

# 1. 导言和系综理论基础

1.1	导言	1
1.1.1	概述	
1.1.2	遍历性假设	
1.2	系综理论基础	1
1.2.1	概述	
1.2.2	微正则系综	
1.2.3	总结	

## 1.1 导言

### 1.1.1 概述

统计力学的研究的是由大量的微观粒子组成的系统的物理性质。这些物理性质包括熵  $S$ 、温度  $T$ 、内能  $U$ 、压强  $p$ 、体积  $V$ 、自由能  $F$ ，粒子数  $N$ 、化学势  $\mu$ 、热容  $C_V$ 。它们并不是独立的而是相互依赖的。

### 1.1.2 遍历性假设

**Theorem 1.1 (遍历性假设)** 在一个宏观测量的时间内，宏观系统以一定概率遍历了所有可能的微观态。测量的结果正是历经各态的平均。

## 1.2 系综理论基础

### 1.2.1 概述

我们常常讨论的系综主要有微正则系综、正则系综、巨正则系综和恒温恒压系综，其中巨正则系综和恒温恒压系综被统称为广义系综。

对于微正则系综，我们同时固定了系统的体积  $V$ ，能量  $E$ ，粒子数  $N$ ，因此没有能量或者粒子的交换，也就是说，微正则系综是一群孤立系统的集合。

对于正则系综，我们选取的状态参数为系统的体积  $V$ ，粒子数  $N$ ，温度  $T$ ，相比较于微正则系综，正则系综能够发生能量交换但是不会存在物质交换。所以正则系综是一群达到了热平衡的孤立系统的集合。

巨正则系综的状态参数为系统的化学势  $\mu$ ，体积  $V$ ，温度  $T$ ，因此巨正则系综既可以发生能量交换也可以发生物质交换。所以巨正则系综是一群达到了粒子数平衡和热平衡的开放系统的集合。

等温等压系综的状态参量为系统的粒子数  $N$ ，压强  $p$ ，温度  $T$ ，等温等压系综可以发生能量交换，同时体积也能够发生变化，因此是一个达到压强和热平衡的封闭系统。

将微正则系综的一个或者两个状态广延 (extensive) 量转变成其所对应的强度 (intensive) 量，我们就得到了后面三个系综。

**Example 1.1** 我们能不能以  $\mu, p, T$  作为状态参量？

**解：**我们知道  $dE = \mu dN - p dV + T dS$ ，又考虑到  $E = \mu N - pV + TS$ ，所以  $N d\mu - V dp + S dT = 0$ ，因此  $\mu, p, T$  并不是独立的。

接下来我们当然可以问，是否可以将微正则系综中的状态参量中的  $V$  或者  $N$  替换掉而保持其余两个不变（或者两个都换掉仅保持  $E$  不变），对于实际存在的系统，这是不能够发生的。所以，**有且仅有我们上述讨论的四种系综**。

系综理论只是获得系统宏观热力学性质的一种方法，我们将在稍后不断发现，系综理论和我们最终获得的系统的热力学关系不存在联系。

## 1.2.2 微正则系综

假设系统的总微观状态数为  $\Omega(N, V, E)$ ，那么系统的任意一个微观态的概率为

$$p = \frac{1}{\Omega} \quad (1.2.1)$$

这个结论是统计力学中最基本的假设，我们称之为**等概率原理**。

因为

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (1.2.2)$$

而由 Boltzman 公式：

$$S = k \ln \Omega \quad (1.2.3)$$

所以就有

$$d \ln \Omega = \beta dE + \beta p dV - \beta \mu dN \quad (1.2.4)$$

其中  $\beta = \frac{1}{kT}$ 。

因此

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad p = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E, N}, \quad \mu = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (1.2.5)$$

为了简化符号，我们将  $\sigma = \ln \Omega$  定义为 fundamental entropy。

但是将系统的状态完全固定在  $(N, V, E)$  显然是不物理的，因此我们说的能量为  $E$  应该事实上是能量介于  $E \sim E + dE$ 。进而我们引入“累计分布函数”和“态密度函数”：

**Definition 1.1** 能量处于  $0 \sim E$  的微观态的总数为  $\Phi(E)$ ，我们称之为累积分布函数。

**Definition 1.2** 对累积分布函数求导数可以得到态密度

$$\overline{\Omega}(E) = \Phi'(E) \quad (1.2.6)$$

其对应于处于  $E \sim E + dE$  之间的微观态数量

$$\Omega(E) = \overline{\Omega}(E)dE \quad (1.2.7)$$

**Example 1.2** 考虑一个三维势箱中的粒子，三维势箱的长宽高都是  $a$ 。

由量子力学结论我们知道，系统的能量为

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2.8)$$

考虑三维空间中的任意一个点  $(n_x, n_y, n_z)$ ，其总是会对应于一个  $x, y, z$  分别位于  $(n_x - 1, n_x), (n_y - 1, n_y), (n_z - 1, n_z)$  之间的一个立方体，这样的立方体数量就对应了微观态的数量。

