

统计物理

统计物理的基本思想

宏观上的一些物理量是组成系统的大量分子
进行无规运动的一些微观量的统计平均值

宏观量

实测的物理量 如 P T V 等

微观量 无法直接测量的量

组成系统的粒子(分子、原子、或其它)
的质量、动量、能量等等

解决问题的一般思路

- 从单个粒子的行为出发
- 大量粒子的行为--- 统计规律

统计的方法

例如：微观认为宏观量 P

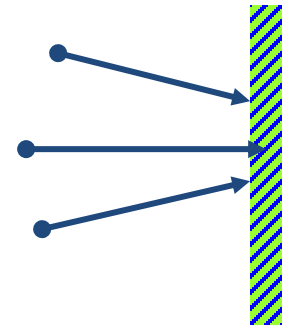
是大量粒子碰壁的平均作用力

先看一个
碰一次

$$f_i = \frac{dI_i}{dt}$$

再看
集体

$$P = \frac{\sum_i f_i}{A}$$



模式：假设 结论 验证 修正 理论

统计方法： $\left\{ \begin{array}{l} \text{一个粒子的多次行为} \\ \text{多个粒子的一次行为} \end{array} \right\}$ **结果相同**

如：掷硬币 看正反面出现的比例

比例接近 $1/2$

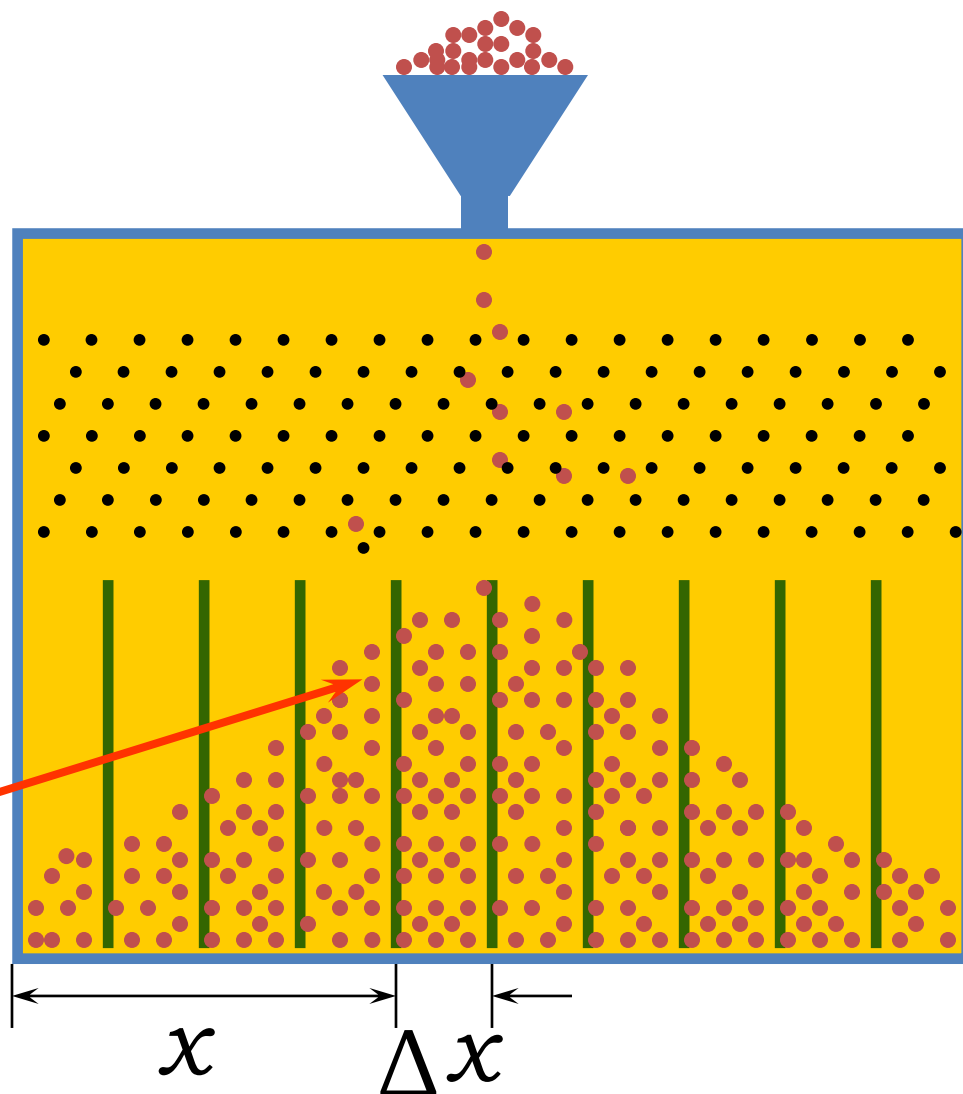
统计规律性：

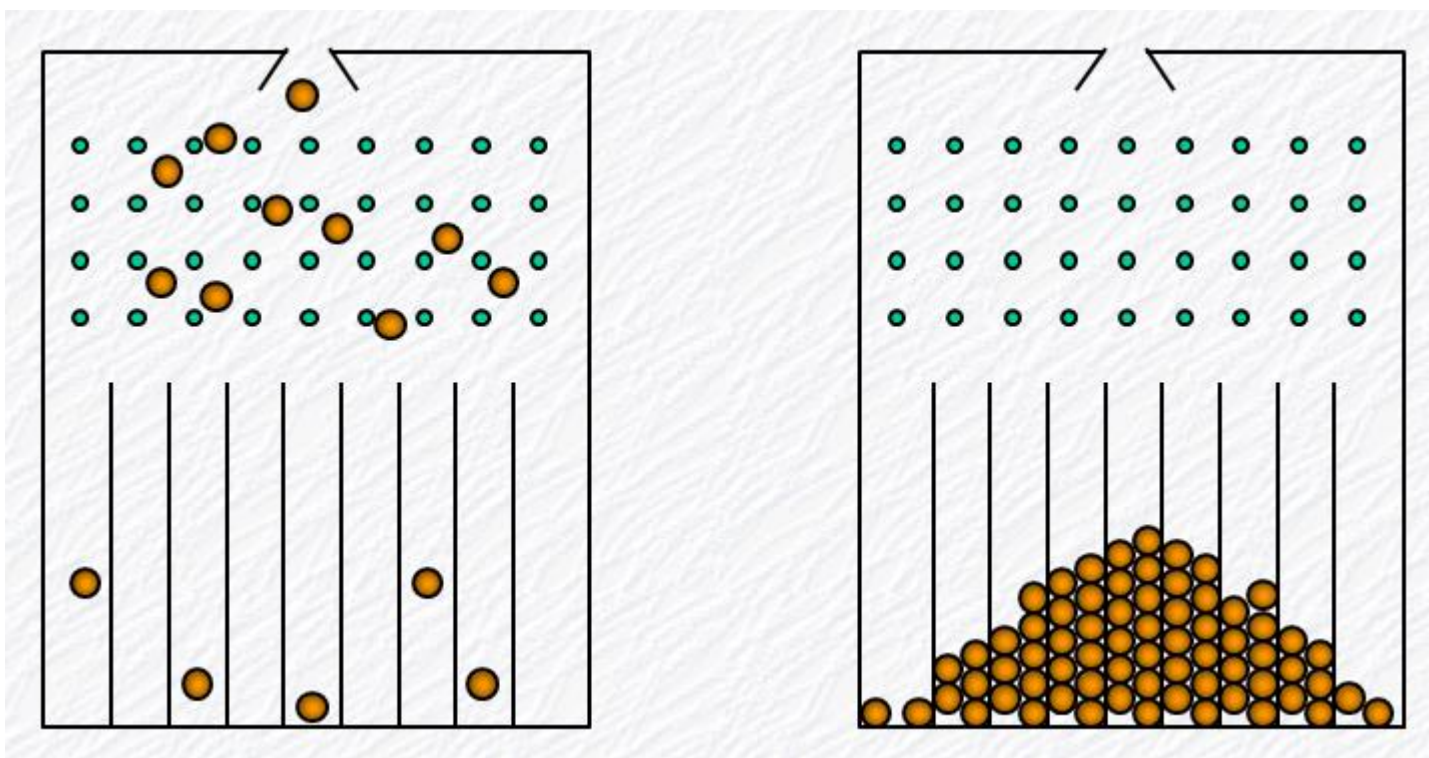
- 大量随机事件从整体上表现出来的规律性**
- 统计规律性具有涨落性质**

伽耳顿板演示

小球落入其中一
格是一个偶然事件
