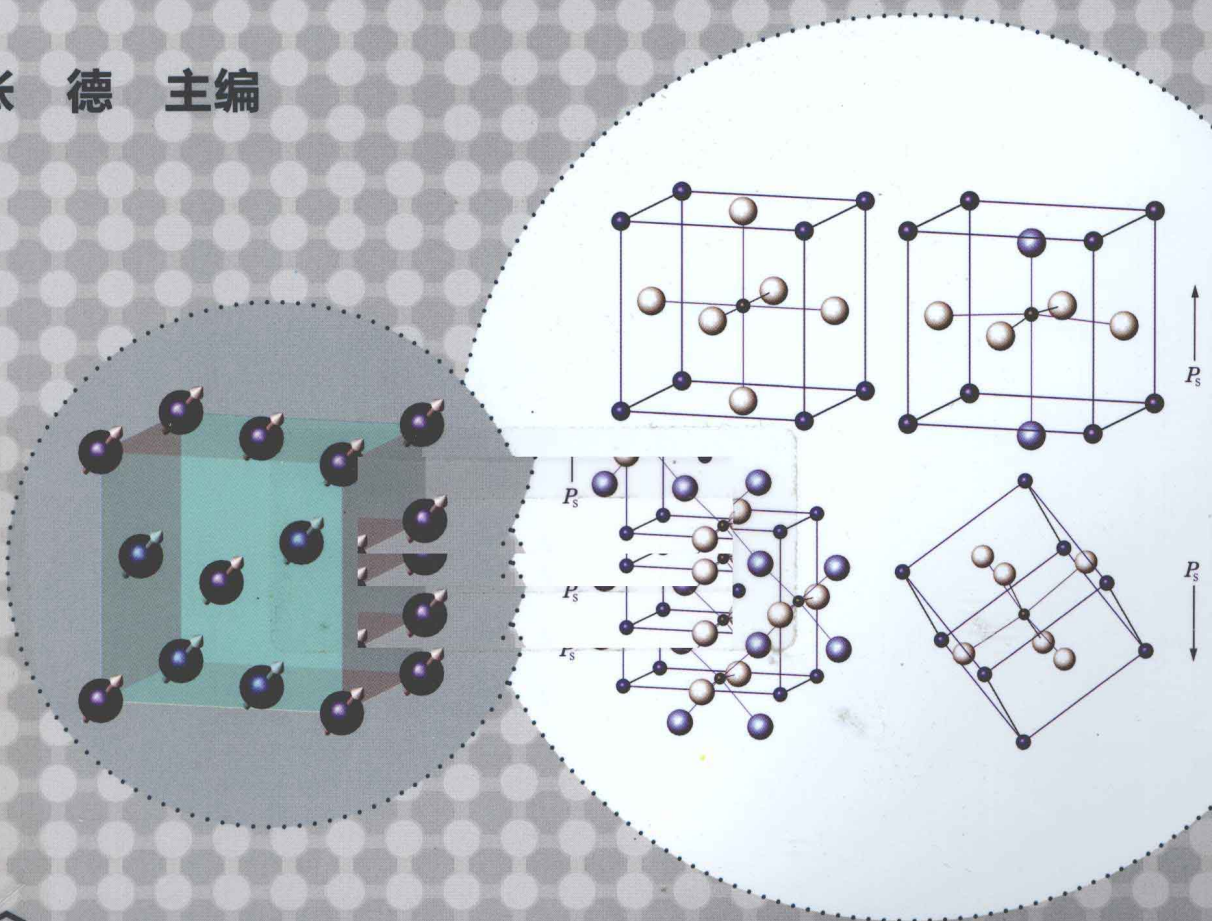


高等学校教材

# 材料物理

## CAILIAO WULI

张德 主编



化学工业出版社

高等学校教材

# 材料物理

张德 主编



化学工业出版社

·北京·

本书力图从微观本质出发,并运用统计物理、能带理论的基础知识,解析材料的宏观物理性质。全书共七章,内容包括统计物理基础、材料的点缺陷、材料的热学、材料的磁学、材料的电导、材料的光电子学、电介质材料的极化等。重点介绍了材料物理的基本知识、基本原理。

本书不仅可作为材料类专业及应用物理、应用化学、宝石等相关专业本科生、研究生的教材或参考书,也可作为从事材料研究、生产、应用及其他相关行业科技人员的参考书。

#### 图书在版编目(CIP)数据

材料物理/张德主编. —北京:化学工业出版社,  
2011.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-10822-7

I. 材… II. 张… III. 材料科学:物理学-高等学校-教材 IV. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第046645号

---

责任编辑:杨菁

文字编辑:向东

责任校对:吴静

装帧设计:刘丽华

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 字数307千字 2011年6月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

材料物理是材料科学与工程的基础学科，是一门研究材料物理性质的科学。

材料的物理性质是由其微观成分、结构决定的，因此，对材料物理性质的认知、理解不能停留在普通物理的唯象层面，要从微观本质出发，去认知、去理解。这也是材料类专业的学生必须牢固树立的思想。基于这个理念，结合编者十五年来材料类专业“材料物理”课程的教学体会，并在两版校内教材的基础上编写成本书。本书力图使学生知道“材料为什么有这样的物理性质”。

