了一理想氣體模型。(我們把兩個磁子，或更多磁子重疊的情形略去)。

磁子是合羣粒子，因為 $[s(\mathbf{R}), s(\mathbf{R}')] = 0$ (只要 $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ ，即不重疊。) 磁子人口不是守恒量，故人口壓為零，人口分佈一如晶體振動的音子分佈。總能量為

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1} \end{aligned} \quad (33)$$

每翻一自轉， Z 方向的總角動量就加 1，磁子總數是

$$\begin{aligned} N' &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1}, \\ |\langle \mathbf{S} \rangle| &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{2N'}{N} \right). \end{aligned} \quad (34)$$

N' 越大，總磁矩越小。從 (33)，(34) 可計算熱力性質。

如 k 很小，則 (32) 成為

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{k}} &\approx \lambda k^2, \\ \lambda &\equiv \frac{1}{4} J a^2. \end{aligned} \quad (35)$$

如果 $\omega_{\mathbf{k}} \ll T$ ，則

$$\frac{1}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1} \approx \frac{T}{\omega_{\mathbf{k}}}. \quad (36)$$

我們可以估計一下 N' :

$$\begin{aligned} \frac{N'}{N} &\approx \frac{1}{n(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} \left(\frac{T}{\lambda k^2} \right) \\ &\approx \begin{cases} \left(\frac{T}{n\lambda} \right) L, & d = 1, \\ \frac{T}{n\lambda} \ln \left(\frac{L}{a} \right), & d = 2, \\ \frac{T k_D}{2\pi\lambda n}, & d = 3. \end{cases} \end{aligned} \quad (37)$$

$k_D \sim 1/a$ ，是 k 積分的上限， L 是物體的大小， $n \equiv N/V$ 。上兩節的故事，現在又重演一次。在 $d \leq 2$ 情形下，無論 T 多小，只要 L 夠大， N'/N 可以超過 1/2。如 N'/N 太大，則總磁矩消失 (見 (34))。在 $d = 2$ 時， $\ln(L/a)$ 不會太大，因此，只要 T 夠小，鐵磁性仍可維持。在 $d = 3$ ，鐵磁性在低溫是沒問題的。在 $d = 1$ ，鐵磁性就不能存在了。

在這個模型裏，自轉的起伏是用磁子來形容，沒有用向量的方向。其實不用量子力學，可以很快地得到以上 (37) 的結論。在 (36)，我們已經把量子力學丟了。本節的目的之一就是要指出，(37) 這一類的結論，和量子力學無關。

4. 連續對稱和柔軟波

從液面的起伏，到自轉的起伏，我們反覆得到同一類型的結果。顯然這一連串的例子在反映某一種普遍的現象。

這些例子的模型，有一共同點，即總能函數 H 有某種連續性的對稱，而在凝結態下，這連續性的對稱因凍結而遭受破壞。

所謂對稱，即是把某些變數改了，而 H 不變。例如把坐標方向改了，向量模型的能量不變，把坐標平移，原子間作用能不變，把液面整個上移、下移，能量亦不變。對稱性透過統計力學的基本假設，成了平衡態的均勻性。旋轉對稱的結果是各方向的均勻，不能有特別的方向出現。平移對稱的結果是均勻的空間分佈，不能有不均勻的密度。這是因為形象空間中活動範圍的劃定，只和總能量有關。

所以，凝結現象違反了這均勻性質。形象空間中的運動軌跡被限制在基本假設規定的活動範圍的一部份，沒有時間跑出去。平衡的形態下出現特別的方向，如總磁矩，不均勻的密度，如固體，如液面。

在此我們再提醒一次：凝結現象不只限於規則的凝固態。混凝磁體中凍住的自轉是混亂的。照我們的定義，這凍結形態仍指定了特別的方向。如果把坐標系轉了，形態就不同了。雖然所有自轉之向量和是零，但每個自轉都有其平均值，指向某個方向。我們可以任取三個垂直的自轉的方向，訂為附在體內的方向指標。這些指標是凍住不變的。任何固體都違反了空間分佈的均勻，不只是晶體。原子位置凍住了，平移的對稱就破壞了，晶體也好，不規則排列也好。我們可以挑選四個不在同一平面上的原子位置，來確定這固體的位置和方向。

何謂連續性的對稱？連續的反面是分立。易形磁鐵模型的對稱是分立的，把各 s_i 改成 $-s_i$ ，能量不變。這個變數的轉換不是連續的。向量模型的對稱是連續的，坐標軸方向可以連續地改變。坐標的平移也是連續的改變。

連續性的對稱被凍的結果之一，是很多基態。例如上例中的磁鐵有 $N + 1$ 個基態，也就是說磁矩凝結在任一方向均可。固體可以停在任一位置，有了這許多基態，就不難想見許多能量非常小的激動態。解釋如下：

一個羣體是由許多部份組成，例如以上的磁鐵模型，可以看成許多磁鐵放在一起。在基態，所有自轉指向一方，現在把各部份的自轉稍轉一點，如所有自轉都轉了同一角度，則能量不變。但如各部所轉稍有不同，轉角平緩地由一部改到另一部，則能量會稍高，這就是一個低能的激動態。這些話可以用量子力學式子寫下，把各自轉，以 x 軸為軸，轉 θ 角的算符是

$$e^{-i\theta S_x} \approx 1 - i\theta S_x = 1 - i\theta \sum_{\mathbf{R}} s_x(\mathbf{R}), \quad (38)$$

假定 θ 很小，如果每個自轉被轉了不同的角度，則算符是

$$U \equiv 1 - i \sum_{\mathbf{R}} \theta(\mathbf{R}) s_x(\mathbf{R}). \quad (39)$$

如果每個 θ 都相同，則 $UHU^{-1} = H$ ，即 $U\Phi_0$ 也是基態。 H 是許多項之和，每一項都是有對稱性的，每一項都只有少數幾個自轉算符。如 (24) 中的

$$H_{\mathbf{R}} \equiv -J\mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a}). \quad (40)$$

如果這兩個自轉被轉了相同的角，則此項不變，但如果被轉了不同的角，即 $\theta(\mathbf{R}) \neq \theta(\mathbf{R} + \mathbf{a})$ ，則此項要變。變多少呢？這就要看這兩自轉本來的方向如何，如果它們本來成直角，則此項改變和 $\theta(\mathbf{R})$, $\theta(\mathbf{R} + \mathbf{a})$ 之差成正比。如本來平行，則和此二角差之平方成正比。令 $\theta(\mathbf{R}) \propto e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ ，則

$$UH_R U^{-1} - H_R = O(ka) \quad \text{或} \quad O((ka)^2). \quad (41)$$

總之，只要 H 不牽涉到相距太遠的自轉，(41) 就成立，不一定要 (40) 這個特別形式。因此，我們的結論是

$$\begin{aligned} \langle \Psi | (H - E_0) | \Psi \rangle &= O(ka) \quad \text{或} \quad O(k^2 a^2), \\ \Psi &= (U - 1)\Phi_0, \\ \theta(\mathbf{R}) &\propto e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (42)$$

$\mathbf{k}$ 可以有很多不同的值，都很小。因此，我們證明了低能激動態的存在。以上分析不限於自轉模型，不用量子力學也行得通。不過，只限於短程作用的模型。(41), (42) 特別把 ka 的 a 寫出來。如果 a 太大則結果就不保險，如果是靜電作用之類的模型，則這結果就靠不住了。

以上這結果，即連續對稱被凍時必有低能激動態，(能量 $\rightarrow 0$ ，當 $k \rightarrow 0$) 和量子場論中的「金石定理」[‡]有相同的含義。

晶體振動的音子，上例中的磁子，都是此類低能量激動態。液面的表面張力波亦然。我們統稱之為「柔軟波」，其波長長而頻率也低。

如果凝結量的分佈是混亂的，如凝磁體中的自轉，則柔軟波不一定是有一定波長的波。它的形狀要由自轉的分佈，交互作用能來決定。不規則的固體中，柔軟波也不一定是平面波，這一方面的資料還非常少。

因此，無論是量子模型或古典模型，凡是有連續性對稱被凍，則有柔軟波，這些柔軟波如果幅度大，則使凝結動搖。在一度，二度空間，長波的份量較重，柔軟波就把凝結量軟化了。以上的一連串例子，都是反映此一現象。

這種凝結軟化現象，已有嚴密的分析。結論和以上的諸例大致一樣，但說明了許多重要細節。[§]

5. 凝結的缺陷

以上討論的起伏，是凝結量的平緩起伏。這是連續性對稱的特徵。改變平緩，則能量低。起伏的幅度，可以看成空間的平緩、連續的函數。 XY 模型的 $\theta(\mathbf{R})$ ，晶體模型的 $u(\mathbf{R})$ 都可看成 $\mathbf{R}$ 的連續函數，因為它們在短距離內 (格子大小) 的改變十分小。

但是格子雖小，到底不是無限小。不連續的情形仍可以發生，不但發生，而且至為重要。現在就用二度空間的 XY 模型為例，說明一下。

[‡]所謂 Goldstone 定理。

[§]見 Hohenberg (1967), Mermin and Wagner(1966)。這些文章很容易讀，是很重要的文獻。

圖 1 示兩個平面上的向量分佈。令 $\alpha(\mathbf{R})$ 為 $\mathbf{R}$ 和水平方向的夾角， $\mathbf{R}$ 是以圖中的 O 為原點來計量。圖中每一黑點是一個 $\mathbf{R}$ ，圖 1 向量分佈是

