

# 统计力学学习笔记 V0.0.1

Richard Liu

## 目录

<b>1 经典统计系综</b>	<b>1</b>
1.1 经典系综理论概述	2
1.2 刘维尔定理	3
1.3 统计力学中的量子效应	4
1.4 熵：统计学与热力学的对应	4
<b>2 三大系综简介</b>	<b>5</b>
2.1 微正则系综	5
2.2 正则系综	6
2.3 巨正则系综	6
2.4 补充材料	6

## 1 经典统计系综

基于唯象的热力学理论，我们现在已经掌握了针对平衡态的有力武器。针对处于平衡态的热力学系统，只要知道它的一系列可测量量得出物态方程和响应函数，我们就可以很好的描述我们的宏观热现象。但是针对这些平衡态下的物态方程，我们不能预测其具体形式；对热容等响应函数我们也不能做出预测。亦即：我们只是得出了一套唯象理论的结果：我们只能通过测量不同特殊系统的“特征”，借助平衡态的一般经验规律，预测宏观系统的其他特征。

同时，面对各种宏观系统，我们逐渐清楚其唯象意义以外的物理规律（如物质微粒满足的经典/量子的运动规律），但是目前我们并不能直接看出热力学定律与这些看上去更加基本的力学规律之间的联系。这种我们希望追寻的联系就依赖于我们即将学习的统计力学。基于已知的普适的热力学定律事实，我们在这一章部分主要通过统计力学中的“系综”概念来进一步刻画不同的宏观系统。我们需要阐明的核心要素包括什么是统计力学，什么是系综，它又是如何在微观与宏观之间建立桥梁的。

我们知道，粒子的运动规律可以由广义坐标和广义动量描述，即在 $\mu$ 空间里描述其轨迹，这个点称为粒子力学运动状态的代表点；在宏观物体具有极多粒子的情况下，这些 $\mu$ 空间“加”在一起，形成的 $\Gamma$ 空间中的自由度数显然远大于我们刻画的宏观平衡态现象所需要的自由度数——那么是什么让自由度数在平衡态的条件下下降如此巨大呢？又或者说，平衡态在微观到宏观的过程中又意味着什么呢？

我们首先来分析所谓“孤立系”的宏观系统，在这个系统中系统的总能量 $E$ 、总体积 $V$ 和总粒子数 $N$ 是常量。

我们在热力学里声称：给定了以上三个参数，这个宏观系统的平衡态便唯一确定了。但是我们知道，此时我们的微观组成可以有很多取法而未被确定！比如我们来看一看下面这个例子：

### 例 1 近独立子系统

近独立子系统即不考虑相互作用的全同粒子构成的宏观系统，其总能量  $E$  既是组成系统的各个子系统的能量之和。

需要注意的是：近独立子系只要求构成系统的各个子系统之间没有相互作用，从而系统的总能量就是各个子系统能量之和，但是各个子系统可以和外界有相互作用。

从以上例子中我们看到，如果系统处于给定宏观状态  $(E, V, N)$ ，我们还是存在大量的不确定的微观态：我们只是给定了  $N$  个粒子的总能量，但每个粒子的能量并不能由定义中的条件得到；另外，我们没有理由对哪个微观态更加青睐。那么我们怎么将一个宏观态和微观态联系起来呢？

那就是——概率！在以上例子中，我们只能说微观态具有一定可能性处于某一状态。可能性有多大呢？很自然的一个假设便是：这些微观态对应的可能性都一样！因为既然这些微观状态都同样满足具有确定  $N$ 、 $E$ 、 $V$  的宏观条件，没有理由认为哪一个状态出现的概率更大。这些微观状态应当是平权的。这便是统计力学最“根基”的假设：等概率原理。

**Theorem 1** 对于处在平衡态的孤立系统，系统的各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

我们同时又知道，在上述例子中，所有微观状态数（或称配容数） $\Omega$  和表征宏观状态的态参量  $N$ 、 $V$ 、 $E$  是直接相关的，可以将  $\Omega$  视为相关态参量的函数  $\Omega(E, N, V)$ 。接下来我们便要利用这一原理，将微观态和宏观态联系起来，而这一方法的总和便是平衡态下的统计力学。我们给出统计力学的如下定义：

**Definition 1** *Statistical mechanics is a probabilistic approach to equilibrium macroscopic properties of large numbers of degrees of freedom.*

**Remark 1** 这里非常引人注目的一点是统计力学所引入的概率手段。概率手段一定意义上意味着某些特征的不稳定性——围绕某个值上下波动，便会带来一系列效应比如非负的方差。这种不稳定性就联系着涨落现象——这便超出了唯象的热力学预言范畴的现象。