本书从化学组成、原子结构、分子结构、晶格缺陷、电子运动、离子运动等微观本质出发，并运用统计物理、能带理论的基础知识，解析材料的热学、磁学、电导、极化、光电子等方面的宏观物理性质。

本书内容着重于普适性、基础性，重点介绍材料物理的基本知识、基本原理。

全书共7章。第1章的内容主要有：宏观量与微观量的关系、微观粒子的特征、玻耳兹曼分布函数、费米分布函数、玻色分布函数。第2章的内容主要有：点缺陷的类型、平衡及扩散。第3章的内容主要有：晶格振动及能量，材料的声子热容、自由电子热容，材料热膨胀机理、负热膨胀，材料的声子导热、光子热导、电子热导。第4章的内容主要有：原子的磁矩，自发磁化、铁磁性、反铁磁性及亚铁磁性，磁相互作用能及技术磁化机理，尖晶石铁氧体、石榴石铁氧体。第5章的内容主要有：载流子及其迁移机理，本征半导体的载流子浓度、杂质半导体的载流子浓度，非平衡载流子的注入、复合、准费米能级，平衡pn结的形成及其能带、外加电压下的非平衡pn结，离子电导、离子迁移率，几类典型的快离子导体结构及导电特征。第6章的内容主要有：材料的光吸收，半导体发光、分立中心发光，光电导效应、光生伏特效应，激光及其特性，几类典型激光器及其发光机理。第7章的内容主要有：极化的微观形式，压电性与对称性，自发极化，热释电效应，铁电性及其宏观特征，铁电体的结构相变、畴结构、技术极化、掺杂改性，反铁电性。

本书第1、2、4、5、7章由张德编写，第3章由公衍生编写，第6章由梁玉军编写。全书由张德统稿。

在编写过程中，编者参考了大量的文献，书中晶体结构图件用ATOM 6.2软件完成，在此向全部原作者表示衷心感谢！为节省篇幅，只列出了主要参考书，参考的学术论文及多数参考书没有列出，在此表示歉意。

本书受中国地质大学（武汉）“十一五”精品教材建设项目资助，在此表示衷心感谢！

本书部分工作得到周炜、王伟的帮助，在此表示衷心感谢！

由于编者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请读者提出宝贵意见。

张德  
2010.12

# 目 录

第 1 章 统计物理基础	1
1.1 宏观量的统计性质	1
1.1.1 宏观态 宏观量	1
1.1.2 微观态 微观量	1
1.1.3 宏观量与微观量的关系	1
1.1.4 统计假设	1
1.1.5 概率密度	2
1.2 微观粒子系统	2
1.2.1 微观粒子的特征	2
1.2.2 微观粒子系统的相空间	2
1.2.3 近独立粒子系统	4
1.3 玻耳兹曼统计	4
1.3.1 经典、近独立粒子系的微观态数	4
1.3.2 玻耳兹曼分布函数	5
1.3.3 粒子系在有势场中的密度分布	7
1.4 费米统计	8
1.4.1 费米子系的微观态数	8
1.4.2 费米分布函数及量子态数	9
1.4.3 费米能级	10
1.5 玻色统计	11
1.5.1 玻色子系的微观态数	11
1.5.2 玻色分布函数及量子态数	12
1.5.3 玻色-爱因斯坦凝聚	13
第 2 章 材料的点缺陷	16
2.1 晶体结构的缺陷	16
2.2 点缺陷的类型及缺陷反应	17
2.2.1 点缺陷的构型分类及符号	17
2.2.2 点缺陷反应式的书写规则	18
2.2.3 点缺陷的浓度	18
2.3 点缺陷的形成	19
2.3.1 本征缺陷	19
2.3.2 杂质缺陷	20
2.3.3 非化学计量缺陷	25
2.3.4 点缺陷的缔合	27

2.4	缺陷平衡	27
2.4.1	本征缺陷的热力学平衡	27
2.4.2	非化学计量缺陷的平衡	30
2.4.3	杂质缺陷的平衡	31
2.4.4	温度对缺陷平衡的影响	32
2.5	点缺陷的扩散	33
2.5.1	扩散的宏观规律	33
2.5.2	扩散的微观机制	34
2.5.3	扩散系数	37
<b>第3章 材料的热学</b>		<b>39</b>
3.1	晶格振动及能量	39
3.2	材料的热容	39
3.2.1	晶态材料热容的经验定律和经典理论	40
3.2.2	爱因斯坦热容模型	40
3.2.3	德拜热容模型	42
3.2.4	自由电子热容	43
3.2.5	材料热容与结构、状态的关系	44
3.3	材料的热膨胀	46
3.3.1	热膨胀系数	46
3.3.2	固体材料热膨胀机理	47
3.3.3	热膨胀与其他性能的关系	49
3.3.4	影响热膨胀的因素	50
3.3.5	负热膨胀	52
3.4	材料的热传导	54
3.4.1	固体材料热传导的宏观规律	54
3.4.2	固体材料热传导的微观机理	55
3.4.3	热传导的影响因素	57
<b>第4章 材料的磁学</b>		<b>63</b>
4.1	材料的磁性分类	63
4.1.1	磁性分类	63
4.1.2	五种磁性的磁结构特征	64
4.2	原子(离子)的磁性	65
4.2.1	电子轨道角动量和轨道磁矩	66
4.2.2	电子自旋角动量和自旋磁矩	67
4.2.3	原子的总角动量和总磁矩	67
4.2.4	洪特(Hund)法则	68
4.3	抗磁性及顺磁性	69
4.3.1	抗磁性	69
4.3.2	顺磁性的半经典理论	69