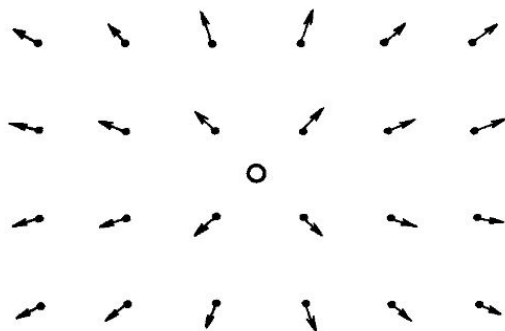


圖 1a, 圖 (a) 中 $\theta(\mathbf{R})$ 的「等值線」, 注意 π 和 $-\pi$ 的意義一樣。

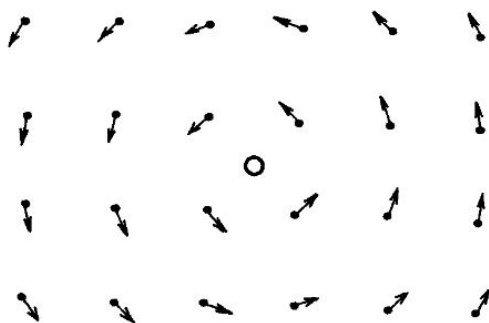


圖 1b, 等值線同圖 1a, 只是各值要加 $\pi/2$ 。

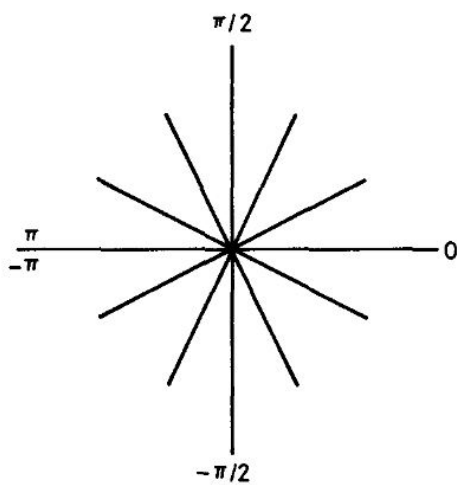


圖 1c

$$\begin{aligned}\theta(\mathbf{R}) &= \alpha(\mathbf{R}), \quad \text{圖 1(a), (c),} \\ \theta(\mathbf{R}) &= \alpha(\mathbf{R}) + \frac{\pi}{2}, \quad \text{圖 1(b), (c).}\end{aligned}\tag{43}$$

在距 O 遠的地方, $R \gg a$, $\theta(\mathbf{R})$ 的確是一個平緩的函數。但是在 O 附近, 它就不是了, 在 O 週圍的四個向量, 其鄰居的 θ 角差為 $\pi/2$ 。如果 $R \gg a$, 則

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}} (\theta(\mathbf{R}) - \theta(\mathbf{R} + \mathbf{a}))^2 \\ \approx a^2 (\nabla \theta)^2 = a^2 \frac{1}{R^2}.\end{aligned}\tag{44}$$

如果把 (44) 代入 (3), 即得

$$\begin{aligned}H' &= \frac{J}{2} a^2 \sum_{\mathbf{R}} (\nabla \theta)^2 \\ &= \frac{J}{2} \int d^2 \mathbf{R} (\nabla \theta)^2 \approx \pi J \ln \left(\frac{L}{a'} \right).\end{aligned}\tag{45}$$

πL^2 是此物體之面積。因為在 $R \approx a$ 時, (44) 不正確。因此, a' 和 a 略有不同。據仔細分析的結果, 如果用

$$\frac{a}{a'} = 2\sqrt{2}e^c, \quad c = 0.577,\tag{46}$$

則對正方格子來說, (45) 是個很好的近似。[¶]

讀者一定認得, (43) 是

$$\nabla^2 \theta = 0\tag{47}$$

之解, 只要不太接近原點。這也是說若非原點附近的「缺陷」, (43) 使能量

$$H \approx \frac{1}{2} J \int d^2 \mathbf{r} (\nabla \theta)^2\tag{48}$$

成為一極小值。因此, 除了原點左近的缺陷之外, (43) 是相當的「完美」。

注意, 繞此缺陷一週, (43) 的 $\theta(\mathbf{R})$ 改變了 2π

$$\oint \nabla \theta \cdot d\mathbf{R} = 2\pi.\tag{49}$$

這些是流體力學和靜電學中常見的東西。如果 $\theta(\mathbf{R})$ 看成流體力學中的「速度位」, 即 $\nabla \theta$ 為流速, 則圖 1 的 θ 形象是一個「漩渦」。二度空間的靜電學中, 一點電荷產生的電場是和 $1/R$ 成正比。因此, (44) 也可以看成一個電荷的結果。因此, 這缺陷的作用很容易分析。

當然, (45) 指出, 一個漩渦或電荷的能量隨 $\ln L$ 增大。但如有一雙相反的電荷或漩渦, 則能量只和它們之間的距離有關。(見圖 2)

[¶]見 Kosterlitz (1974), P.1049。

圖 2 中的 $\theta(\mathbf{R})$ 是

$$\theta(\mathbf{R}) = \alpha(\mathbf{R}) - \alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \quad (50)$$

一對漩渦的能量是

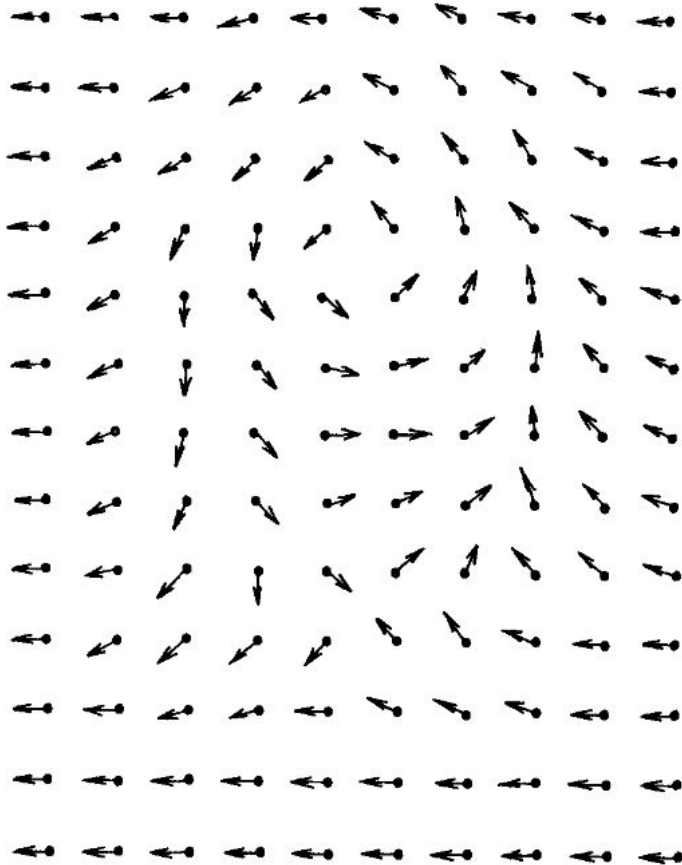


圖 2

$$H' = 2\pi J \ln \left(\frac{R'}{a'} \right). \quad (51)$$

如果有許多漩渦，則

$$H' = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j \ln \left(\frac{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}{a'} \right). \quad (52)$$

$\mathbf{R}_i$ 為漩渦眼的位置，或電荷的位置。

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi J}} q_i = \frac{1}{2\pi} \oint \nabla \theta \cdot d\mathbf{R}, \quad (53)$$

是繞著 $\mathbf{R}_i$ 的積分，是漩渦強度，或電荷量。現在把 (52) 的意義總結如下：

在每個 $\mathbf{R}_i$ 的地方，挖一個半徑為 a' 的小洞，在這挖了洞的平面上，我們解 $\nabla^2 \theta = 0$ 。這個方程式的解，是最平緩函數，解出後代入 (48) 計算能量，即得 (52)。每個小洞都

有個條件，即 (53) 積分必是一預定的整數。還有一條件是電荷淨值為零：

$$\sum_i q_i = 0. \quad (54)$$

(52) 是一羣缺陷的能量，這能量不是無限大，因為 a' 不是零，即格子的大小不是零。

$\theta(\mathbf{R})$ 既是電位，而電荷對電位的影響在第十九章已討論過。在低溫時，正負電荷會配成雙，造成一個有限的介電係數。 $\theta(\mathbf{R})$ 的起伏、相干，大致仍遵照本章第 1 節的結果。如果溫度太高，則電荷分散， $\theta(\mathbf{R})$ 的起伏的相干距離就成為有限，凝結就瓦解了。瓦解的溫度，照第十九章的粗略估計，是 $T_0 \approx q^2/4 = \pi J/2$ 。||

由此可見，缺陷可以導致凝結的瓦解。注意，在溫度高時，相鄰的向量就不再有相近的方向，因此，「缺陷」的觀念，就沒有什麼用處。無一處「完美」，談什麼「缺陷」呢？以上的電荷模型，是假定缺陷很少， $\theta(\mathbf{R})$ 是一個大致完美的平緩函數，只有少數地方挖了洞。配雙的電荷，分離的電荷，都建立在這大致完美的假設上。不過，電荷由配雙而分離的溫度 $T_0 \approx \pi J/2$ ，已是相當高的溫度，即和 J 相若。在這樣高的溫度下，這大致完美的假設，即缺陷密度小的假設，是否成立？如果用上一章的平均力解法去求臨界溫度，答案是 $T_c = 2J$ 。（這非常簡單，讀者自證之。）這和 $T_0 = \pi J/2$ 差不了多少，這真是令人擔心了。不過，大概也是運氣，在 $T = T_0$ 時，電荷的密度仍很低。大致說來，每個電荷的能量大概是 $= q^2 \ln l/a$ ，平均密度是 $(a/l)^2$ ， l 是電荷間的平均距離。因此，

$$\left(\frac{a}{l}\right)^2 \sim e^{-\epsilon/T} \sim \left(\frac{a}{l}\right)^{q^2/T}. \quad (55)$$

因此，若要 $a/l \geq 1$ ，必須要有 $T \geq q^2 = 4T_0$ ，在 $T = T_0$ 附近，電荷密度該不很大。不過，這粗略的估計並不足以完全消除以上提出的隱憂。後來有人用數值演象，才有更好一點的佐證。