因此，考虑能量介于  $0 \sim E$  之间的微观态数量，其数值上就应该近似等于半径为  $\sqrt{\frac{8ma^2E}{h^2}}$  的球体位于第一象限内的体积，于是

$$\Phi(E) = \frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{1}{8} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ma^2E}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.2.9)$$

进而就有系统的态密度为

$$\overline{\Omega}(E) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.2.10)$$

单个粒子的能量大约在  $kT \sim 10^{-20}$  的量级，质量约为  $10^{-26}\text{kg}$  量级。于是  $\frac{h^2}{8ma^2} \sim 10^{-42}$ ，不妨设  $\frac{dE}{E} \sim 10^{-3}$ ，于是态密度大约在

$$\Omega(E) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \cdot \frac{dE}{E} \sim 10^{42 \times \frac{3}{2} - 20 \times 3/2 - 3} = 10^{30} \quad (1.2.11)$$

这是一个非常巨大的数字。

上述结果可以非常自然地推广到  $N$  个无相互作用的粒子的体系， $3N$  维球体的体积公式（证明见A.1）为

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2} R^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (1.2.12)$$

进而

$$\Phi(E) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left( \frac{8ma^2E}{h^2} \right)^{3N/2} \times \frac{1}{N!} \quad (1.2.13)$$

上述表达式中  $1/2^{3N}$  是来自于每一个维度只取其正的二分之一， $1/N!$  则是来自粒子的全同性要求。

进而就有

$$\Omega(E) = \Phi'(E)dE \quad (1.2.14)$$

对  $\Omega(E)$  取对数, 可以得到

$$\ln \Omega(E) = f(N) + \left(\frac{3}{2}N - 1\right)E + N \ln V + \ln \frac{dE}{E} \quad (1.2.15)$$

其中  $V = a^3$ 。又因为

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \left( \frac{3}{2}N - 1 \right) \frac{1}{E} \quad (1.2.16)$$



我们将  $\frac{dE}{E}$  看作常数。

考虑到  $N$  非常的大, 于是  $\beta \sim \frac{3}{2}N \frac{1}{E}$ , 所以就有

$$E = \frac{3}{2}NkT \quad (1.2.17)$$

而

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} = \beta p = \frac{N}{V} \quad (1.2.18)$$

这就得到了理想气体状态方程  $pV = NkT$ 。

### 1.2.3 总结

当我们研究微正则系综的时候, 我们首先关心的是系统的 multiplicity function  $\Omega$ , 从此出发我们可以获得所有我们想要的物理量。现在我们对使用微正则系综研究问题的范式做一个总结。

#### 微正则系综研究问题的范式

- 首先明确系综的状态参量是  $N, V, E$ ;
- 求出系统的 multiplicity function  $\Omega$ ;
- 将  $\Omega$  代入 Boltzman 公式  $S = k_B \ln \Omega$ , 进而代入其他热力学基本关系, 得到状态数和其他热力学量的关系;
- 结合微正则系综的基本关系和热力学的一些结论, 获得一些有意义的结论。

接下来我们看一道例题:

**Example 1.3** 现在有一个由位于磁场  $H$  中的由  $N$  个无相互作用的自旋构成的系统, 其能量满足

$$- \sum_{j=1}^N \mu_j H, \quad \mu_j = \pm \mu. \quad (1.2.19)$$

尝试求这个系统的温度。

**解:** 设自旋朝上的数量为  $N_{\uparrow}$ , 自旋朝下的数量为  $N_{\downarrow}$ 。spin excess 定义为

$$2s = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad (1.2.20)$$

于是系统的能量  $E = -2s\mu H$ 。体系可能的微观状态数为

$$\Omega = C_N^{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\downarrow! N_\uparrow!} \quad (1.2.21)$$

于是

$$\begin{aligned} \sigma = \ln \Omega &\propto N \ln N - N - (N_\downarrow \ln N_\downarrow - N_\downarrow + N_\uparrow \ln N_\uparrow - N_\uparrow) \\ &= \ln \Omega \propto N \ln N - N - (N_\downarrow \ln N_\downarrow + N_\uparrow \ln N_\uparrow) \end{aligned} \quad (1.2.22)$$

因为  $N_\uparrow + N_\downarrow = N$ ，所以

$$N_\uparrow = \frac{N}{2} + s, \quad N_\downarrow = \frac{N}{2} - s \quad (1.2.23)$$

进而

$$\sigma = \ln \Omega \propto N \ln N - N - \left[ \left( \frac{N}{2} - s \right) \ln \left( \frac{N}{2} - s \right) + \left( \frac{N}{2} + s \right) \ln \left( \frac{N}{2} + s \right) \right] \quad (1.2.24)$$

我们称  $\tau = \frac{1}{kT}$  为 fundamental temperature。于是

$$\tau = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial s} \right)_{N,V} \frac{ds}{dE} = -\frac{1}{2\mu H} \ln \frac{N+2s}{N-2s} \quad (1.2.25)$$

如果我们可以了解一个系统的 multiplicity function，那么理论上我们就能够充分的了解这个系统。不过，在大多数时候，了解这个系统的 multiplicity function 是非常困难的。所以我们需要发展一些新的方法，这也就是我们后面将会讨论的内容。

### 思考题 1.1

尝试求锂原子前五个能级的多重度。