4.3.3	稀土及铁族元素的有效玻尔磁子数	71
4.4	铁磁性	72
4.4.1	铁磁性的特征	72
4.4.2	外斯的分子场理论	72
4.4.3	自发磁化的直接交换作用	75
4.4.4	铁磁性的能带理论模型	78
4.5	反铁磁性及亚铁磁性	79
4.5.1	反铁磁性	79
4.5.2	亚铁磁性	80
4.5.3	尖晶石型铁氧体	81
4.5.4	石榴石型铁氧体	83
4.6	磁相互作用能及磁化机理	84
4.6.1	磁相互作用能	84
4.6.2	磁畴	88
4.6.3	磁化机理	90
4.6.4	磁化曲线及磁滞回线	91
<b>第5章</b>	<b>材料的电导</b>	<b>93</b>
5.1	载流子及其迁移	93
5.1.1	载流子及其迁移机理	93
5.1.2	电阻率、电导率、迁移率	94
5.1.3	电子迁移率及电子有效质量	95
5.2	平衡半导体的电子电导	96
5.2.1	平衡载流子的浓度	97
5.2.2	本征半导体的平衡载流子浓度	98
5.2.3	杂质半导体的平衡载流子浓度	99
5.2.4	杂质补偿半导体及其平衡载流子的浓度	103
5.2.5	简并半导体	103
5.3	非平衡载流子	104
5.3.1	非平衡载流子的注入	104
5.3.2	非平衡载流子的复合	105
5.3.3	准费米能级	106
5.4	pn结	107
5.4.1	平衡pn结的形成及能带	107
5.4.2	外加电压下的非平衡pn结	109
5.5	材料的离子电导	110
5.5.1	离子电导率	110
5.5.2	离子迁移率	110
5.6	快离子导体	112
5.6.1	快离子导体的导电特征	112
5.6.2	几类典型的快离子导体结构类型及导电特征	112

5.6.3	快离子导体的结构特征 .....	118
5.6.4	影响离子迁移的因素 .....	118
<b>第6章</b>	<b>材料的光电子学</b> .....	<b>121</b>
6.1	材料的光吸收 .....	121
6.1.1	吸收系数和吸收率 .....	121
6.1.2	吸收光谱 .....	121
6.1.3	本征吸收 .....	122
6.1.4	激子及激子吸收 .....	123
6.1.5	自由载流子吸收 .....	124
6.1.6	杂质吸收 .....	124
6.1.7	晶格振动吸收 .....	125
6.2	材料的光发射 .....	125
6.2.1	发光类型 .....	126
6.2.2	材料发光的基本性质 .....	126
6.2.3	半导体发光 .....	128
6.2.4	分立中心发光 .....	131
6.3	光电导效应和光生伏特效应 .....	135
6.3.1	光电导效应 .....	135
6.3.2	光生伏特效应 .....	138
6.4	材料的激光 .....	139
6.4.1	激光的特性 .....	139
6.4.2	自发辐射、受激辐射和受激吸收 .....	140
6.4.3	分布反转 .....	142
6.4.4	几种典型激光器及其发光机理 .....	142
<b>第7章</b>	<b>电介质材料的极化</b> .....	<b>150</b>
7.1	极化的微观形式 .....	150
7.1.1	极化及克劳修斯-莫索蒂方程 .....	150
7.1.2	极化的微观形式 .....	152
7.1.3	多相材料极化的混合法则 .....	158
7.1.4	介电常数的温度系数 .....	159
7.2	压电性 .....	159
7.2.1	晶体的对称性与压电性 .....	160
7.2.2	$\alpha$ 石英晶体的正压电效应 .....	161
7.2.3	$\alpha$ 石英晶体的逆压电效应 .....	164
7.2.4	压电常数矩阵 .....	165
7.2.5	电致伸缩 .....	166
7.3	自发极化与热释电性 .....	167
7.3.1	自发极化与晶体结构 .....	167
7.3.2	热释电效应 .....	168



7.4 铁电性 .....	169
7.4.1 铁电性及其宏观特征 .....	169
7.4.2 铁电晶体的结构相变 .....	169
7.4.3 电畴结构及电滞回线 .....	174
7.4.4 多晶铁电材料的技术极化 .....	177
7.4.5 铁电体的掺杂改性 .....	178
7.5 反铁电性 .....	179
<b>参考文献</b> .....	<b>182</b>

# 第 1 章 统计物理基础

## 1.1 宏观量的统计性质

统计物理从微观粒子个体的性质和运动规律出发，并且对它们的集体运用了统计学的方法，这种方法不是描述某个特定粒子的个别行为，而是描述大量这种粒子的集体行为，即统计的行为。