那么，拥有概率武器的统计力学有着怎样的威力呢？让我们走进统计力学的世界！

## 1.1 经典系综理论概述

在经典力学的范畴内，一个由  $N$  个全同粒子组成的、有相互作用的经典力学系统的自由度数  $f = Nr$ ，其中  $r$  是每一个粒子的自由度数。这样一个经典系统在任意时刻的运动状态可以由该时刻的  $f$  个广义坐标  $q_1, q_2, \dots, q_f$ ，以及与之共轭的广义动量  $p_1, \dots, p_f$  来描述。以  $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$  这  $2f$  个变量为“坐标”可以构成一个  $2f$  维的参数空间，我们称之为系统的相空间或  $\Gamma$  空间。系统任意时刻的运动状态可以用相空间中的一个点来描述，这称为系统运动状态的代表点。当系统运动状态随时间发生改变时，其代表点就在相空间中随时间变化从而划出一条轨道，我们称之为系统的相轨道。在经典力学中，系统的运动遵从经典的哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} (i = 1, \dots, f) \quad (1)$$

在给定初始条件下，这些方程就确定了系统的相轨道。在运动过程中，系统的哈密顿量  $H(q, p)$  是一个守恒量，即能量：

$$H(q, p) = E \quad (2)$$

其中  $E$  为系统的总能量。这个方程在系统的相空间中确定了一个曲面（这是一个  $(2f-1)$  维的超曲面），称为该力学体系相空间中的能量曲面。如果能量守恒，系统的相轨道将始终处于能量曲面上。如果系统的能量不是严格守恒，而是在  $E$  到  $E + \Delta E$  之间，那么系统的相轨道将处在：

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \quad (3)$$

所确定的能壳之内。一般说来, 系统有可能还有其他的守恒量, 例如平动动量、角动量等等。但是如果我们取特殊的参照系, 比如取没有整体平移和转动的系统, 同时, 忽略掉出现偶然简并的可能件, 那么唯一的守恒量就是系统的总能量。所以, 系统的能量在统计物理中起着特别重要的作用。

当我们测量一个宏观系统的某个宏观物理量时, 这个测量一般会持续一段时间, 比如说  $t_0 \leq t \leq t_0 + T$ , 其中  $T$  是一个宏观短而微观长的时间间隔。所谓宏观短, 是指在这个时间间隔内, 系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化: 所谓微观长是说, 从微观角度看, 在该时间间隔内, 系统的微观运动状态实际上已经发生了很大的变化。从系统相空间的角度看, 系统的代表点在相空间中的位置已经发生了明显的变化。如果我们要测量的宏观物理量的微观对应为  $B(q, p)$ , 麦克斯韦和玻耳兹曼认为: 我们对于该宏观量的测量值实际上是其相应微观量在这一段时间中的平均值。

为了能够进一步得到系统的宏观统计性质, 玻耳兹曼意识到必须引入统计物理的假设。这个假设有多种引入的方法。其中最为著名的就是所谓的各态历经假设 (Ergodic Hypothesis)。这个假设是: 在足够长的时间内, 系统的代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间。很显然, 如果各态历经假设成立, 那么我们可以定义系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的几率密度  $\rho(q, p, t)$ , 它的物理意义是:  $\rho(q, p, t)dq^f dp^f$  代表在时刻  $t$ , 相空间中的点  $(q, p)$  附近的相体积元  $dqdp$  内系统代表点出现的几率。

需要注意的是, 随着各态历经假设的引入, 我们实际上已经转换了我们考察系统的视角。具体地说, 我们已经从一个纯力学的角度变为一个具有某种“统计”意义的视角。因为, 当我们在说系统的代表点在相空间出现的几率时, 我们实际上已经不是考虑一个宏观系统了, 而是在考虑大量的、具有同样宏观性质的系统的集合。这种具有相同宏观性质的系统的集合就称为系综, 它也可以看成是一个系统在不同时刻的代表点的集合。用概率统计的语言来说, 从这样大量的系统样本中取样, 就可以确定系统代表点出现的几率。不难想象, 如果各态历经假设成立, 那么一个宏观系统物理量的时间平均值与其系综平均值是等价的。

**Remark 2** 需要指出, 各态历经假设在某种意义上来说并不是一个正确的数学假设, 相信读过教材的你已经发现了这一点。但它给出了我们系综理论需要的结果, 我们在此接受它。Pathria 用准遍历假说来替代它, 关于这些问题的稍多的讨论见刘川讲义 P24。

**Definition 2** 系综是将大量粒子整体作为一个力学系统作为研究对象, 研究大量宏观性质相同的系统在相空间各处 (即处在不同微观状态) 的概率分布, 并由此求出系统的宏观量。

需要指出, 宏观性质相同并不是指对应的物理量完全相同, 是一定精度下测量值相吻合。这提示我们, 在以上对系统能量的测量过程中,  $\Delta E$  的存在是在所难免的, 这为之后我们关于系综的讨论是很有帮助的。