大量小球在空间的
分布服从**统计规律**

小球数按空间
位置 x 分布曲线





统计规律

在一定的**宏观条件下** **大量偶然**事件在整体上表现出**确定的规律**

统计规律必然伴随着涨落

涨落

对统计平均值 的偏离现象

涨落有时大 有时小 有时正 有时负

例如：伽耳顿板实验中 某坐标 x 附近 Δx 区间

内分子数为 ΔN 涨落的幅度： $\sqrt{\Delta N}$

统计物理的基本概念

基本出发点：微观性质和质点力学

基本原理：大量微观粒子系统的状态演化由概率大小决定

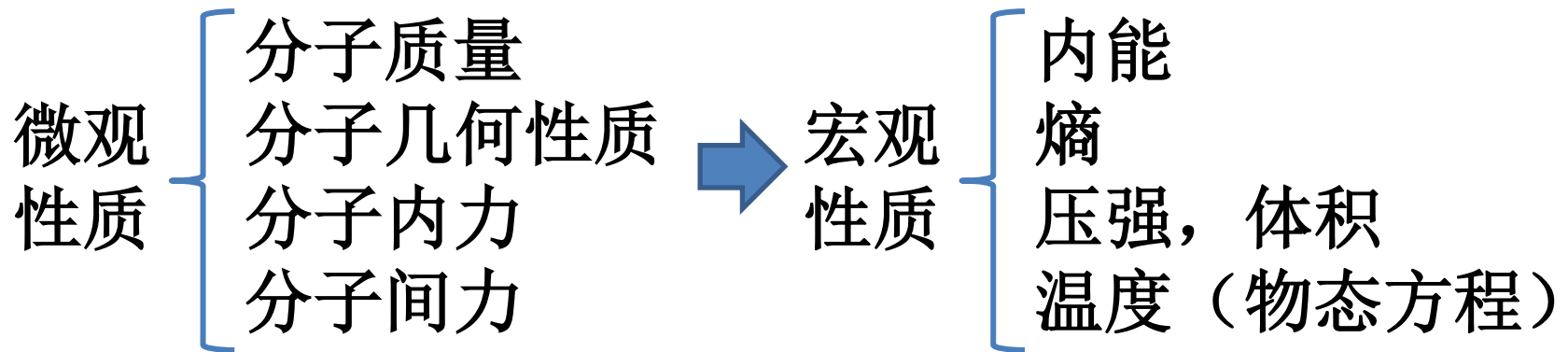
基本假定：等概率假设

基本方法：概率统计分析

热力学:是一门唯象理论,它由四个经验规律出发,演绎得到的各种宏观的热力学规律.

统计物理学:从微观性质出发,基于最基本的假定,应用统计分析的方法得到各种宏观性质.

- **宏观物理量是微观物理量的统计平均值.**



- 整个统计物理只有一条基本假定

第一性定理(等几率原理)

- ✓ 1874年 Boltzmann : 宏观系统中各种微观状态出的几率都是相同的. 条件: 孤立, 平衡

统计物理的主要内容

① 平衡态统计理论
(普遍: 系综理论)

玻耳兹曼统计

玻色-爱因斯坦统计

费米-狄拉克统计

② 非平衡态统计理论

③ 涨落理论

第六章

近独立粒子的最概然分布