### 1.1.1 宏观态 宏观量

物质世界的任何一部分都可看作一个系统（或体系）。例如，一杯水、一块晶体、一块金属等，各构成一个系统。我们把人的感官所能直接观察到的物质世界称为宏观世界，把比原子尺寸大很多的物体称为宏观物体（或宏观系统），它们所呈现的自然现象，称为宏观现象（或宏观态）。在宏观现象的转变过程中，宏观态不断改变，我们说这里发生了宏观过程。确定或描述一个宏观态或宏观过程所需要的各种物理量，称为宏观物理量。例如，宏观物体处于某一宏观态中，就有一定的压强、温度、密度、体积、速度、势能、位置、动能和熵等；而在宏观过程中，描述一个宏观物体的上述宏观物理量会随时间和位置的不同而改变。这些宏观物理量能被人的感官感知的最小变化量或变化范围，称为这些宏观物理量的宏观量度。由于宏观现象的观测和测量是粗糙的，一般认为宏观物理量的变化是连续的。

### 1.1.2 微观态 微观量

通常的物质都由分子、原子、离子组成，这些分子、原子、离子又称为微观物体或微观粒子。微观粒子所发生的现象称为微观现象。在微观现象中，微观粒子的状态发生变化的过程称为微观过程。

例如，某一分子的速度增加时，其动能增加，这个分子动能增加的过程，称为微观过程。描述微观状态与微观过程的各种物理量，称为微观物理量或微观量。

### 1.1.3 宏观量与微观量的关系

尽管组成一些宏观系统（如气体、液体、固体）的微观粒子不同，但从统计学观点来看，可以找出这些宏观系统的某些共同特点，如物质系统中分子具有大量性。与一个宏观态相对应的微观态数是大量的。

宏观态与微观态在性质上有本质的不同。例如，在宏观物理态中，一切物理量都是连续变化的，但在微观物理态中，某些物理量具有分立的特征。

统计物理就是从微观态出发，研究由微观粒子组成的多粒子系统的宏观性质与微观性质之间的关系。实际上，所有观察到的宏观物理量都是微观态相应物理量的统计平均值。

### 1.1.4 统计假设

一个处于平衡态的宏观孤立系统，描述它的状态参量是不随时间变化的，就是说，从宏观上看，系统状态是不变的。但从上面的讨论可知，系统的宏观态含有数目极大的微观态，随着时间的推移，系统不断地由一个微观态变化到另一个微观态，微观态的这种变化宏观上是不可能分辨的。在这些数目极大的微观态中，是否有一微观态比另一些微观态具有更大的出现优势呢？

玻耳兹曼回答了这个问题，他认为：处于平衡态的孤立系统，所有微观态出现的概率相等。这就是统计假设，也称等概率原理。

### 1.1.5 概率密度

如果系统状态的变化是连续的，则在某一状态区间  $i \sim i+di$  内的概率  $dP(i)$  与  $di$  成正比，即

$$dP(i) = \rho(i) di \quad (1-1)$$

式中，比例系数  $\rho(i)$  叫做概率密度，它是状态  $i$  的函数。如果  $i$  是一个物理量，例如，速度、温度等，则  $\rho(i)$  就是速度、温度的函数，故  $\rho(i)$  又叫做概率分布函数。统计物理的重要工作之一，就是设法求出某系统在某种条件下状态的概率分布函数。

## 1.2 微观粒子系统

### 1.2.1 微观粒子的特征

#### (1) 全同粒子

全同粒子是指那些内禀性质（如质量、电荷、自旋）完全相同的粒子。在由全同粒子组成的粒子系统中，交换两个全同粒子，不产生新的微观态，或说全同粒子是不可分辨的，这就是量子力学的全同性原理。

自旋量子数为半整数的全同粒子称为费米子，如质子、中子、电子、中微子以及它们的反粒子（这些正、反粒子的自旋量子数都是  $1/2$ ）。费米子遵守泡利（W. Pauli）不相容原理，即同一量子态不允许容纳两个费米子。

自旋量子数为整数（包括零）的全同粒子称为玻色子，如光子（自旋数为  $1$ ）、 $\pi$  介子（自旋数为  $0$ ）。玻色子不遵守泡利不相容原理，即同一量子态容纳玻色子数不受限制。

对于复合粒子，如果是由玻色子或由偶数个费米子构成的，则是玻色子，如 H 原子（由  $1$  个原子核、 $1$  个电子构成）、 $^4\text{He}$ （由  $2$  个原子核、 $2$  个中子、 $2$  个电子构成）等；如果是由奇数个费米子构成的，则是费米子，如氘  $^2\text{H}$  原子（由  $1$  个原子核、 $1$  个中子、 $1$  个电子构成）、 $^3\text{He}$ （由  $2$  个原子核、 $1$  个中子、 $2$  个电子构成）等。

#### (2) 定域粒子

全同粒子系统在某些特殊情况下，全同性原理不起作用，这时全同粒子仍然是可分辨的，不论它们是费米子还是玻色子。晶体中的原子、离子，由于它们被限制在其平衡位置附近振动，因而我们可以通过位置来标记它们，通过识别每个粒子的位置来分辨各粒子。这种由位置标记的粒子称之为定域粒子。