建立在经典力学规律的基础上, 我们知道物理量的瞬时值由该时刻的广义坐标和广义动量所决定。由此, 若系统有  $3N$  自由度数, 我们有给定物理量  $f(q, p)$  的系综平均  $\langle f \rangle$  为:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p} \quad (4)$$

**Remark 3** 我们在例 1 中引入了近独立子系的定义, 之后它将成为我们研究统计力学中的重要实例之一。我们将基于系综理论推导满足该定义的具体系统的平衡态热力学性质; 同时, 我们将基于该系统的独特性质给出另一种导出其热力学性质的方法。

从方程中我们可以看到, 倘若  $\rho$  不明显依赖于时间, 则任何一个物理量  $f(q, p)$  的系综平均与时间无关, 此时称系综为定态。为研究该条件成立条件, 我们需要考量相空间的代表点的运动, 即引入刘维尔定理。

## 1.2 刘维尔定理

关于刘维尔定理的推导见教材或 Pathria (推荐)、Greiner 等对应部分, 该定理即:

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (5)$$

P.S.  $\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H]$  总是成立的，他可以通过对  $\rho(q, p; t)$  直接求导数得到。为给出定态满足的条件，我们由刘维尔定理可以看出，只要  $[\rho, H] = 0$  即可。

我们加入假设：在相空间中有关区域中（不要求全部相空间）， $\rho$  与坐标  $(q, p)$  无关即为一常数时，相应的系综为定态；我们将这种假设下的系综称为微正则系综。

或者更一般的，我们假设  $\rho(q, p) = \rho(H(q, p))$ ，那么泊松括号为 0 是显然的。如果我们取假设： $\rho(q, p) \propto \exp[-\frac{H(q, p)}{kT}]$  时，我们称此时的系综为正则系综。

关于系综平均值和时间平均值相等的讨论，Pathria P36 有相当充分的讨论；刘川 P24 也有一定的讨论。至此，我们将建立起热力学和统计学上关于系综的相关对应。我们说等概率原理<sup>1</sup>需要我们找出所有的微观状态，在经典系综理论里我们通过  $\rho$  来刻画一个系综的平均值。由此我们断定这两者存在某种意义上的对应，通过系综平均的表达式我们可以知道：某区域的  $\int \rho dq dp$  越大，微观状态数  $\sum \omega$  越多，这种关联同时还是线性的。我们需要一个参数来将两者一一对应，关于这一点，量子力学为我们提供了很好的手段。不需要更为深入或做更为普遍的推导，也不需要借助在量子统计里涉及的更为一般的密度矩阵，我们在此声称，在准连续条件下，这一系数便是  $h^f$ ， $f$  的定义与公式<sup>1</sup>中相同，均为系统的自由度：

$$\sum \omega = \frac{1}{h^f} \int_{area} \rho dq dp \quad (6)$$

看起来这是个很强的断言，我们在下一个部分再细加考量。

### 1.3 统计力学中的量子效应

待定

### 1.4 熵：统计学与热力学的对应

关于这部分建议参考 Pathria 第一章，在这里我们简单叙述其思想。我们通过热力学第零定律可以知道，处于热平衡的两个系统可以通过态参量温度  $T$  来刻画。但是在微观的力学体系里，我们从未看到这个参量的出现看起来力学中并没有这个物理量的一席之地。为了将温度放到统计学中，我们需要通过以下的一个断言建立起温度和统计学的关系。

**Theorem 2** 一个自然演化的物理系统，它将沿着使其配容数不断增加的方向进行，直到最后处于配容数达到可能的最大值的状态。

从统计上说，我们把具有较大配容数的状态看作是一种较概然状态，而把具有最大配容数的状态视为最概然状态。详细研究结果表明，对于一个典型的系统，即使稍微偏离最概然状态的任一状态，其配容数也比最概然状态的配容数要小“若干个数量级”。因此，一个系统的最概然状态就是系统在其中渡过它绝大部分时间的那个状态。于是我们把最概然状态视为该系统的平衡态那就很自然了。

在 Pathria 书中，我们通过两个系统在传热壁的情况下建立热平衡的过程将温度和配容数联系了起来，最终得到熵和配容数的关系，也就是著名的玻尔兹曼熵：

$$S = k \ln \Omega \quad (7)$$

接着我们通过玻尔兹曼熵在热力学公式的辅助下复现了在热力学中的各个热平衡条件，这一定程度上体现了统计力学的威力。

我们总结一下以上我们的得到的结果。我们宣称一切热力学量可以通过系综平均的方法导出，而系综平均和微观状态数存在着对应：这也意味着我们对微观状态数（由量子力学得到的离散计数）的平均和经典意义下的系综平均（经典意义下的连续积分）是等价的（其来源是等概率原理即<sup>1</sup>）。而微观状态数本身