1 粒子运动状态的经典描述

粒子的状态描述

粒子是指组成物质系统的基本单元。

粒子的运动状态是指它的力学运动状态。

如果粒子遵从经典力学的运动规律，对粒子运动状态的描述称为经典描述。

如果粒子遵从量子力学的运动规律，对粒子运动状态的描述称为量子描述。

μ 空间

粒子的自由度数 r

能够完全确定质点空间位置的独立坐标数目.

自由度为 r 的一个微观粒子的微观运动状态由 $2r$ 个广义坐标和广义动量确定。

广义坐标: $q_1, q_2, q_3, \cdots q_r$

广义动量: $p_1, p_2, p_3, \cdots p_r$

粒子的哈密顿量: $H = H(q_1 \cdots q_r, p_1 \cdots p_r, t)$

μ空间 — 由 $2r$ 个相互垂直的轴张成的 $2r$ 维的空间，其中 r 个轴代表广义坐标，另外 r 个轴代表广义动量。

μ空间： $(q_1 \cdots q_r; p_1 \cdots p_r)$

μ空间中的一个**点**———粒子的一个**微观态**

μ空间中的**轨迹**———粒子运动状态**随时间的演化**

代表点： μ空间中的点称为粒子的代表点

相轨迹： 随着时间变化，代表点在μ空间描出的曲线

【例1】自由粒子

理想气体分子、金属中的自由电子.....

◆ 一维空间运动的自由粒子

自由度 $r=1$ ， t 时刻，状态 (x, p_x)