由可分辨定域粒子组成的系统，互换两个粒子，系统产生新的微观状态。而非定域全同粒子组成的系统，互换两个粒子，系统不产生新的微观状态。

### 1.2.2 微观粒子系统的相空间

#### (1) 经典相空间

从原则上讲，微观粒子遵守量子力学的规律。但是，在一定的极限条件下，量子力学可以过渡到经典力学，因此，对微观粒子运动状态的经典描述仍具有实际意义。如果构成系统的微观粒子的运动遵守经典力学的规律，就可以应用经典力学的方法来描述其运动状态。

对于每个可视为质点的微观粒子的运动状态，可以用空间坐标  $x$ 、 $y$ 、 $z$  和动量分量  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  来描述。例如，对于单原子分子的气体系统来说，其每个分子的运动状态可用空间坐标  $x$ 、 $y$ 、 $z$  和动量分量  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  来表征。在几何上，我们想象一个六维空间，其六个坐标

轴为  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , 于是, 在这个六维空间中的一个点 (具有六个坐标  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ ) 就与气体系统中的一个分子状态相对应。若将该六维空间分成许多体积元, 每个体积元划分出一个分子的位置和动量的某个范围, 这个体积元中的一个点, 即代表这个位置和动量的范围内的一个分子状态。若为理想气体, 其分子间的作用可不考虑, 则分子在运动时只有动能而没有分子间的相互作用势能 (设在引力场中的势能被略去), 此时分子的动量即可反映分子的能量大小。利用这个六维空间, 可对  $N$  个单原子分子的气体系统作描述。

但是, 粒子系一般不是质点系, 例如, 具有复杂结构的多原子分子, 它的运动可以有平动、转动以及其中各原子的相对振动, 因此, 一般说来, 可以把一个粒子看成是具有  $f$  个自由度的力学系统。用笛卡儿坐标和动量来描述力学系统的运动状态有时是不方便的。为了方便起见, 通常用所谓广义坐标和相应的广义动量来描述力学系统的运动状态。这样, 对于一个具有  $f$  个自由度的力学系统, 它的运动状态就可以用  $f$  个广义坐标  $q_1, q_2, \dots, q_f$  和相应的  $f$  个广义动量  $p_1, p_2, \dots, p_f$  来描述。

为了形象地描述粒子的运动状态, 我们应用几何方法, 想象一个  $2f$  维的空间, 在此空间内作  $2f$  个相互垂直的坐标  $q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f$ 。我们把这个描述每个粒子微观运动状态的  $2f$  维空间叫做粒子相空间。显然, 相空间中每一个点都对应  $f$  个广义坐标和  $f$  个广义动量的一组值, 代表粒子的一个运动状态。因此, 粒子的运动状态可以用相空间中的点来描述, 我们把相空间中的点叫做粒子的代表点, 简称代表点。粒子的运动状态变化时, 它的代表点在相空间中的位置也发生变化, 当粒子不停地运动时, 它的代表点便在相空间中画出一条轨道, 叫做相轨道。应该注意相轨道并不是粒子运动的实际轨道, 而是它运动状态的历史。

如果系统由  $N$  个粒子组成, 那么  $N$  个粒子代表点在相空间中的一种分布就对应于整个系统的一个微观态。 $N$  个粒子代表点在相空间中不同的分布就对应于系统的不同微观态。基于粒子运动状态与相空间中代表点的这种对应关系, 我们就可以把某种条件下系统中粒子运动状态的分布问题换为讨论粒子代表点在相空间中的分布问题。在不引起混淆的情况下, 有时把粒子对应的代表点在相空间中的分布简单地说是“粒子在相空间中的分布”。

## (2) 量子相空间

由于微观粒子具有二象性, 粒子的坐标和动量之间存在着不确定关系。考虑到不确定关系的限制, 微观粒子的运动状态就不能用相空间的一点来代表, 必须用一体积元来代表, 而且这个体积元不能任意小, 必须受不确定关系的制约, 即应有

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq h^3$$

式中,  $h$  为普朗克常数,  $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

我们仍用相空间来描述微观粒子的状态, 由于不确定关系的限制, 粒子的状态不再与相空间中具有确定位置和动量的一点相对应, 而是与该点所处的至少一个相格相对应, 每个相格的体积为  $h^3$  (对六维相空间)。处在同一相格中的粒子具有相同的坐标和动量 (在不确定关系所允许的限度内), 因此, 同一相格中的粒子状态相同。

对于费米子, 依据泡利不相容原理, 在同一量子态 (同一相格) 中, 不能有两个或两个以上的粒子。因此, 每个相格中只能有一个粒子, 但考虑到粒子的自旋, 那么, 在同一相格中可以容纳自旋相反的两个粒子。因为, 两个具有相同坐标和动量, 但具有相反自旋的费米子可以区别为处于不同的量子态。所以, 对应相同坐标和动量的量子态可以容纳两个自旋相反的费米子。或者说, 把相格体积  $h^3$  分为两半, 每一半的体积为  $h^3/2$ , 这两半虽对应于相同的坐标和动量, 却对应着相反的自旋。这样, 每一个  $h^3/2$  的相体积中只可以容纳一个费米子, 只可以对应于一个量子态。