以上是二度空間 XY 模型的討論，若是三度空間，則平面上的「小洞」就成了「細管子」了，即缺陷是「漩渦線」。「電荷」不再合用，必須改成線狀電流， $\nabla\theta$ 指向磁場方向。漩渦線可自繞成一圈，成一漩渦環，或者線之兩端站在物體的邊界上。這樣的缺陷不只牽涉到一兩個格子，而是一大串格子，能量因此很高。所以，在平衡時不該出現。但是，這漩渦線是一暫穩的東西，一旦形成，就不易消失。要除去一個漩渦，須把很多單元重新排列。（二度空間的亦然。）這些在下章講超流性時會再提到。

晶體中的缺陷就複雜得多了，最簡單的是「排差」，（見圖 3）圖中的晶體上半多了一行，其他缺陷種類繁多，在此不談。讀者可參考材料科學的書籍。缺陷的理論，亦見於其他模型。文獻在近幾年來勝於雨後之春筍**。讀者自己去採吧！

|| 仔細的分析，見 Kosterlitz (1974)。

** 例如 Young (1979), Nelson and Halperin (1980)。

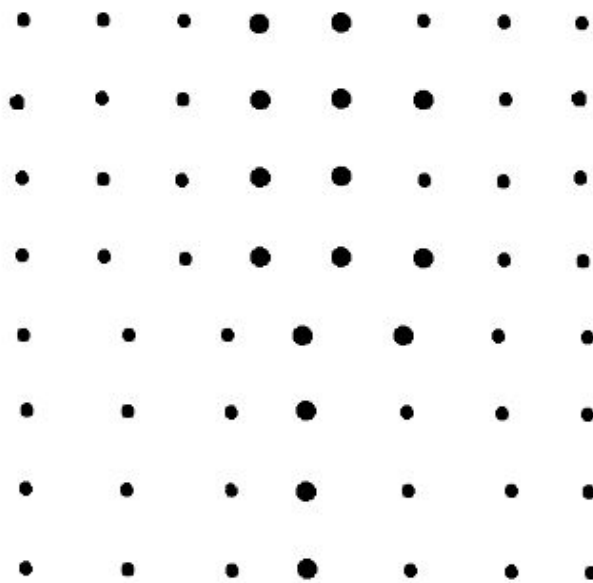


圖 3

討論問題二十九

1. 試解一度空間的 XY 模型，直接用 (1)，不要用 (3)。
 - (A) 計算熱位能，熵，熱容率，並作圖，橫軸為 T 。
 - (B) 計算相干函數 $C(R)$ ，(定義見 (11))。
 - (C) 將以上結果和 (3) 之解作一比較。
 - (D) 如果相鄰兩向量之間的夾角大於直角，我們就說此二單元之間有一「缺陷」。且把這當成此模型中缺陷的定義。試計算缺陷密度。
2. 上題中，在定義熵時，是否遭遇到困難？如何解決？

注意， s_i 是連續變數。凡是連續變數，都需要用一點量子力學來幫忙定義熵。
3. 復習第二十七章。試用平均力學解 XY 模型 (1)。求臨界溫度 T_c 。
4. 將 (1) 加上一磁場項

$$-\sum_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (56)$$

將第二十七章問題 2, 8 的分析推廣到 XY 模型來。假定 h_i 很小。

- (A) 推廣 (27.47)。考慮 $T \ll T_c$ ，及 T 接近 T_c 兩特殊情形。注意，在 $T < T_c$ 時，凝結量指向一定方向。

(B) 求相干函數 $C(R)$, $T \ll T_c$, 或 T 接近 T_c 。和第 1 節的分析比較一下。

5. 將以上三題的分析用到 3 度向量模型, 即 $\mathbf{s}_i$ 為三度空間向量。位置空間的度數 d 另定。此所謂「古典海森保」模型。

6. 合羣粒子氣體, 規範轉換。

(A) 複習討論問題三, 第三章的討論略去了作用能量。現在加一項作用能

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (57)$$

$\mathbf{r}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$ 是粒子的位置。

(B) 令 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 為此物體的一個波函數。定義「規範轉換」為

$$\Psi' = e^{-i\alpha N} \Psi. \quad (58)$$

α 為「規範轉角」。

試證總能算符在規範轉換下不變, 即

$$e^{i\alpha N} H e^{-i\alpha N} = H. \quad (59)$$

此地 N 是看成一算符。此式子說粒子數是守恒的。

(C) 現在暫且略去 H' , 只考慮動能:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m. \quad (60)$$

$N_{\mathbf{k}}$ 是在位子 $\mathbf{k}$ 中的人口。

這可以看成一羣簡諧振動單元, 因為 $N_{\mathbf{k}}$ 是正整數, 因此 $\mathbf{k}$ 位子可以看成一個單擺, 能量可寫成

$$\epsilon_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \epsilon_{\mathbf{k}} (p^2 + q^2 - 1). \quad (61)$$

p , q 是單擺的「動量」和「坐標」。形象由 (q, p) 平面上的位置代表。

試證規範轉換量是 (q, p) 平面上的坐標轉換:

$$e^{i\alpha N_{\mathbf{k}}}(q, p) e^{-i\alpha N_{\mathbf{k}}} = (q \cos \alpha + p \sin \alpha, p \cos \alpha - q \sin \alpha). \quad (62)$$

寫得更簡單些:

$$e^{i\alpha N_{\mathbf{k}}} a_{\mathbf{k}} e^{-i\alpha N_{\mathbf{k}}} = a_{\mathbf{k}} e^{-i\alpha} \quad (63)$$

$$a_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(q + ip), \quad N_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}. \quad (64)$$

$a_{\mathbf{k}}$ 是所謂「消去符」, $a_{\mathbf{k}}^*$ 是「產生符」。

(D) 問題三, 8 指出, 在低溫, N_0 很大。因此, $\mathbf{k} = 0$ 位子可以用古典力學來討論。 $\langle a_0 \rangle$ 是一個 $\sqrt{N_0}$ 量級的大數, 這可以看成一凝結現象, 即「波士、愛因斯坦」凝結現象。

試把第 4 節的柔軟波分析, 用到這模型。

(E) 假定作用能 H' 不略去, 但凝結仍出現, 即 $N_0 = O(N)$, 再用第 4 節的分析討論低能量的激動態。

合羣粒子的問題, 在下一章還會再討論。

7. 討論量子反鐵磁性模型, 即把 (24) 的 J 改成 $-J$ 。這模型不像鐵磁性一般簡單, 讀者可參考固態物理書籍。

8. (A) 計算 $W(k)$, $d = 1, 2$ 。(見 (17), (18)), 並和 (21) 比較。

(B) 求任一原子的位置分佈

$$\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{R})) \rangle.$$

(C) 假定一銅膜 (只有一層銅原子) 的大小為 $L = 1$ 公里, 估計 $\langle u^2 \rangle$ 值。

9. 假想 N 個原子連成一度空間的長鏈中有 N' 個雜原子, 其在鏈中分佈為不規則, $N \gg N'$ 。總能函數如第八章, 問題 12, 只是雜原子的質量 m' 比其他原子的 m 要大些。

(A) 試計算雜質對熱力性質的影響。

(B) 試討論雜質對各原子振幅的影響。

10. 某 d 度空間晶體中; 有 N' 個原子被雜原子代替。雜原子分佈為不規則。上題即是 $d = 1$ 的情形。討論雜原子對第 2 節各項結論的影響。

11. 復習基本的平面流體力學和靜電學。特別留意復變數理論的應用。

(A) 令 $z = x + iy$, $f(z)$ 為 z 的函數。如果在某處 $f(z)$ 為 z 的「解析函數」, 即 df/dz 存在, 試證在該處

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) f = 0. \quad (65)$$

令 $f = \phi + i\psi$ 。則 ϕ, ψ 各適合 $\nabla^2 \phi = 0, \nabla^2 \psi = 0$ 。

(B) 試證 ψ 的等值線和 ϕ 的等值線相垂直, 即 $\nabla \phi \cdot \nabla \psi = 0$ 。

(C) 令 $f(z) = \ln z$ 。討論如何用此函數分析漩渦和電荷點。

第三十章 超流性原理

超流性是指無阻力、不休止地流動，不需外力推動。這種現象可在低溫的 He^4 液體 ($T < 2.17^\circ\text{K}$) 發生，也可在 He^3 液體 (T 低於 10^{-3}°K 左右) 內發生。許多金屬電子在低溫時也有此現象，溫度的限制視金屬而定，是為「超導電性」現象。 He^3 的超流性極其複雜。由於 He^3 和電子都是不合羣粒子， He^3 的理論和超導體略有相似處。 He^4 是合羣粒子，情形簡單些。所有的超流現象，都有一些基本特性。本章並不準備把 He 液和超導體的資料作任何有系統的介紹。本章的目的只求對超流性的最基本原理作一分析。超流性是一個頗富神祕感的性質。在此，我們用最簡單的模型去解釋它。

超流性牽涉到兩個現象，第一是凝結，第二是暫穩態。前者為後者的必要條件。流動的狀態是一暫穩態，在短時間內 (短時間可以長達許多年) 就是一個平衡態，熱位能為一極小值，流動不會因擾動而停止 (擾動不能太大)。我們討論暫穩態的目的是了解使流量減少的過程。流動態的熱位能是比靜止態要高，非絕對極小。但如果要從流動態變到靜止態，熱位能必先增加才行，即必先越過一屏障，(見第二十一章對暫穩態的討論)。我們必須了解這屏障是什麼，才算是對超流性有初步的了解。

如果沒有凝結現象，流動的穩定性就不會發生。超流性之神祕，就在這凝結量。到底是什麼東西凝結了？這一點，我們用一個磁鐵模型解釋。先建立一個格子氣體模型。這模型的內容和上章的自轉 $\frac{1}{2}$ 磁鐵模型一樣。由於我們對磁鐵模型有相當的認識，在此可以用它來了解格子氣體的性質，一如在第二十七章用易形磁鐵來分析氣液共存。此地的流體模型是量子力學中的格子氣體，它是量子力學中自轉 $\frac{1}{2}$ 模型的化身。凝結量即是磁矩。沒有什麼神祕。