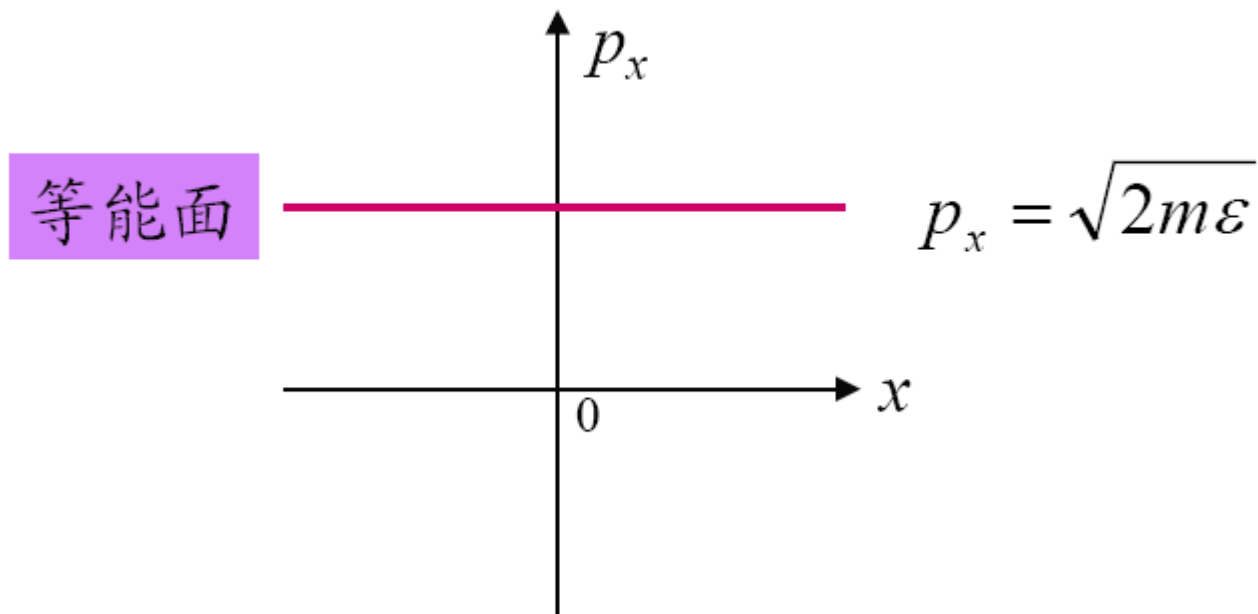
哈密顿量：
$$H = \frac{p_x^2}{2m}$$

μ 空间：由相互垂直的 x 轴及 p_x 轴张成的 $2r$ 维空间

原则上：

粒子空间的活动范围： $-\infty < x < \infty$

粒子的动量大小范围： $-\infty < p_x < \infty$



等能面方程：

$$H = \frac{p_x^2}{2m} = \varepsilon \quad (\text{常量})$$

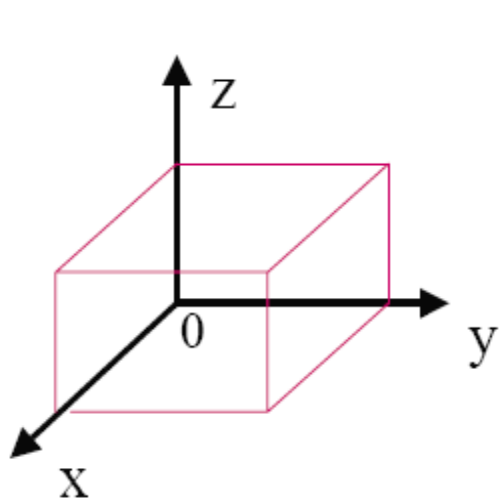
◆ 三维空间运动的自由粒子

自由度 $r=3$ ， t 时刻，状态 (x, y, z, p_x, p_y, p_z)

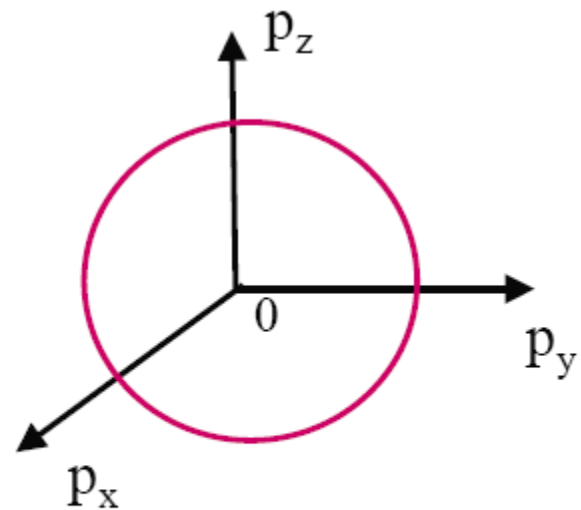
μ 空间：由相互垂直的三根坐标轴 x 、 y 、 z 轴及
三根动量轴 p_x 、 p_y 、 p_z 张成的6维空间

将 μ 空间分成两个三维的子空间

一个是坐标空间，一个是动量空间



坐标空间



动量空间

等能面方程:
$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

【例2】线性谐振子

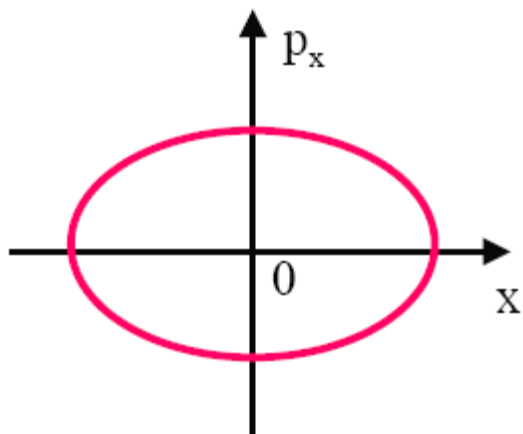
气体中双原子分子的振动，晶体中的原子或离子在平衡位置附近的振动均可看作是简谐运动。