和熵可以联系起来，我们从而可以得到其他的热力学量。因此，我们在理论上暂时解决系综问题的一般步骤是：

- 1) 写下系综满足的条件（是哪类系综?）；
- 2) 写下系综  $\rho$  的分布；
- 3) 计算微观状态数，得到系综熵和其他物理量的关系，得到热力学需要的所有性质。

## 2 三大系综简介

### 2.1 微正则系综

对于一个孤立的热力学系统，由孤立系的定义我们知道其能量测量值是恒定的。我们之前已经指出测量的误差是在所难免的，因此  $\rho \neq 0$  的区域需要满足  $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$ 。我们假设此时  $\rho$  的分布是均匀的，有：

$$\rho(q, p) = C, E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \quad (8)$$

而在其他能量区域  $\rho = 0$ 。与这样的分布对应的系综称为**微正则系综**。如果可以运用准经典近似，那么在能壳  $[E, E + \Delta E]$  之内的系统的微观状态数为：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} dq dp \quad (9)$$

式子中的  $N!$  是考虑到粒子全同性的结果。

如果我们需要再继续向下推导，我们将需要哈密顿量的更为细致化的条件，在此我们以单原子分子构成的理想气体为例。其哈密顿量为：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i} \quad (10)$$

因此，系统的微观态数目  $\Omega(N, E, V)$  作为粒子数  $N$ 、系统能量  $E$  和体积  $V$  的函数可以由下列积分算出：

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} dp \quad (11)$$

这个积分正是  $3N$  维空间中半径是  $\sqrt{2mE}$  和半径是  $\sqrt{2m(E + \Delta E)}$  的两个球面之间所夹的球壳的体积。所以我们得到：

$$\Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{2\pi m E}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \Delta E \quad (12)$$

我们将以上微观状态数的表达式带入式7中，利用 Stirling 公式，在大  $N$  近似下我们得到：

$$S = Nk \ln \left[ \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (13)$$

由于粒子数  $N$  的数量级是非常巨大的（大约是  $10^3$  的量级），所以对于一般的  $(\Delta E/E)$ ，其对数都远远小于其他正比于  $N$  的项；同时，正比于  $\ln N$  的项与正比于  $N$  的项相比，也是可以忽略的。于是我们发现：我们上面定义的微正则系综的熵是一个广延量，它正比于粒子数  $N$ （在所有强度量不变的情况下）；同时，系统的熵对于微正则系综的能壳宽度  $\Delta E$  的依赖也趋于 0。

（结果讨论未做）



## 2.2 正则系综

微正则系综是对应于能量  $E$ 、体积  $V$  和粒子数  $N$  的系综。一旦系统微观态数目（或者说系统的熵）计算出来以后，我们就可以得到系统的所有热力学性质。但是微正则系综在实际运用上并不十分便利，在多数实际应用中，我们需要知道系统在固定温度和粒子数时的热力学性质。这就对应于我们现在要讨论的正则系综的情况。

正则系综的分布函数可以通过让系统与一个大热源接触的理想实验来导出。为此我们仍然考虑两个系统，一个是我们要研究的系统；另一个是具有恒定温度  $T$  的大热源（有时我们称之为热库），两者共同构成孤立的热力学系统。

按照1.4中我们在 Pathria 中的做法，对两个系统共同构成的微观状态数进行分析。相关内容可以参看[待定](#)。

我们得到的结论是：与大热源接触并达到平衡的系统处于一个指定量子态  $S$  的几率为：

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (14)$$

其中  $E_s$  就是我们所指定的量子态的能量， $Z$  被称为正则系综的配分函数 (partition function)，它实际上是温度  $T$ 、粒子数  $N$ 、体积  $V$  的函数。这就是著名的吉布斯正则分布，具有这样几率分布的系综被称为**正则系综**。我们下面将会看到：一旦得到了系统的配分函数，系统的所有的平衡态热力学性质就完全确定了。显然，根据配分函数的表达式，正则系综是对应于固定温度、体积和粒子数的系综。

[例子](#)

## 2.3 巨正则系综

让我们回忆一下我们在1.4中做的讨论，我们首先允许了传热，然后允许了粒子数交换。在正则系综的基础上，如果允许粒子数交换我们将得到新的热力学系统：**巨正则系综**。

## 2.4 补充材料

在这个部分我们主要引入各种体系分立的不同能级。[待定](#)