建立了凝結量之後，就可以討論超流性。我們先把模型簡化成一個平面向量模型，即上章的 XY 模型。再討論一環形容積中的凝結量。「繞圈數」是一個重要的觀念，它代表凝結向量在沿環走一周後所改變的角度除以 2π ，即轉了幾圈。這個繞圈數 n 是個守恒量，如果不考慮凝結缺陷。超流速是和 n 成正比。缺陷即是漩渦。本章後半部的內容主要是分析漩渦如何改變 n 。由此可以了解超流性之大致原理。詳細的分析主要以二度空間模型為主 (即 He^4 附在一光滑表面上的模型)。第十九章及上一章的經驗，在此都很有用。理論上，二度空間比較簡單，但實驗比較困難。實驗和理論都是近幾年的事，文獻非常多，但本章的目的，並不是對這些文獻作任何介紹。許多有趣的其他問題，如各種音波，低溫的熱力性質等，都沒有提到。超導電性是一門極其有趣且重要的科學，在此也不討論。它的基本原理和 He^4 頗有些相同的地方，雖然電子是不合羣粒子，且帶

電。還有一個重要題目，就是在臨界點附近的超流性及其他性質。我們也不討論。因此本章的內容可以說是不能再少了，只討論凝結和流動的暫穩性。對這兩個重點，我們作比較仔細的分析。

1. 量子格子氣體

現在來湊一個格子氣體模型。令 $n(\mathbf{R})$ 為在格子 $\mathbf{R}$ 的粒子數，其值為 1 或 0，令*

$$n(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} = s_z(\mathbf{R}). \quad (1)$$

s_z 即是一自轉 $\frac{1}{2}$ 的 z 分量。格子氣體模型因此和自轉 $\frac{1}{2}$ 模型有相同的內容。

粒子人口為零的形態，即真空，即是所有自轉指向 $-z$ 的形態，稱之為 Φ_0 ，

$$\sum_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \Phi_0 = 0. \quad (2)$$

$s_+(\mathbf{R})\Phi_0$ 為單粒子形態，粒子在 $\mathbf{R}$ 。如粒子為一平面波，則其波函數為

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} s_+(\mathbf{R}) \Phi_0. \quad (3)$$

$s_+(\mathbf{R})$ 把 $s_z(\mathbf{R})$ 加 1，即加一粒子於 $\mathbf{R}$ 。因此，上章第 3 節的「磁子」即此地的粒子。現在要寫出一個合理的全能算符 H 。先問動能是什麼？一個粒子的動能該是 $k^2/2m$ 。不過現在粒子是限制在分立的格子上，要找個完全合理的動能算符不大容易。現在找個差不多的，令

$$K \equiv \frac{1}{4ma^2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} [s_+(\mathbf{R}) - s_+(\mathbf{R} + \mathbf{a})] [s_-(\mathbf{R}) - s_-(\mathbf{R} + \mathbf{a})]. \quad (4)$$

如果 $ka \ll 1$ ，則施 K 於 (3) 得

$$K\psi_{\mathbf{k}} \approx \frac{k^2}{2m} \psi_{\mathbf{k}}. \quad (5)$$

$\mathbf{a}$ 是指向格子鄰居的向量，假設格子為立方。(4) 式亦可以寫成

$$\begin{aligned} K = & -\frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} \mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a}) \\ & + \frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} s_z(\mathbf{R}) s_z(\mathbf{R} + \mathbf{a}) + JN'd, \end{aligned} \quad (6)$$

$$J \equiv \frac{1}{ma^2},$$

*這個 n 不是以後要講的「繞圈數」。

N' 是粒子總數。因此, K 很像磁鐵模型中的交換作用。我們只考慮粒子數不變的情形, 即 N' 為常數。現在我們乾脆就討論一個模型

$$\begin{aligned} H &= K + U \\ &= -\frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} \mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a}) + \text{常數}, \\ U &\equiv -\frac{1}{2}J \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} n(\mathbf{R})n(\mathbf{R} + \mathbf{a}). \end{aligned} \quad (7)$$

也就是說, 這氣體有動能 K , 位能 U , 位能是相鄰粒子的吸引作用。注意, $n = s_z + \frac{1}{2}$ 。因此 U 就是 (6) 的右第二項加一常數。(N' 為常數)。因此, 這模型和鐵磁模型完全一樣了。最後, 我們需要一個動量算符。令

$$\mathbf{P} = -\frac{i}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} \frac{1}{2} [s_+(\mathbf{R}) + s_+(\mathbf{R} + \mathbf{a})] \frac{1}{a} [s_-(\mathbf{R} + \mathbf{a}) - s_-(\mathbf{R})] \frac{\mathbf{a}}{a}. \quad (8)$$

這算符在 $ka \ll 1$ 時, 施於 (3) 之 $\psi_{\mathbf{k}}$ 得

$$\mathbf{P}\psi_{\mathbf{k}} \approx \mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}. \quad (9)$$

$\mathbf{P}$ 大致可以算作動量算符。在章尾的問題中, 會討論一些 K 和 $\mathbf{P}$ 的細節。

提出這個模型的目的之一, 是指出量子力學的幾個重要特點。

易形磁鐵模型不是一個自轉 $\frac{1}{2}$ 的向量模型, 易形模型的運動單元有二值, 自轉 $\frac{1}{2}$ 也有二值, 但兩者大不相同。自轉 $\frac{1}{2}$ 是一向量。雖然每個自轉 $\frac{1}{2}$ 只有兩個形態, 但它仍是一個向量。從兩個形態弄出一個三度空間里的向量, 是量子力學的傑作。沒有量子力學是辦不到的。如果許多個自轉 $\frac{1}{2}$ 放在一起, 指向同一方向, 則這總體的向量性質, 可以用古典的觀念去分析。

易形格子氣體模型是易形磁鐵模型的化身, 而量子格子氣體模型 (7) 則是自轉 $\frac{1}{2}$ 模型之化身。易形氣體是古典氣體模型, 其形態是用粒子分佈來指定, 一如易形鐵磁中各單元之值。量子氣體模型的形態也以粒子分佈指定, 一如自轉 $\frac{1}{2}$ 模型中各 $s_z(\mathbf{R})$ 之值。但除了 s_z 之外, 還有 s_x 和 s_y 。也就是說, 在量子力學中, 所有的算符, 都是運動變數, 如果有兩個形態, $n = 1, 0$, 則除了 n 之外, 一定還有兩個其他的變數, s_x, s_y 。

自轉 $\frac{1}{2}$ 模型可以有粘結態, 總自轉 $\mathbf{S}$ 可以凝結在任一方向。 S_x, S_y, S_z 都可以不等於零。同理, 量子氣體模型也可以有凝結態, 也可以有不等於零的 S_x, S_y 。($S_z = N' - \frac{1}{2}N$, N' 為粒子總人口, N 為格子總數)。這不等於零的 S_x, S_y , 是古典氣體中沒有的東西。但從磁鐵模型來看, 是理所當然, 不足為奇的事。 S_x, S_y 之凝結, 是超流性的必要條件。

模型 (7) 可以看成一個 He^4 羣體的雛形。格子大小 a 可以看成原子的大小。每格至多一原子的限制, 代表原子間的短距離斥力。 U 是特別的吸引力, 其目的是湊成 H 的簡單形式, 不足以寫實, 亦無傷也。

注意, 這是一個合羣粒子模型。每格子至多一原子的限制, 不是指粒子不合羣, 而是指粒子為「硬球」型。粒子波函數是對稱的。

2. 基態和低溫模型

現在來分析模型 (7)，也就是一個自轉 $\frac{1}{2}$ 磁鐵模型，和上一章的 (24) 一樣。唯一新加的條件是

$$S_z = N' - \frac{N}{2} \quad (10)$$

是個不變量，因為 N' 是粒子總人口，是不變量。

$$N = \frac{V}{a^3} \quad (11)$$

是格子數， V 是總容積， a^3 是格子容積。先看 H 的基態，我們早知道基態是所有自轉平行的形態，自轉的方向受到 (10) 的限制，限在一個環上，見圖 1。 S 的總長是 $\frac{1}{2}N$ ，即 N 個自轉 $\frac{1}{2}$ 排起來。 S 和 $-z$ 方向成 θ 角。這角度由 S_z 及 $|S|$ 之值決定。 ϕ 是沿環角，任何值都可以。

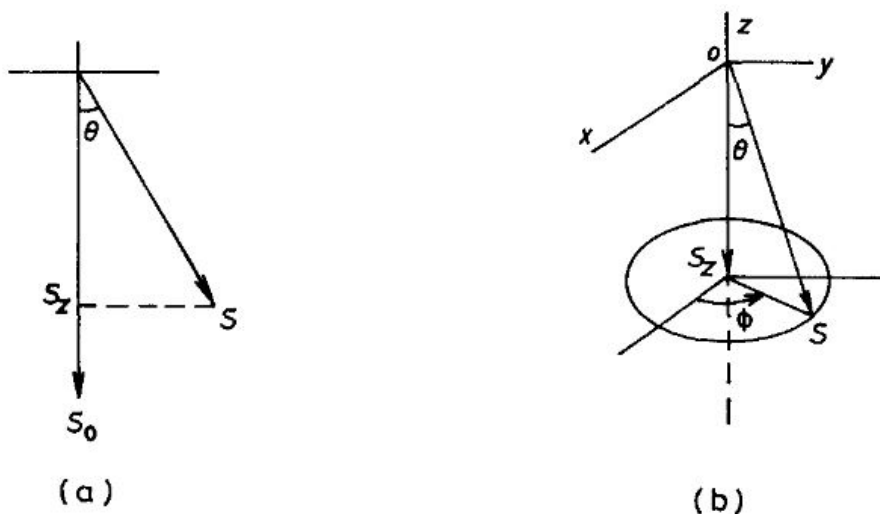


圖 1

這基態的波函數十分容易求。圖 1(a) 中的 S_0 指的是 Φ_0 ，即無粒子態，也就是所有自轉向下。要得 N' 粒子的基態，只要把 S_0 轉個 θ 角就行了：

$$\Psi = e^{-i\phi S_z} e^{-i\theta S_y} \Phi_0, \quad (12)$$

即先以 y 方向為軸，轉 θ 角，再以 z 為軸，轉 ϕ 角，即得圖 1(b) 中 S 的方向， Ψ 即是基態波函數。這些轉動可以立即做出，因為每個自轉可以分別轉，讀者試證：

$$\begin{aligned} \Psi &= \prod_{\mathbf{R}} (u + v s_+(\mathbf{R})) \Phi_0, \\ u &\equiv e^{i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2}, \\ \nu &\equiv -e^{-i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2}, \end{aligned} \quad (13)$$