◆ 一维线性谐振子

自由度 $r=1$ ， t 时刻，状态 (x, p_x)

$$\begin{aligned} \text{哈密顿量: } H &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \\ &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \end{aligned} \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \right)$$

μ 空间：由相互垂直的 x 轴及 p_x 轴张成的2维空间



等能面方程： $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

整理得 $1 = \frac{p_x^2}{\left(\sqrt{2m\varepsilon}\right)^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}\right)^2}$ (椭圆)

半长轴 $a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$ 半短轴 $b = \sqrt{2m\varepsilon}$

【例3】转子

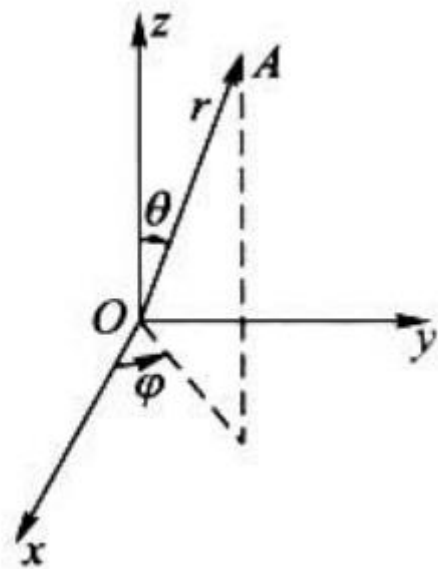
双原子分子绕其质心的转动可看作转子。首先将二体问题约化为单体问题，考虑质量为 m 的质点 A 被具有一定长度的轻杆系于原点 O 时所做的运动：

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

$$\dot{r} = 0 \quad \varepsilon = \frac{1}{2} m (r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

$$p_{\theta} = mr^2 \dot{\theta} \quad p_{\phi} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_{\phi}^2 \right) \quad I = mr^2$$



没有外力的作用下，转子的总角动量是一个守恒量，大小和方向都不随时间改变。

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

由于 \mathbf{r} 垂直于 \mathbf{M} ，质点的运动是在垂直于 \mathbf{M} 的平面内的运动。选 z 轴平行于 \mathbf{M} ，固定 $\theta=\pi/2$ 有：