对于玻色子，因为它不受泡利不相容原理的限制，所以在一个相格中可以容纳任意多个玻色子，相体积为  $h^3$ 。

### 1.2.3 近独立粒子系统

统计物理研究的对象是由大量微观粒子组成的系统，这些微观粒子既可以是真实粒子，如分子、原子、离子、电子、光子等；也可以是“准粒子”，如声子、谐振子、激子、磁子等，“准粒子”是一种具有粒子能量属性而无粒子实体的粒子。

如果粒子间相互作用的平均能量远远小于单个粒子的平均能量，我们称这种系统为近独立粒子系统（简称近独立子系）。在近独立子系中，粒子间的相互作用能可以忽略不计。“近独立”不是完全独立，粒子间仍然有微弱的相互作用，如果各微观粒子之间完全独立，粒子之间就不可能交换能量，系统就不可能达到平衡。

在近独立子系中，粒子的能量只与粒子本身的状态有关，而与其他粒子的状态无关。近独立子系的宏观性质与组成系统的粒子的属性有关，知道粒子的属性，就可以确定系统平衡态的分布及宏观量随温度的变化。

近独立子系根据组成系统粒子属性的不同，遵从不同的统计规律。由定域粒子组成的近独立子系遵从玻耳兹曼统计，由非定域费米子组成的近独立子系遵从费米统计，由非定域玻色子组成的近独立子系遵从玻色统计。

本课程仅介绍孤立体系平衡态时的统计规律。

## 1.3 玻耳兹曼统计

玻耳兹曼统计是一种经典统计。

### 1.3.1 经典、近独立粒子系的微观态数

为了计算  $N$  个经典、近独立粒子组成的系统的微观态数（也称热力学概率），把相空间分成许多能层，再把每一能层相应的相体积分成大小相等的若干个相格，并忽略同一能层中不同点能量的微小差异。

设  $N$  个粒子在相空间中的分布是：具有能量为

$$E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$$

的能层分别为

$$E_1 \sim E_1 + \Delta E_1, E_2 \sim E_2 + \Delta E_2, \dots, E_i \sim E_i + \Delta E_i, \dots$$

相应于这些能层的相格数分别为

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots$$

相应的粒子数分别为

$$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$$

因为粒子可辨，即可以编号， $N_i$  个编了号的粒子占据第  $E_i$  能层的  $\omega_i$  个相格时，第一个粒子可占据  $\omega_i$  相格中的任一格，有  $\omega_i$  种可能占据方式。又因为一个相格能容纳的粒子数不受限制，第一个粒子占据了某一相格后，第二个粒子仍有  $\omega_i$  种可能占据方式， $\dots$ ，这样  $N_i$  个粒子占据  $\omega_i$  个相格共有  $\omega_i^{N_i}$  种可能占据方式，故  $N_1, N_2, \dots$  编了号的粒子分别占据能层  $E_1, E_2, \dots$  上各相格的方式共有  $\prod_i \omega_i^{N_i}$  种。

既然粒子可辨，任意交换粒子将给出不同微观态。将  $N$  个粒子交换，不论是否同一能层，交换数为  $N!$ ，但在这交换数中应除去在同一能层中粒子的交换数  $N_i!$ 。故应乘因子

$$\frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

所以, 与宏观态  $\{N\}$  对应的微观态数 ( $\Omega$ ) 为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i \omega_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{\omega_i^{N_i}}{N_i!} \quad (1-2)$$

### 1.3.2 玻耳兹曼分布函数

根据等概率原理, 一个处在平衡态的孤立系, 它的每一个可能的微观态出现的概率是相等的。所以, 各种可能的宏观分布中哪一种分布所对应的微观态愈多, 则这种分布出现的概率也就愈大。在热力学中, 一个孤立系统, 它最终要达到热力学平衡态, 从统计的角度看, 就是系统自发地趋向于出现概率最大的那种分布。

经典、近独立粒子组成的孤立系统处于热平衡态时, 对应系统可能出现的微观态数最多, 即最概然分布, 称之为玻耳兹曼分布, 下面讨论这种分布。

由于我们研究的是孤立系统, 因而系统必须满足粒子总数  $N$  守恒和总能量  $E$  守恒, 即

$$\sum N_i = N \quad (1-3)$$

$$\sum E_i N_i = E \quad (1-4)$$

求最概然分布, 即求  $\Omega$  为极大值的分布。实际上, 就是在式(1-3)、式(1-4)的限制下, 如何选择  $N_i$  才能使  $\Omega$  的数值最大。由于  $\ln\Omega$  是  $\Omega$  的单调函数, 所以当  $\Omega$  有极大值时,  $\ln\Omega$  必有极大值, 反之亦然。将式(1-2)取对数, 得

$$\ln\Omega = \ln N! - \sum_i \ln(N_i!) + \sum_i N_i \ln\omega_i$$

假设  $N_i \gg 1$ , 则可以应用斯特令 (Stirling) 公式  $\ln N! = N \ln N - N$ , 得

$$\ln\Omega = N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln\omega_i$$

$$\ln\Omega = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} \quad (1-5)$$