$|u|^2$ 是格子 $\mathbf{R}$ 沒有粒子之機率， $|v|^2$ 是有一粒子的機率。是因為 u 和 v 的巧妙組和，使 S_x, S_y 不等於零，而角度 ϕ 因此有了意義。從自轉模型的觀點，這種組和是不足為奇的。自轉 $\frac{1}{2}$ 指向任一方向的形態，都可以從「向上」和「向下」兩個形態組和而得。

如果將每個自轉的 ϕ 角稍作改變，且相鄰自轉的 ϕ 改變差得少，則得一低能的激動態（見上章第 4 節的討論），令

$$\Psi' \equiv e^{-i \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) s_z(\mathbf{R})} \Psi. \quad (14)$$

這就是把 $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ 轉 $\phi(\mathbf{R})$ 角的結果。如果每個 $\phi(\mathbf{R})$ 都一樣，則 Ψ 只是另一基態，（圖 1(b) 環上的另一點）。

Ψ' 的能量可以估計如下：各 $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ 被轉了之後， $\mathbf{s}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a})$ 改變多少？本來各自轉是平行的，這乘積是 $\frac{1}{4}$ ，現在 $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ 被轉 $\phi(\mathbf{R})$ ， $\mathbf{s}(\mathbf{R} + \mathbf{a})$ 被轉 $\phi(\mathbf{R} + \mathbf{a})$ ，這乘積的改變是

$$\frac{1}{4} \sin^2 \theta \cos[\phi(\mathbf{R}) - \phi(\mathbf{R} + \mathbf{a})]. \quad (15)$$

因為轉角是以 z 方向為軸，只有 xy 平面方向的向量受轉動影響。所以 (15) 中有 $\sin^2 \theta$ 。因此，總能量的改變是

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle &\equiv H', \\ H' &= -\frac{J'}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{a}} \cos[\phi(\mathbf{R}) - \phi(\mathbf{R} + \mathbf{a})], \\ J' &= \frac{1}{4} J \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (16)$$

θ 這個角是由 $S_z = N' - \frac{1}{2}N$ 和 $|\mathbf{S}| = N/2$ 決定：

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= 1 - \left(\frac{2N'}{N} - 1 \right)^2, \\ &= 4n(1-n) \\ n &\equiv \frac{N'}{N}. \end{aligned} \quad (17)$$

因此

$$J' = Jn(1-n). \quad (18)$$

(16) 式恰好是上章講的平面向量模型，或「XY 模型」。 ϕ 角的振動即是上章談的一種「柔軟波」。各自轉的排列是一凝固現象，這模型有以 Z 方向為軸的旋轉對稱性。此模型的低溫性質可以用 (16) 的 H' 作全能函數分析。注意，(16) 不再是一量子模型，各變數 $\phi(\mathbf{R})$ 是看成普通的古典力學變數。當然 H' 這模型是由量子模型 (7) 得來。它是 (7) 的低溫模型。它只考慮了各自轉的 ϕ 角運動。

H' 也可以寫成比較好看一點的形式。因為 $J \equiv 1/ma^2$ ，且

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} &\approx \frac{1}{a^3} \int d^3 \mathbf{R} \\ \cos[\phi(\mathbf{R}) - \phi(\mathbf{R} + \mathbf{a})] &\approx 1 - \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla \phi)^2. \end{aligned} \quad (19)$$

因此,

$$H' \approx \frac{\rho}{2m} \int d^3 \mathbf{R} (\nabla \phi)^2 + \text{常數}, \quad (20)$$

$$\rho \equiv \frac{1}{a^3} n(1-n) = \frac{N'}{V} \left(1 - \frac{N'}{V} a^3 \right). \quad (21)$$

如格子很小, 則 ρ 是粒子密度。讀者別忘了 (18) 是一個磁鐵模型的化身。

3. 流動狀態, 繞圈數

現在假想一個長為 L 的腳踏車胎形圓環, z 坐標沿環, 截面積為 A , 我們的格子氣體放在里面。 $V = AL$, 能量是 H' , 用 (20) 比較簡單。

如果 ϕ 為常數, 則 H' 為極小即基態。現在來求 H' 的其他極小值。令 H' 對 $\phi(\mathbf{R})$ 的微分為零, 得

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (22)$$

$\phi = \text{常數}$ 是一個解。但是,

$$\phi = \phi_n \equiv \frac{2\pi n}{L} z, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (23)$$

也是 (22) 之解, 因為 $\phi + 2n\pi$ 的意義和 ϕ 完全一樣, ϕ 是一個角度。 z 坐標沿環, $z = 0$ 和 $z = L$ 是同一點。故 $\phi(x, y, L) - \phi(x, y, 0)$ 必須是 2π 的整數倍。把 (23) 代入 (20), 得

$$H' = \frac{\rho V}{2m} \left(\frac{2\pi n}{L} \right)^2 \equiv E_n. \quad (24)$$

E_n 是一個 H' 的極小值, 不是極大值, 因為如把 $\phi = \phi' + \phi_n$ 代入 (20) (ϕ' 很小) 即得 $E_n + \text{正數}$ 。

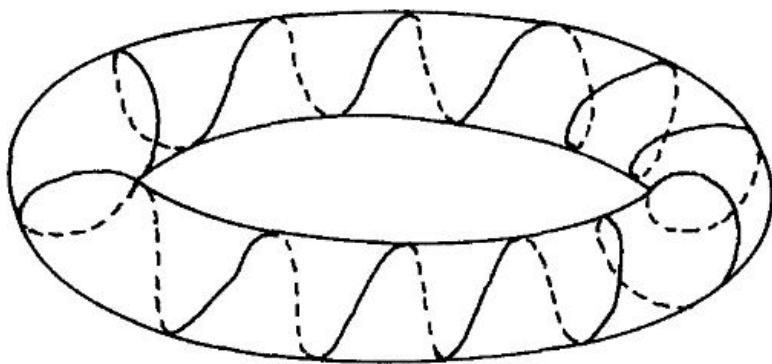


圖 2

我們稱 n 為「繞圈數」, 這名字的意義由圖 2 可見。圖 2 示一圓環, 截面為半徑為 $\frac{1}{2} \sin \theta = s$ 之圓, z 坐標沿環, 環長為 L 。 $(s_{\perp} \cos \phi, s_{\perp} \sin \phi)$ 就成了繞在環上的一條曲

線了。 $(s_{\perp} \cos \phi, s_{\perp} \sin \phi)$ 即 (s_x, s_y) 。因此圖 2 畫的，是 (23) 代表的凝結量，沿著環的分佈，是這曲線所繞的圈數

$$\text{繞圈數} = \frac{1}{2\pi} \int_0^L dz \frac{\partial}{\partial z} \phi(x, y, z). \quad (25)$$

照現在的模型，這 ϕ_n 代表的形態是穩定的。繞圈數 n 是改不了的。由圖 2 可見，一條繞在環上的線如不能切斷再接起來，是無法改變繞圈數的。也就是說， n 是一個守恒量。不管柔軟波如何振動，只要 ϕ 是連續函數，它的繞圈數變不了。雖然 $E_n > 0$ ， ϕ_n 代表一個穩定形態。在溫度 T 非零時，熱位能 F_n 可以由

$$H' = E_n + \frac{\rho}{2m} \int d^3 \mathbf{R} (\nabla \phi')^2, \quad (26)$$

$$\phi = \phi_n + \phi',$$

來算，答案顯然是 $F_n = E_n + F_0$ 。這 F_0 是以 $n = 0$ 為基態的熱位能。 ϕ_n 這形態，是流動的。我們需要用 (8) 來計算總動量。現在

$$s_{\pm}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sin \theta e^{\pm i \phi(\mathbf{R})} \quad (27)$$

(見圖 1(b))，注意，(14) 的 Ψ' 可寫成

$$\Psi' = \prod_{\mathbf{R}} [u(\mathbf{R}) + v(\mathbf{R}) s_+(\mathbf{R})] \Phi_0, \quad (28)$$

其中 u, v 是把 (13) 的 u, v 中的 ϕ 以 $\phi(\mathbf{R})$ 代，(27) 是指 $s_{\pm}(\mathbf{R})$ 對 Ψ' 的平均值，即

$$s_+ = v^* u, \quad (29)$$

$$s_- = u^* v.$$

(8) 可以簡化成

$$\mathbf{P} \approx \rho \int d^3 \mathbf{R} \nabla \phi, \quad (30)$$

以上用到

$$\frac{1}{4a^3} \sin^2 \theta = \rho, \quad (31)$$

見 (17)，(19)。因此，將 ϕ_n 代入 (30)，得沿環的動量

$$P_z = \rho V \frac{2\pi n}{L} \equiv m \rho V v_s, \quad (32)$$

$$v_s \equiv \frac{2\pi n}{L} \frac{1}{m}.$$

這是一個穩定的總動量，這就是超流性， v_s 是所謂「超流速度」。 n 是不能變的， n 之所以不能變，是因為 $\sin \theta$ 非零，(見圖 1)，即有 $\mathbf{s}(\mathbf{R})$ 之凝結。這是一個總體的，熱力學的結果。加高一點溫度，加一點雜質，不會影響這穩定的平衡態，超流體不是流體力