$$p_\theta = 0$$

$$\mathcal{E} = \frac{p_\phi^2}{2I} = \frac{M^2}{2I}$$

2 粒子运动状态的量子描述

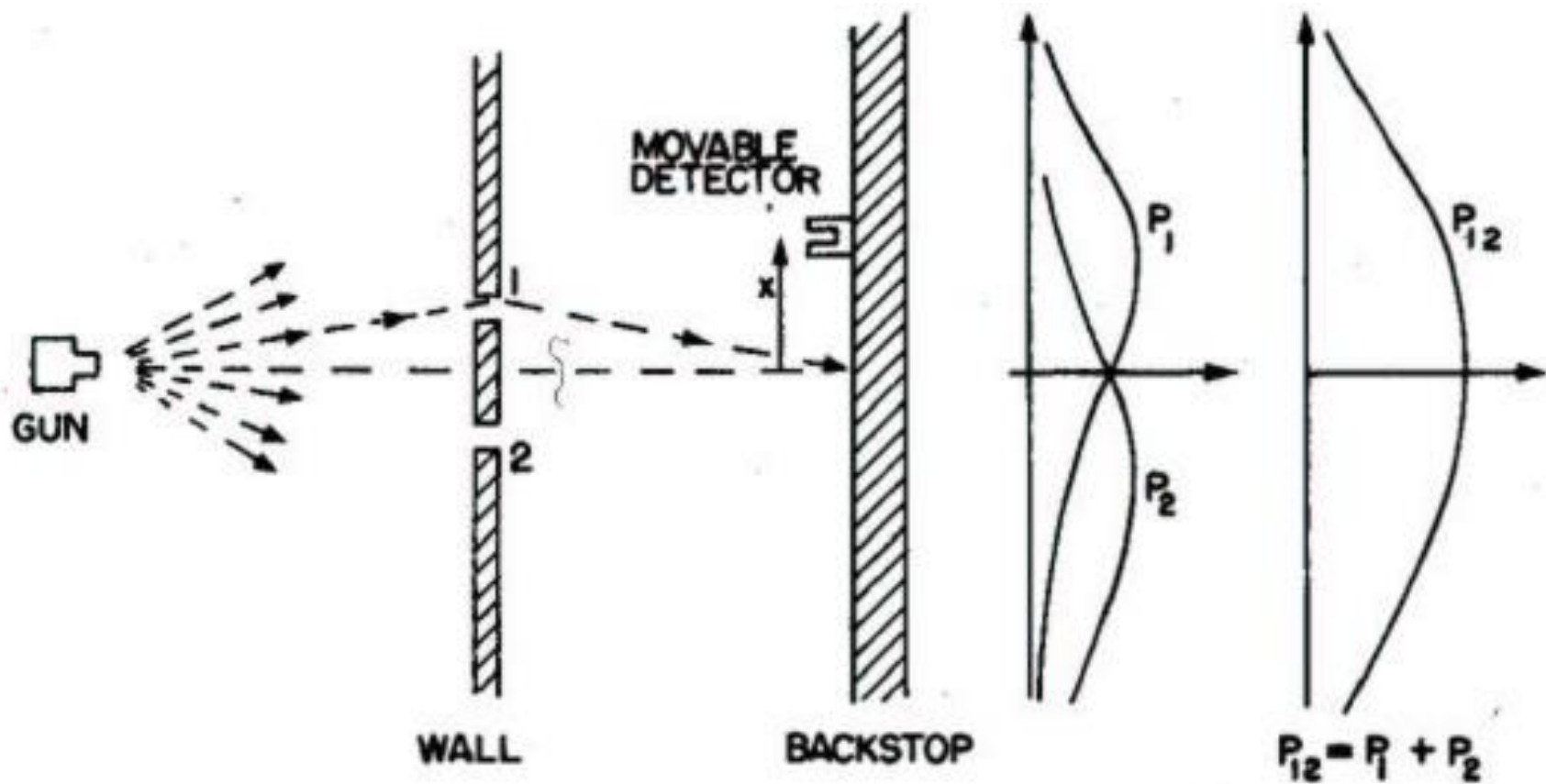
微观粒子普遍具有波粒二象性（粒子性与波动性）

德布罗意关系： $\varepsilon = \hbar\omega$ $p = \hbar k$

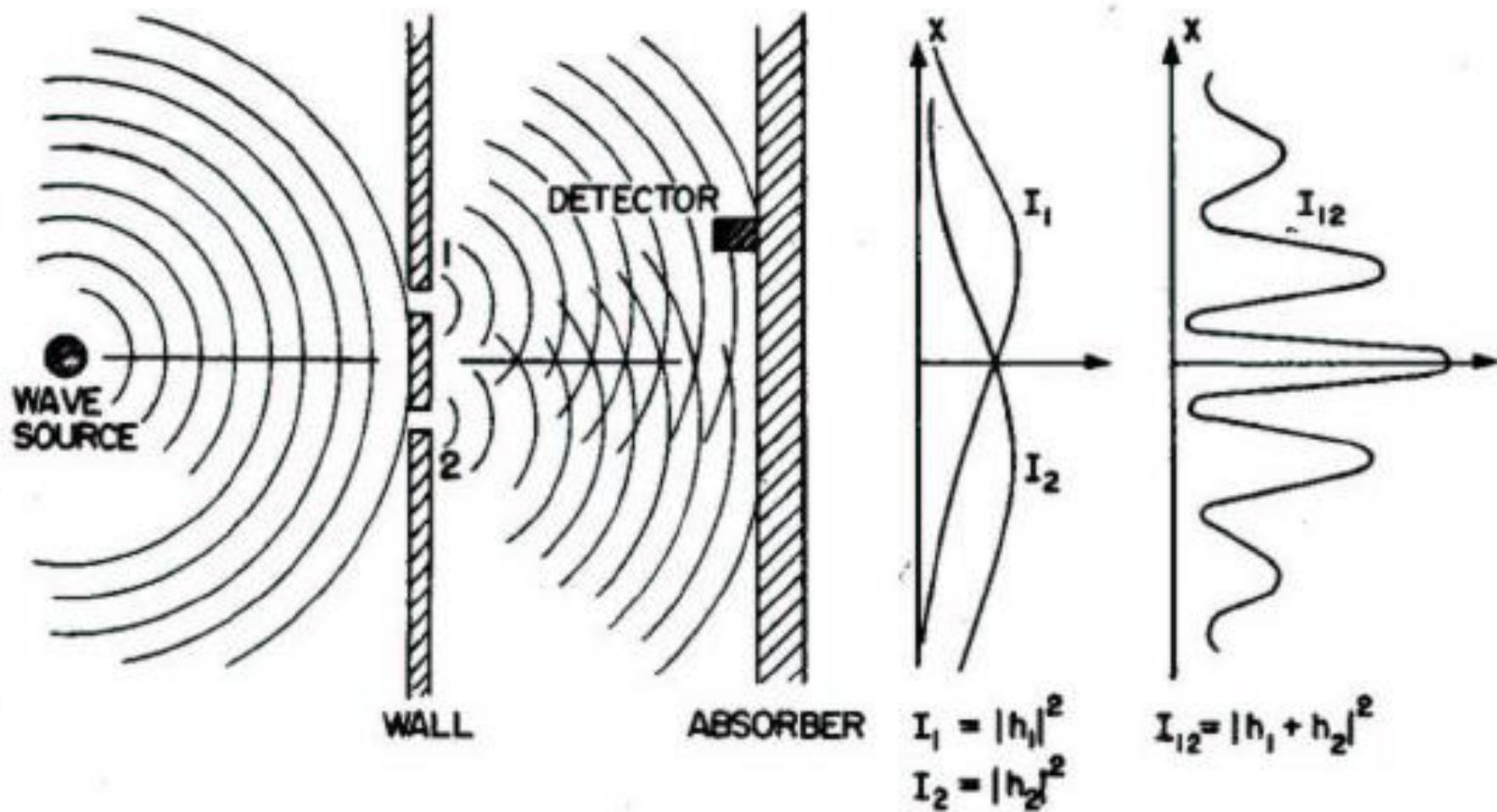
不确定关系： $\Delta q \Delta p \approx h$

其中 $\hbar = h / 2\pi$

称为普朗克常数。



波的非相干叠加



波的相干叠加

微观粒子不可能同时有确定的动量和坐标，这生动地说明微观粒子的运动不是轨道运动。微观粒子的运动状态不是用坐标和动量来描述的，而是用波函数或量子数来描述的。

在量子力学中，微观粒子的运动状态称为量子态。量子态由一组量子数来表征。这组量子数的数目等于粒子的自由度数。

微观粒子的能量是不连续的,称为能级.如果一个能级的量子态不止一个，该能级就称为简并的。一个能级的量子态数称为该能级的简并度。如果一个能级只有一个量子态，该能级称为非简并的。

普朗克常数

量纲：[时间]·[能量]=[长度]·[动量]=[角动量]

这样一个物理量通常称为作用量，因而普朗克常数也称为基本的作用量子。这个作用量子常作为判别采用经典描述或量子描述的判据。

当一个物质系统的任何具有作用量纲的物理量具有与普朗克常数相比拟的数值时，这个物质系统就是量子系统。反之，如果物质系统的每一个具有作用量纲的物理量用普朗克常数来量度都非常大时，这个系统就可以用经典力学来研究。

μ 空间（描述粒子微观状态的相空间）

自由度为 r 的粒子： r 个量子数

粒子的哈密顿量 $H = H(r \text{ 个量子数})$

例一、自旋 (Uhlenbeck-Goudsmit)

电子、质子、中子等粒子具有内禀的角动量，称为自旋角动量 \vec{S} ，其平方的数值等于 $S^2 = S(S+1)\hbar^2$ ， S 称为自旋量子数，可以是整数或半整数。电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 。

自旋量子数和自旋角动量在其本征方向的投影确定自旋角动量的状态。以 z 为本征方向， S_z 的可能值为

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = S, S-1, \dots, -S$$

以 m 表示电子质量， $-e$ 表示电子的电荷，原子物理课中给出电子的自旋磁矩 $\vec{\mu}$ 与自旋角动量 \vec{S} 之比

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{S}} = -\frac{e}{m}$$

当存在外磁场时，自旋角动量的本征方向沿外磁场方向。以 \mathbf{z} 表示外磁场方向， \mathbf{B} 表示磁感应强度，则电子自旋角动量在 \mathbf{z} 方向的投影为

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

则自旋磁矩在 \mathbf{z} 方向的投影为

$$\mu_z = \mp \frac{e\hbar}{2m}$$

电子在外磁场中的能量为