下面的问题是求  $\Omega$  为最大的条件, 也就是求  $\ln\Omega$  最大的条件。为此设想  $N_1, N_2, \dots, N_i$  等有一微小的变化, 即各个  $N_i$  有  $\delta N_i$  的变化, 因此  $\ln\Omega$  有  $\delta \ln\Omega$  的变化。

使  $\ln\Omega$  为极大的条件是  $\delta \ln\Omega = 0$ , 即

$$- \sum_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} \delta N_i = 0 \quad (1-6)$$

因为各个  $\delta N_i$  并非完全独立, 必须满足两个条件

$$\delta N = \sum \delta N_i = 0 \quad (1-7)$$

$$\delta E = \sum E_i \delta N_i = 0 \quad (1-8)$$

所以不能直接取式(1-6)的系数等于零来确定  $\Omega$  为极大分布。为此, 我们用待定常数  $\alpha$  乘以式(1-7), 待定常数  $\beta$  乘以式(1-8), 二式相加再减去式(1-6), 可得

$$\sum_i \left( \ln \frac{N_i}{\omega_i} + \alpha + \beta E_i \right) \delta N_i = 0 \quad (1-9)$$

既然有两个  $\delta N_i$  不独立, 可以假设  $\delta N_2, \delta N_3$  不独立, 其余的  $\delta N_i$  是独立的, 于是它们的系数必须等于零, 至于不独立的  $\delta N_2, \delta N_3$  的系数项, 可以通过选择待定常数  $\alpha$  和  $\beta$  使之为零。

$$\ln \frac{N_2}{\omega_2} + \alpha + \beta E_2 = 0 \quad \ln \frac{N_3}{\omega_3} + \alpha + \beta E_3 = 0$$

这样, 式(1-9)中各项的系数都为零, 即

$$\ln \frac{N_i}{\omega_i} + \alpha + \beta E_i = 0 \quad (1-10)$$

由式(1-10) 可得

$$N_i = \omega_i \exp(-\alpha - \beta E_i) \quad \text{或} \quad N_i = \frac{\omega_i}{\exp(\alpha + \beta E_i)} \quad (1-11)$$

式(1-11) 就是所求的分布, 即经典、近独立粒子组成的孤立系统处于热平衡时粒子按能量的分布, 称作玻耳兹曼分布定律。

玻耳兹曼分布表示在总能量与粒子总数不变的情况下, 系统处于热平衡态时具有能量为  $E_i$  的粒子数  $N_i$  与相格数  $\omega_i$  和能量  $E_i$  的关系。 $\omega_i$  大, 则  $N_i$  也大, 如  $\omega_i$  一定, 则粒子数  $N_i$  只取决于能量  $E_i$ 。能量较大的相格, 粒子数较少; 而能量较小的相格, 粒子数较多。粒子数随能量的增加按指数规律减少。

由式(1-11) 可得

$$f(E_i) = \frac{N_i}{\omega_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i)} \quad (1-12)$$

式(1-12) 称为玻耳兹曼分布函数, 它表示经典、近独立粒子组成的孤立系统在热平衡态时处于能层  $E_i$  中的一个相格内的平均粒子数。

将式(1-11) 代入式(1-3)、式(1-4) 得

$$N = \sum_i \omega_i \exp(-\alpha - \beta E_i) \quad (1-13)$$

$$E = \sum_i E_i \omega_i \exp(-\alpha - \beta E_i) \quad (1-14)$$

将式(1-11) 除以式(1-13) 得

$$N_i = \frac{N \omega_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \omega_i \exp(-\beta E_i)} \quad (1-15)$$

这是玻耳兹曼分布定律另一种表达形式。

式(1-15) 表明, 能层  $E_i \sim E_i + \Delta E_i$  分得的粒子数  $N_i$ , 只与能层的能量有关, 与其他性质无关。因为能层  $E_i \sim E_i + \Delta E_i$  有  $\omega_i$  个相格, 根据等概率原理, 每个相格中的粒子数应该相同。因此, 处在能量为  $E_i$  每个相格中的平均粒子数  $n_i$  为

$$n_i = \frac{N_i}{\omega_i} = N \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \omega_i \exp(-\beta E_i)} \quad (1-16)$$

这也是玻耳兹曼分布定律的一种表达形式。

下面确定待定常数  $\alpha$  和  $\beta$ 。

由式(1-12) 可知,  $\beta$  的量纲应是能量量纲的倒数。 $\beta$  是温度  $T$  的函数,  $\beta = \beta(T)$ , 所以, 一个最简单的选择是

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

式中,  $k_B$  为玻耳兹曼常数 ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 其值可由一特例通过实验测定。

再求  $\alpha$ 。

平衡系统的化学势定义为

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T \quad (1-17)$$

式中,  $F$  为系统的自由能

$$F = E - TS = \sum_i N_i E_i - k_B T \ln \Omega$$

S 为系统的熵

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1-18)$$

对于温度为  $T$  的平衡分布, 改变量  $\delta N_i$  引起的自由能  $F$  的变化为

$$\begin{aligned} \delta F &= \sum_i (E_i \delta N_i - k_B T \ln \Omega_i) \\ &= \sum_i \left( E_i + k_B T \ln \frac{N_i}{\omega_i} \right) \delta N_i \end{aligned} \quad (1-19)$$