學中的黏性趨於零的情形。黏性趨於零仍不是零，加一點雜質，就會影響流速，使它慢下來。這樣的流動不是暫穩態，而是不穩態，超流狀態是完全不同的。

以上繞圈數 n 之所以不變，是由於我們只考慮了平緩的 $\phi(\mathbf{R})$ ，視之為 $\mathbf{R}$ 的連續函數。如果我們把不連續的情形，即上章第 5 節講的「缺陷」也考慮進去，則 n 就不能永久維持不變了。這模型既是 XY 模型，則缺陷是漩渦。在下一節，我們看漩渦如何使以上的穩定流動變成暫穩，甚至成為不穩態。

4. 超流的穩定性

上節的結論是：超流性是靠「繞圈數」 n 之守恒來維持。破壞 n 的守恒，就破壞了超流性。

現在來看缺陷的影響。先從一度空間模型說起。(以上的模型是三度空間的，但要改成一度，二度的情形很容易)。 n 之所以守恒，是靠 $\phi(\mathbf{R})$ 的連續性，即圖 2 的那條曲線是連續的。但是 $\mathbf{R}$ 不是連續的，而是一羣分立的點。在一度空間，這些點排成一串，像個項鍊似的，圖 2 中的這條曲線也是一串分立的點，如果有相鄰的 ϕ 值差接近了 π ，則這條曲線可以說是斷了。這切斷的機率約是

$$e^{-\epsilon/T}, \quad \epsilon = \frac{\rho a}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2. \quad (33)$$

即 $(\partial\phi/\partial z)^2 dz \sim (\pi/a)^2 a$ 。切斷的地方約有 N_π 處，

$$N_\pi = N e^{-\epsilon/T} = \frac{L}{a} e^{-\epsilon/T}, \quad (34)$$

假定 $N_\pi \gg 1$ ，則切斷的情形不停地發生，當然切斷之後又會接回去。但是斷了又接上，前後角差可以是零，也可以是 $\pm 2\pi$ ，也就是說 n 可以不變，也可以增加或減少，即 n 不再是守恒量。超流性也隨之消失。

如果 N_π 很小，即 T 很小， L/a 亦不大，則超流態可視為暫穩態， n 之改變很慢。切斷的時間尺度是 τ ，

$$\tau \approx \frac{\tau_0}{N_\pi}, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &\approx -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E_n}{\partial n} \right) \frac{1}{\tau} \\ &\approx \frac{n}{\tau_0} \frac{4\pi\rho}{maT} e^{-\epsilon/T}, \end{aligned} \quad (36)$$

$1/\tau_0$ 可以看成一高溫時的反應率。這是一個粗略的估計。

現在看二度空間的情形。二度空間的缺陷是漩渦，也可以看成電荷。 $\nabla\phi(\mathbf{R})$ 可以看成電場。從第十九章，及上一章，我們知道這些電荷在低溫時會兩個一對地配成電二極，其作用可以用一個介電係數 ϵ 代表。電場在加了電荷後小了 ϵ 倍：

$$\text{電場} \propto \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right), \quad \Delta\phi = 2\pi n。$$

$$\text{因此，電場能量} \propto \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right)^2. \quad (37)$$

有缺陷和沒缺陷的分別在 ϵ 之值。如無缺陷則 $\epsilon = 1$ ，如有則 $\epsilon > 1$ 。(24) 可以改寫成

$$E_n = \frac{\rho_s V}{2m} \left(\frac{2n\pi}{L} \right)^2, \quad \rho_s \equiv \frac{\rho}{\epsilon}. \quad (38)$$

因此，在低溫，流量仍可以維持，只是小了些。(32) 的 ρ 改成 ρ_s 即可。

ρ_s 度量凝結量的堅韌程度，即

$$\text{能量} \propto \rho_s \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right)^2. \quad (39)$$

$\Delta\phi/L$ 是 s 被「扭轉」或「歪曲」的程度。我們可稱 ρ_s 為「韌度」。韌度不等於零，才能維持一個扭轉了的凝結量。

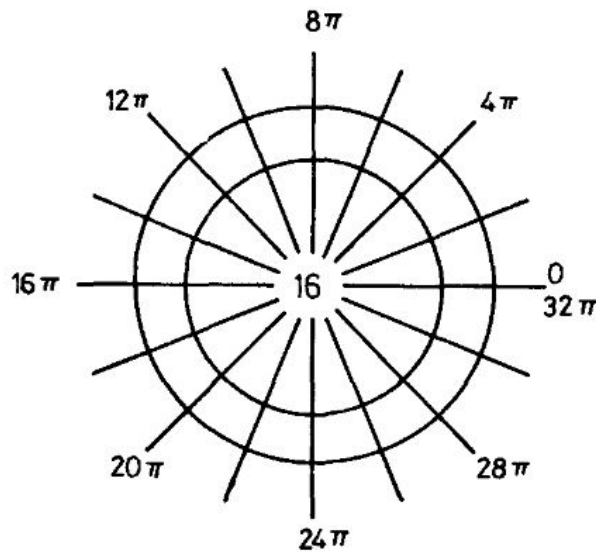


圖 3

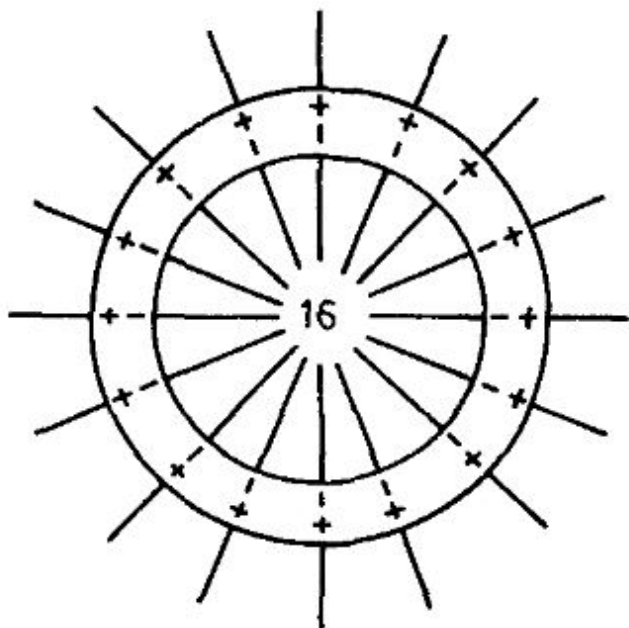


圖 4

如果溫度太高， $T > T_0$ 。

$$T_0 \approx \frac{q^2}{4} = \frac{\pi\rho}{2m}, \quad (40)$$

則各電二極分散而成自由電荷，則 $\epsilon \rightarrow \infty$ ，因而 $\rho_s \rightarrow 0$ ，超流態不再存在。注意，電荷單位 q 和 ρ/m 的關係是 $q = 2\pi\rho/m$ 。(見 (20)，(29.48) 及 (29.53))。

以上的討論，可以借一些圖來說明。圖 3 示一腳踏車輪子模樣的東西。輪胎是我們的二度空間模型，周長為 L 。四射的直線是 ϕ 的定值線。如果胎中沒有漩渦，則這圖代表 ϕ_n ， $n = 16$ 。總動量由 (32) 可得。當然，我們可以把這圖看成一個大漩渦，中間是個大洞，超流體在胎裏流。大漩渦的強度是 $16q$ 。

圖 3 中四射的直線，即 ϕ 的定值線，亦可看成由中央電荷 nq 射出的電力線，電場方向是由中心向外。這也是一個很方便的看法。電場強度是

$$\frac{nq}{(L/2\pi)} = \frac{2\pi nq}{L} = qmv_s, \quad (41)$$

$L/2\pi$ 是輪子的半徑。假定胎寬比 L 小很多。

如果有自由電荷出現，即 $T > T_0$ ，則自由電荷就把電力線遮蓋了，如圖 4。胎內不再有電力線，即不再有流量了。

如果 $T < T_0$ ，電荷正負一對一對地配成了二極，電力線有 $16/\epsilon$ 根仍可以透入。

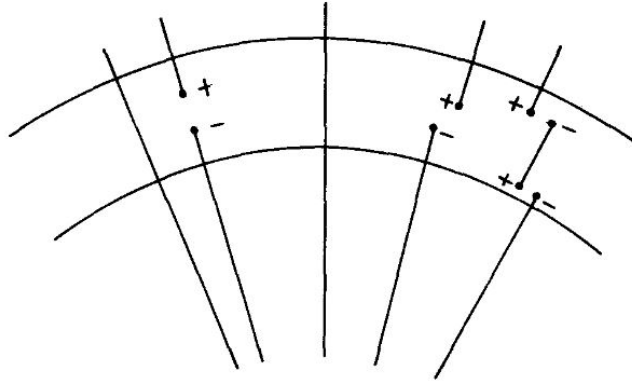


圖 5

圖 5 是把上二圖的輪胎放大，看一部分。電力線有的穿過，有的碰到二極，在二極間的電場就小些。平均起來，電場小了 ϵ 倍。(見第十九章末節的討論)。流量因此也小了 ϵ 倍。

現在來看在 $T < T_0$ 時，流動態是否穩定。這情形比一度空間的情形複雜多了。在此只作一個十分粗略的分析。我們將不考慮漩渦的詳細運動情形，只從能量減低過程的觀點來看。

要改變流速，必須要改變繞圈數 n 。從圖 5 來看，這就是要改變物體內的電力線數目。每減一根， n 即降低 1。要減一根電力線，只要拆散一對結合的正負電荷，然後正荷向上跑，負荷向下跑，如此，體內的 n 就減少了。

當然，正負電荷間有引力，否則不會結合。要拆散它們，不大容易，要相當大的能量才行。不過一旦拆開，電力錢所代表的「電場」就會把負電引向圖 5 的內環，正電推向外環，以減低能量。這又是一個翻越屏障的問題。這電場是和流速成正比。因此，流速越大，二極越容易被拆散， n 下降得越快。現在來看些細節。