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \pm \frac{e\hbar}{2m} B$$

例二、线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子的能量可能值为

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

所有能级等间距，间距均为 $\hbar\omega$ 。
能级为非简并。

例三、转子

转子的能量 $\varepsilon = \frac{M^2}{2I}$

量子理论要求 $M^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$

$$M_z = m\hbar, m = -l, -l+1, \dots, l$$

所以：

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

基态非简并，激发态简并，简并度： $2l+1$

例四、自由粒子

一维自由粒子

考虑处于长度为 L 的一维容器中自由粒子的运动状态。周期性边界条件要求对粒子可能的运动状态，其德布罗意波长 λ 满足

$$L = |n_x| \lambda, \quad |n_x| = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{又: } k_x = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\therefore k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\text{代入德布罗意关系式: } p_x = \hbar k_x$$

$$\therefore p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$$

因此，一维自由粒子的量子数：**1个** n_x

$$\varepsilon_{nx} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L} \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

基态能级为非简并，激发态为二度简并。

三维自由粒子

假设此粒子限制在一个边长为 L 的方盒子中运动，仿照一维粒子的情形，该粒子在三个方向动量的可能值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$

量子数：**3个**

$$n_x, n_y, n_z$$

能量的可能值为

$$\varepsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^3}$$

基态能级为非简并，第一激发态为**6**度简并。

相格及微观状态数

(1) 在微观体积下，粒子的动量值和能量值的分离性很显著，粒子运动状态由三个量子数表征。

能量值决定于

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

对于

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \quad n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$$