式中的  $\Omega_i$ 、 $N_i/\omega_i$  和最概然分布相对应。由式(1-10) 解出  $\ln(N_i/\omega_i) = -(\alpha + \beta E_i)$ , 代入上式, 考虑到  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , 得到

$$\delta F = -\sum_i \alpha k_B T \delta N_i = -\alpha k_B T \delta N \quad (1-20)$$

与化学势的定义式(1-17) 相比, 可得

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (1-21)$$

于是, 可把关于分布函数的式(1-12) 改作

$$f(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right)} \quad (1-22)$$

### 1.3.3 粒子系在有势场中的密度分布

设  $(x, y, z)$  处的粒子数密度为  $n$ , 它是  $x, y, z$  和势能  $u(x, y, z)$  的函数, 则在  $(x, y, z)$  处相体积元  $dx dy dz$  内的粒子数为

$$dN = n dx dy dz \quad (1-23)$$

根据玻耳兹曼分布, 在  $x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz$  区间内具有一切可能势能的粒子数为

$$dN = \frac{N \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz}{\iiint_v \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz}$$

右边的分母是一个量纲为体积的常量, 故可令

$$\frac{N}{\iiint_v \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz} \equiv n_0$$

这样, 便可写成

$$dN = n_0 \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz \quad (1-24)$$

比较式(1-24)、式(1-23) 得

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] \quad (1-25)$$

粒子系质量密度  $\rho = mn$  ( $m$  是粒子的质量), 因而有

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right] \quad (1-26)$$

式(1-25)、式(1-26) 就是粒子系在势能为  $u(x, y, z)$  的势场中的粒子数密度分布及质量



密度分布。容易看出,  $n_0$  及  $\rho_0$  分别是势能  $u=0$  处的粒子数密度及质量密度。

如果势场是重力场, 则当取  $z$  轴竖直向上时, 有  $u=mgz$ , 代入式(1-25) 及式(1-26) 得

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (1-27)$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (1-28)$$

分别表示粒子系在重力场中的粒子数密度分布及质量密度分布。这二式表明, 粒子数密度及质量密度随高度增加按指数规律减小, 由此可算出玻耳兹曼常数。

对于理想气体, 由式  $p=nk_B T$  及式(1-27) 可得等温气压公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (1-29)$$

## 1.4 费米统计

费米统计是一种量子统计。

### 1.4.1 费米子系的微观态数

我们要讨论的问题仍然是近独立子系处于热平衡态时粒子按能量分布的问题, 即把  $N$  个费米粒子分配到不同能量的能级上, 同时, 在粒子总数不变及粒子系的总能量不变的条件下求粒子数与能量及量子态数之间的关系。

设  $N$  个费米子中, 具有能量为

$$E_1 \sim E_1 + \Delta E_1, E_2 \sim E_2 + \Delta E_2, \dots, E_i \sim E_i + \Delta E_i, \dots$$

的能层, 对应的粒子数分别为

$$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$$

这些粒子分别被分配到下列相应量子态数为

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots$$

的各量子态中。

为了求出费米分布律, 需先求出费米子系统某一宏观态对应的微观态数 (热力学概率)。

由于费米子遵守泡利不相容原理, 因此, 每个量子态中最多只能容纳 1 个费米子。因为  $N$  个费米子有各不相同的量子态, 所以费米子数  $N_i$ , 不能大于量子态数  $\omega_i$ , 因此有  $N_i \leq \omega_i$ 。

如果  $N_i$  个粒子可以分辨, 那么将第 1 个粒子放在  $\omega_i$  个量子态中, 有  $\omega_i$  种方式, 然后, 再将第 2 个粒子放在剩下的  $(\omega_i - 1)$  个量子态中, 有  $(\omega_i - 1)$  种方式, 依此类推, 将第  $N_i$  个粒子放在剩下的  $(\omega_i - N_i + 1)$  个量子态中, 有  $(\omega_i - N_i + 1)$  种方式。所以, 将  $N_i$  个可以分辨的粒子放在  $\omega_i$  个量子态中的总方式数为

$$\omega_i (\omega_i - 1) \cdots (\omega_i - N_i + 1)$$

但由于费米子具有全同性, 它们是不可分辨的, 所以在上述那些分配方式中, 任意互换两个粒子并不出现新的量子态。因为  $N_i$  个粒子有  $N_i!$  种互换方式, 所以,  $N_i$  个全同粒子在  $\omega_i$  个量子态中的可能分配方式数为

$$\Omega_i = \frac{\omega_i (\omega_i - 1) \cdots (\omega_i - N_i + 1)}{N_i!} = \frac{\omega_i!}{N_i! (\omega_i - N_i)!}$$

因为每一能级都有相同的表达式, 所以,  $N$  个费米子总共可能的分配方式数为

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{\omega_i!}{N_i! (\omega_i - N_i)!} \quad (1-30)$$