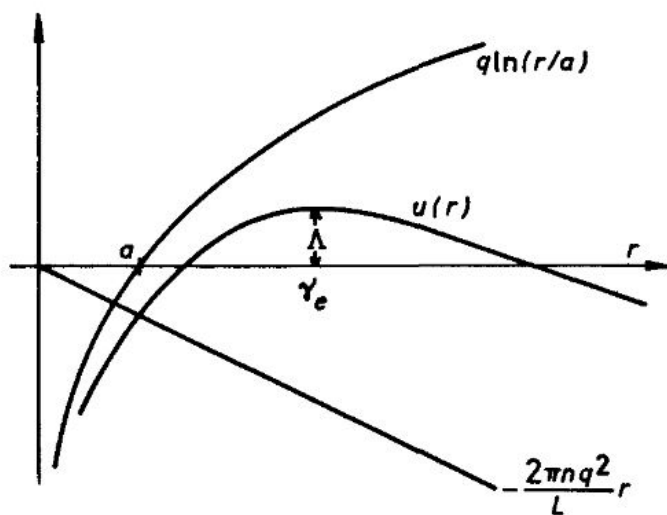


圖 6

一個二極的能量是 $+q$ 和 $-q$ 的作用能加上在外加電場

$$E = \frac{2\pi nq}{L\epsilon} = \frac{mv_s q}{\epsilon} \quad (42)$$

內的位能，即

$$u(r) = \frac{1}{\epsilon} q^2 \ln \frac{r}{a} - qEr, \quad (43)$$

r 是 $+q$, $-q$ 間的距離。圖 6 示 $u(r)$ ，其極大值 Λ 在 $r = r_c$ ，

$$r_c = \frac{L}{2\pi n} = \frac{1}{mv_s}. \quad (44)$$

因此，流速越大， r_c 越小， Λ 之值是

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{q^2}{\epsilon} \left(\ln \frac{r_c}{a} - mv_s r_c \right) \\ &= \frac{2\pi \rho_s}{m} \left(\ln \frac{1}{mv_s a} - 1 \right). \end{aligned} \quad (45)$$

如果 r 比 r_c 小很多，則二極的結合十分牢固。要拉開一對，十分困難，必須越過屏障 Λ 。我們可以估計一下單位時間單位長度內有多少自由電荷流出。我們用第二十一章的結果，(見 (21.12))。流量是

$$J_\pi \approx \frac{DN_\pi}{V} \frac{e^{-\Lambda/T}}{\Delta r}, \quad (46)$$

$$(\Delta r)^2 \approx \frac{T}{(\partial^2 u / \partial r^2)_c} = \frac{\epsilon T}{q^2} r_c^2. \quad (47)$$

D 是電荷的擴散係數, N_π/V 是電二極密度。 V 是物體之總面積。 Δr 是圖 6 屏障峯頂的寬。每一拆散的二極使 n 減低 1, 故

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -LJ_\pi, \\ \frac{dv_s}{dt} &= -\frac{2\pi}{Lm} \frac{dn}{dt} = -\frac{2\pi}{m} J_\pi.\end{aligned}\quad (48)$$

將 (45) 代入 (46), (48), 得

$$\frac{dv_s}{dt} \approx -v_s \left(\frac{q^2}{\epsilon T} \right) \frac{D}{a^2} \left(\frac{1}{mv_s a} \right)^{-2\pi\rho_s/mT} \quad (49)$$

以上假定 $N_\pi/V \sim e^{-q^2/T}/a^2$, $q^2/\epsilon = 2\pi\rho_s/m$ 。擴散係數必須另外計算。它和這 He^4 薄膜所附的物體表面及漩渦的流體力學有關。

以上最重要的結論是, 二度空間的超流性是個暫穩態。流速越大, 下降得也越快。不過在低溫, 低速的情形下, 它是相當的穩定。這是由於 $e^{-\Lambda/T}$ 所引起的 (49) 的最後一因子所致。

(49) 式的解在很長的時間是, (假定 $mv_s a \ll 1$):

$$\begin{aligned}v_s &\sim \frac{1}{ma} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-\alpha T}, \\ \alpha &= \frac{m}{2\pi\rho_s}, \\ \frac{1}{\tau} &\sim \frac{D}{\alpha T a^2}.\end{aligned}\quad (50)$$

在低溫時, v_s 消失得非常慢。

如果 mv_s 接近 $1/a$, 則圖 6 的屏障就不見了, 也就沒有超流性可言了。

三度空間的情形更加複雜。缺陷是漩渦線。由於它牽涉到一連串的原子 (因為是一條線), 故能量很大。因此它本身就是暫穩或穩定, 不會在平衡態中忽然出現或忽然消失。三度空間的超流狀態非常穩定。如果本來就有了一些漩渦線在邊界上, 流速太大時就會把它拉長, 變成個大圈圈, 或移到管子另一邊, 以減少繞圈數。這些問題, 是非常有趣的流體力學問題, 早在十幾年前, 即有很多資料, 比二度空間的工作要早很多。[†] 三度空間超流性之失去, 總是因為流速太高, 而最高的超流速和容器的細節大有關係。暫穩態的屏障都非常高, 由於漩渦線的能量大, 平衡態中的分子能量不足以越過這樣的屏障。

我們就講到此地。

討論問題三十

本章要求稍高, 讀者需多下工夫?

[†] 見 Wilks (1967) 的書。Putterman (1974), Anderson (1966)。

1. 氦的種種特性，在各參考書中敘述甚詳，（例如吳家瑋 (1972), Wilks (1967), Puterman (1974) 等），讀者可自閱讀。
2. (A) 證明 (5)。注意

$$\begin{aligned} [s_+(\mathbf{R}), s_-(\mathbf{R}')] &= 2s_z(\mathbf{R})\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}, \\ [s_z(\mathbf{R}), s_\pm(\mathbf{R}')] &= \pm s_\pm(\mathbf{R})\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \end{aligned} \quad (51)$$

(B) 證明 (9)。

3. 在 N'/N 很小時，(N' 為粒子人口，見 (10))，試證這模型和理想合羣粒子模型相近。令

$$\psi(\mathbf{R}) \equiv \frac{1}{a^{3/2}}s_-(\mathbf{R}), \quad \psi^*(\mathbf{R}) \equiv \frac{1}{a^{3/2}}s_+(\mathbf{R}), \quad (52)$$

則

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{R}), \psi^*(\mathbf{R}')] &= \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \\ \frac{1}{a^3}\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} &\approx \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \end{aligned} \quad (53)$$

試證 $\psi^*(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R})$ 大約是粒子密度算符，注意，這模型和理想合羣氣體仍不一樣，因為每格只能有一粒子，故粒子間仍有作用。

4. 讀者如對第 2 節的推理感到吃力，則應複習量子力學講自轉 $\frac{1}{2}$ 部分，及有關坐標方向的轉換。

注意：

$$e^{-i\theta s_\alpha} = \cos \frac{\theta}{2} - 2is_\alpha \sin \frac{\theta}{2}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (54)$$

(12) 中的 Φ_0 ，每自轉都向下，故每自轉的形態還可用 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 代表。

5. 從 (14) 導出 (15)，(16)。
6. 從 (18) 求 (20) 的步驟如不清楚，表示讀者對泛函數微分還沒經驗。對一函數 $\phi(x)$ 微分，只須記住

$$\frac{\delta}{\delta\phi(x)}\phi(x') = \delta(x - x') \quad (55)$$

即可。遇到困難時，最保險的解決方法是把 x 分成小段，把每一段的 $\phi(x)$ 看成一變數。

試求 $\delta F/\delta\phi(x)$:

$$(A) \quad F = \int dx dx' \phi^2(x) \phi^2(x') A(x, x'). \quad (56)$$

$$(B) \quad F = \int dx \phi^2(x) \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2. \quad (57)$$

$$(C) \quad F = \int dx \left[\phi(x)h(x) + (\nabla^2\phi(x))^2 \right] + \left(\int dx \phi^2(x) \right)^2. \quad (58)$$

7. 本章的討論，限於低溫的情形。若是 T 和臨界溫度接近，則第 2 節的模型就不合用了。

(A) 用平均力法解模型 (7)。條件 (10) 仍必須符合。求臨界溫度 T_c ，熱容率，及凝結量 $\langle s_- \rangle$ 。假定凝結量到處相同。

(B) 假定凝結量為不均勻：

$$\langle s_-(\mathbf{R}) \rangle = \psi(\mathbf{R})。 \quad (59)$$

試證 $\psi(\mathbf{R})$ 約為

$$-\nabla^2 \psi - A\psi + B\psi^3 = 0 \quad (60)$$

之解，(假定 $T_c - T$ 很小)。從 (7) 開始，計算 A, B 。參考第二十七章問題 2，第二十九章問題 3。用第二十七章第 2 節的方法，求出和 (27.11)，(27.12) 相似的各式，包括

$$F_0(\psi) = \langle H \rangle - TS \\ \propto \int d^3 \mathbf{R} \left[\frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 - \frac{1}{2} A |\psi|^2 + \frac{B}{4} |\psi|^4 \right], \quad (61)$$

(27.12) 式和 (60) 相當。由 $\delta F / \delta \psi = 0$ 即得 (60)。

(C) 用 (60) 取代 (22)，討論第 3 節的各結論。繞圈數的觀念仍合用。

8. 上題的模型，曾被用來分析細金屬線的超導電性。雖然我們沒有討論超導電性的理論，但上題模型是可以用的。本章的基本觀念亦合用，只是細節不同。

常數 A, B 須要由金屬模型計算得來。

試討論繞圈數 n 的改變。注意：這模型的 $|\psi|$ 是可以改變的。

即圖 2 的曲線不必一定要在那手鐲表面上。不過，如要 n 改變，則曲線在某處必須切透手鐲。也就是說，繞圈數由 n 減到 $n-1$ 的過程中， $|\psi|$ 必須在某處減少至 0，再增加。這過程已有人仔細分析過，(見 Langer and Ambegaokar (1966))。