有六个量子态与之对应，

$$(1, 0, 0) \quad (0, 1, 0) \quad (0, 0, 1)$$

$$(-1, 0, 0) \quad (0, -1, 0) \quad (0, 0, -1)$$

所以该能级为六度简并，而基态为非简并。

(2) 在宏观体积下，粒子的动量值和能量值是准连续的，这时往往考虑在体积 $V = L^3$ 内，在一定的动量范围内的自由粒子量子态数。

求 $V = L^3$ 内在 P_x 到 $P_x + dP_x$ ， P_y 到 $P_y + dP_y$ ， P_z 到 $P_z + dP_z$ 间的自由粒子的量子态数。

在 **$V=L^3$** 内， **P_x** 到 **P_x+dP_x** ， **P_y** 到 **P_y+dP_y** ， **P_z** 到 **P_z+dP_z** 间可能的 **P_x** ， **P_y** ， **P_z** 的数目为

$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x$$

$$dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y$$

$$dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

在 **$V=L^3$** 内，符合上式的量子态数：

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

微观粒子的运动必须遵守不确定关系，不可能同时具有确定的动量和坐标，所以量子态不能用 μ 空间的一点来描述，如果确实需要沿用广义坐标和广义动量来描述量子态，那么一个状态必然对应于 μ 空间中的一个体积元，而不是一个点，这个体积元称为**量子相格**。

自由度为1的粒子，相格大小为普朗克常数

$$\Delta q \Delta p \approx h$$

如果自由度为 r

相格大小为 $\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h^r$

粒子在 μ 空间某个区域的总微观状态数 w 为

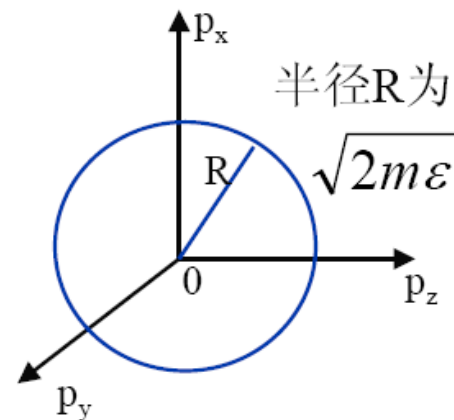
$$w = \frac{\Omega}{h^r} \quad \Omega \text{ 代表粒子可及区域的相体积}$$

【例1】 三维空间自由粒子等能面所包围的微观态数

解：

第一步： 求等能面所包围的相体积 Ω

$$\text{等能面方程: } \varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$



$$\Omega = \int_{H \leq \varepsilon} d\omega = \iiint_V dx dy dz \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z$$

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

$$= \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon)^{3/2}$$

其中

$$\begin{aligned}
 \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z &= \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= \frac{1}{3} p^3 \Big|_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} \cdot 2\pi \cdot \cos \theta \Big|_\pi^0 \\
 &= \frac{4}{3} \pi \left(\sqrt{2m\varepsilon} \right)^3
 \end{aligned}$$

第二步：求等能面所包围的微观状态数

$$W = \frac{\Omega}{h^3} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{2m\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}$$

【例2】求一维线性谐振子等能面所包围的微观态数

等能面方程 $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 是一个椭圆

$$\text{半长轴 } a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} \quad \text{半短轴 } b = \sqrt{2m\varepsilon}$$

等能面所围成的相体积就是椭圆的面积

$$\Omega = \pi ab = \frac{2\pi}{\omega} \varepsilon \quad W = \frac{\Omega}{h} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega h}$$

态密度

定义：单位能量间隔内的微观状态数。记做： $D(\varepsilon)$

计算：按以下三步骤进行

- (1) 计算等能面所围的相体积 $\Omega(\varepsilon)$;
- (2) 计算 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 能量间隔内的相体积 $d\Omega(\varepsilon)$
- (3) 计算 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 能量间隔内的微观状态数 dW

$$dW = g \frac{d\Omega(\varepsilon)}{h^r} = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

其中 g 是粒子内部自由度所带来的简并度。

【例1】 求三维空间自由粒子的态密度

解：

能量表达式： $\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$(1) \Omega = \int_{H \leq \varepsilon} d\omega = \iiint_V dx dy dz \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon)^{3/2}$$

$$(2) d\Omega = \frac{d\Omega}{d\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi V (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$(3) dW = \frac{d\Omega}{h^3} = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\therefore D(\varepsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3}$$

【例2】求一维线性谐振子的态密度

解：

能量表达式： $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

$$(1) \Omega = \pi ab = \frac{2\pi}{\omega} \varepsilon$$

$$(2) d\Omega = \frac{d\Omega}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\omega} d\varepsilon$$

$$(3) dW = \frac{d\Omega}{h^3} = \frac{2\pi}{\omega h} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\therefore D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\omega h}$$

补充习题：考虑一n维气体，粒子的动量能量关系为

$$\varepsilon = \alpha p^s$$

α 为一常数， s 为一正数。试证明：粒子的态密度为

$$D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{n}{s}-1}$$