基本的想法是：

- ① 形象空間是 ψ 之集。 ψ 是 z 的函數， z 是沿環坐標。假定 ψ 不隨 x, y 改變。
- ② (60) 決定 $F_0(\psi)$ 在此空間的極小值。

$$\psi_n \propto e^{i2\pi n z / L} \quad (62)$$

為 F_0 之極小處， ψ_0 處為絕對極小。

③ 從 ψ_n 走到 ψ_{n-1} ，必須越過 $F_0(\psi)$ 的高處，即越過屏障。屏障最低處，第一山口，或鞍點。好在 (60) 不但可以用來求極小，極大或山口點，也是 (60) 的解。令鞍點為 ψ' 。

因此，屏障高為

$$\Lambda = F_0(\psi') - F_0(\psi_n)。 \quad (63)$$

④ 由第二十一章的討論，可估計 n 至 $n-1$ 過程的反應率

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\Lambda/T}. \quad (64)$$

τ_0 不太容易計算，但主要的因子 $e^{-\Lambda/T}$ 是由屏障得來。

讀者自己先試試，再去翻參考資料，如果讀者要作更廣泛、詳細的閱讀，可學 Putterman (1974)。

9. 音子氣體

本章的重點在超流性。合羣粒子的熱力性質，也很有趣，但沒有在本章討論，讀者可自己導出一些結論如下。

(A) 複習上一章問題 6，試證總能函數可寫成

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^* a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{q}}, \quad (65)$$

$$u_{\mathbf{q}} \equiv \int d^3 \mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} u(r).$$

(見 (29.57) 至 (29.64))。

(B) 假定作用能 u 很弱。在低溫時 $N_0 = a_0^* a_0$ 和 N 差不多，其他 $a_{\mathbf{k}}$ 可看作小量。因此， H 約是

$$H \approx \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} + 2nu_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + n \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} (a_{-\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}^* + a_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}) + \text{常數}, \quad (66)$$

$$n \equiv \frac{N}{V}.$$

(C) 注意，位子 $\mathbf{k}$ 只和 $-\mathbf{k}$ 相干。因此，模型 (66) 很容易解。

試求零點能量及波函數。

每一對 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ 位子的零點波函數是

$$\Psi_0 = \sum_m A_m (a_{-\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}}^*)^m \Phi_0. \quad (67)$$

Φ_0 是無粒子形態，即真空。求 A_m 。

(D) 試證激動態可以看成「音子理想氣體」。音子可由位子 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ 的激動態定義。令

$$\alpha_{\mathbf{k}} \equiv u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}^* \quad (68)$$

這是音子的「消去符」， $\alpha_{\mathbf{k}}^*$ 為「產生符」。 $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ 是常數。試由

$$[\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^*] = 1 \quad (69)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}} \Psi_0 = 0$$

求 $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$, 並證明

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}} + \text{常數}, \quad (70)$$

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 \equiv 2nu_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}}^2.$$

如果 k 很小, 則

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx ck, \quad (71)$$

$$c^2 \equiv nu_0/m.$$

這是「音子」一詞的動機。

以上是四十年前 Bogoliubov 的結果。

(E) 用 (70) 求熱力性質。

注意: 在舊一點的教科書及文獻中, 常把超流性和音子的能量連想在一起, 把 $c > 0$ 看成超流性的來源, 流速小於 c 則射不出音子因而不能損失能量。這種看法是不對的, (固體也有音子, 卻無超流性)。本章的討論強調繞圈數之守恒及凝結量韌度為超流性的根源, 讀者請特別注意。

中文參考資料

李怡嚴 (1967)「大學物理學」(民國五十六年，東華書局)。

吳大猷 (1979)「熱力學，氣體運動論，統計力學」(民國六十八年聯經出版事業)。

吳家瑋 (1972)「氦和多體物理」(民國六十一年中華書局)。

唐江濤 (1971) 主編，「材料」(民國六十年科學圖書社)。

馬上庚 (1981)「物理」(中國物理學會) 第二期，2。

楊錐哲 (1979)「機率論」(民國六十八年國立編譯館，正中書局)。

英文參考資料

- Abraham, F. F. (1979) *Phys. Rep.* 53, No.2.
- Alexandrowicz, Z. (1975) *J. Stat. Phys.* 13, 231.
- Abrikosov, A. A., L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinski (1963) *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Prentice-Hall, New Jersey).
- Anderson, P. W. (1966) *Rev. Mod. Phys.* 38, 298.
- Anderson, P. W., B. I. Halperin and C. Varma (1972) *Philosophical Mag.* 25, 1.
- Arnold, V. I. and A. Avez (1968) “Ergodic Problems of Classical Mechanics” (W. A. Benjamin, New York).
- Berne, B. J., (1977), editor, “Statistical Mechanics” (Plenum Press, New York).
- Beth, E., and G. E. Uhlenbeck (1937) *Physica* 4, 915.
- Binder, K. (1979) *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin).
- Brout, R., and P. Carruthers (1963) “Lectures in the Many Electron Problem” (Gordon and Breach, New York).
- Burton, W. K., N. Cabrera and F. C. Frank (1951) *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 243A, 299.
- Chui, S. T. and J. D. Weeks (1976) *Phys. Rev. B* 14, 4978.
- Dasgupta, C., S. Ma and C. K. Hu (1979), *Phys. Rev. B* 20, 3837.
- Dashen, R., S. Ma and H. J. Bernstein (1969) *Phys. Rev.* 187, 345.
- Dashen, R. and S. Ma (1971) *Phys. Rev. A* 4, 700.
- Dundon, J. M. and J. M. Goodkind (1974) *Phys. Rev. Lett.* 32, 1343.
- Dyson, F. J. (1967) *J. Math. Phys.* 8, 1538.
- Feigenbaum, M. J. (1981) *J. Stat. Phys.* 19, 25.
- Fisher, M. E. (1981) *Physica* 106 A, 28.
- Forster, D. (1975) “Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions” (W. A. Benjamin, New York).
- Gibbs, J. W. (1960) “Elementary Principles of Statistical Mechanics” (Dover Publications, New York).
- Griffiths, R. B. (1972) in “Phase Transition and Critical Phenomena” Vol. 1, C. Domb and M. S. Green, eds. (Academic Press, New York).
- Grimes, C. C. and G. A. Adams (1979) *Phys. Rev. Lett.* 42, 795.
- Imry, Y. and L. Gunther (1971) *Phys. Rev. B* 3, 3939.
- Hahn, E. L. (1950) *Phys. Rev.* 80, 580.
- Hohenberg, P. C. (1967) *Phys. Rev.* 158, 383.
- Huang, K. (1963) “Statistical Mechanics” (J. Wiley, New York).
- Kikuchi, F. (1951) *Phys. Rev.* 81, 988.

- Kittel, C. (1956), (1966) "Introduction to Solid State Physics", 3rd ed. (J. Wiley, New York).
- Kosterlitz, J. M. and D. J. Thouless, (1973) J. Phys. C 6, 1181.
- Kosterlitz, J. M. (1974) J. Phys. C 1, 1046.
- Krylov, N. S. (1979) "works on the Foundations of Statistical Physics" (Princeton University Press, Princeton).
- Langer, J. S., and V. Ambegaokar (1967) Phys. Rev. 164, 498.
- Landau, L. D. and E. M. Lifshitz (1980) "Statistical Physics" (Pergamon Press, London).
- Lebowitz, J. L. and E. H. Lieb (1969) Phys. Rev. Lett. 22, 631.
- Lifshitz, E. M. and L. P. Pitaevskii (1980) "Statistical Physics" (Pergamon Press, London).
- Ma, S. K. (1976) "Modern Theory of Critical Phenomena" (Benjamin, New York).
- Ma, S. K. (1981a) J. Stat. Phys. 26, 221.
- Ma, S. K. and M. Payne (1981) Phys. Rev. B24, 3984.
- Malmberg, J. H., C. B. Wharton, R. W. Gould, and T. M. O'Neils, (1968) Phys. Fluids 11, 1147.
- Mattis, D. C. (1965) "The Theory of Magnetism" (Harper and Row, New York).
- Matsubara, T. (1955) Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 14, 351.
- Meirovitch, H., (1977) Chem. Phys. Lett. 45, 389.
- Mermin, N. D. and H. Wagner (1966) Phys. Rev. Lett. 17, 1133.
- Nelson, D. R. and B. I. Halperin (1980) Phys. Rev. B21, 5312.
- O'Neil, T. M. and R. W. Gould (1968) Phys. Fluids 11, 134.
- Onsager, L. (1944) Phys. Rev. 65, 117.
- Osgood, E. B. and J. M. Goodkind (1967) Phys. Rev. Lett. 18, 894.
- Peierls, R. (1936) Camb. Phil. Soc. 32, 477.
- Peierls, R. (1955) Quantum Theory of Solids. (Oxford Clarendon Press, London).
- Peierls, R. (1979) Surprises in Theoretical Physics (Princeton University Press, Princeton).
- Prohofsky, E. W. and J. A. Krumhansl (1964) Phys. Rev. A133, 1403.
- Putterman, S. J. (1974) "Super fluid Hydrodynamics" (North-Holland, Amsterdam).
- Rudnick, J. (1970) Ph.D. Thesis, University of California, San Diego.
- Sinai, Ya. G. (1977) "Introduction to Ergodic Theory" (Princeton University Press, Princeton).
- Stanley, H. E. (1971) "Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena" (Oxford University Press, London).

- Tabor, D. (1979) *Gases, Liquids and Solids* 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge).
- Tolman, R. C. (1962) *Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press, London).
- Wannier, G. H. (1966) “Statistical Physics” (J.Wiley, New York).
- Weeks, J. D. (1980) in “Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems”, T. Riste, ed. (Plenum, New York).
- Wilks, J. (1961) “Third Law of Thermodynamics” (Oxford University Press, London).
- Wilks, J. (1967) “Liquid and Solid Helium” (Oxford University Press, London).
- Yang, C. N. (1952) *Phys. Rev.* 85, 809.
- Yang, C. N. and T. D. Lee (1952) *Phys. Rev.* 87, 404.
- Young, A. P. (1979) *Phys. Rev.* B19, 1855.
- Zemansky, M. W., (1957) “Heat and Thermodynamics”, 4th ed.(McGraw-Hill, New York).