

# 统计力学笔记

mny

2023 年 10 月 8 日

# 目录

<b>第一章</b>	<b>统计方法</b>	<b>2</b>
1.1	引言 . . . . .	2
1.2	统计法大意 . . . . .	2
1.2.1	力学规律与统计规律 . . . . .	2
1.3	量子初步 . . . . .	3
1.3.1	单粒子状态的量子描述 . . . . .	3
1.4	量子系统的状态 . . . . .	3
1.4.1	等几率假设 . . . . .	4
<b>第二章</b>	<b>系综理论</b>	<b>5</b>
2.0.1	系统微观状态的描述 . . . . .	5
2.1	微正则系综 . . . . .	5
2.2	正则系综 . . . . .	5
2.3	熵和温度 . . . . .	6

# 第一章 统计方法

## 1.1 引言

热力学与统计物理: 研究大量微观粒子组成的体系的宏观性质 (平衡性质与非平衡性质).  
热力学不考虑微观内部结构, 直接研究宏观量建立唯象理论.

统计理论等概率假设加上粒子性质得到宏观性质.

## 1.2 统计法大意

### 1.2.1 力学规律与统计规律

- 单粒子的力学规律: 决定性的. 量子力学的 Schrödinger 方程或经典力学的 Newton 方程.
- 宏观系统统计规律: 非决定论的, 几率性的. 可逆性与不可逆性.

二项分布

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.2.1)$$

泊松分布, 是二项分布  $N \gg 1, p \ll 1$  时的情况.

$$P_N(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (1.2.2)$$

高斯分布, 当  $N \gg 1, p, q$  相差不大时.

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\sigma^2}}, \quad \sigma^2 = Npq \quad (1.2.3)$$

高斯积分

## 1.3 量子初步

### 1.3.1 单粒子状态的量子描述

定态的波函数可以分离出时间项

$$\psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})e^{-iEt/\hbar} \quad (1.3.1)$$

满足定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.3.2)$$

例 1.3.1. 一维无限深方势阱.

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \quad (1.3.3)$$

可以由驻波条件得到.

估算一下能级差, 对于经典系统, 取  $L \sim 10^{-2}m$ ,  $m \sim 10^{-27}kg$ , 可以计算得到  $\frac{h^2}{8mL^2} \sim 10^{-36}J \ll k_B T \sim 10^{-27}J$ . 可见能量间距是非常小的.

例 1.3.2. 三维容器中的自由粒子.

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (1.3.4)$$

例 1.3.3. 谐振子.

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.3.5)$$

例 1.3.4. 转子.

$$H = -\frac{\hbar}{2I} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1.3.6)$$

能级

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (1.3.7)$$

简并度

$$\omega_l = 2l + 1 \quad (1.3.8)$$

磁量子数:

$$L_z = \hbar m \quad (1.3.9)$$

## 1.4 量子系统的状态

微观态: 按照量子态的占据来区分.

宏观态： 依据能量来区分.

### 1.4.1 等几率假设

**Boltzmann** 等几率假设： 处于平衡态的孤立系统，各可能微观状态出现的几率相等.

## 第二章 系综理论

### 2.0.1 系统微观状态的描述

#### 经典

描述经典系统时, 使用广义坐标  $q$ , 广义动量  $p$ . 单粒子的相空间为  $\mu$  空间, 例子的状态可以用  $\mu$  空间的点来描述. 粒子自由度为  $\gamma$ , 有  $N$  个粒子, 总共  $f = \gamma N$  个自由度. 系统的相空间为  $\Gamma$  空间,  $\Gamma$  空间的维数为  $2N\gamma$ .

#### 量子

使用力学量完全集  $\{L, M, \dots\}$  的量子数  $\{l, m, \dots\}$  来描述, 每微观态在  $\Gamma$  空间占据  $h^f$  的体积.

## 2.1 微正则系综

内能  $U$ , 体积  $V$ , 粒子数  $N$  给定的系综称为微正则系综.

它的分布为

$$\rho = \frac{1}{\Omega} \quad (2.1.1)$$

对于量子系统,  $\Omega$  为能量的简并度. 对于经典系统,  $\Omega$  是和能量区间  $dE$  有关的. 但是实际上  $dE$  当作一个常数, 在取  $\ln$  的时候是无关紧要的.

## 2.2 正则系综

体积  $V$ , 粒子数  $N$  给定, 与一个温度为  $T$  的大热源达到热平衡的系综. 符号规定, 系统:  $A, E_s, T$ , 热源:  $A_r, E_r, T$ .

系统和热源一起构成了一个孤立系统. 能量是固定的, 忽略相互作用,

$$E^{(0)} = E_s + E_r. \quad (2.2.1)$$

系统在给定能量的微观态数为

$$\Omega^{(0)}(E_s) = \Omega_s(E_s)\Omega_r(E^{(0)} - E_s) \quad (2.2.2)$$

于是大热源近似可得

$$\rho \propto \Omega_r. \quad (2.2.3)$$

对于上式取对数, 做泰勒展开

$$\ln \Omega_r(E_r) = \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \simeq \ln \Omega_r + \beta(-E_s), \quad (2.2.4)$$

其中

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right|_{E=E^{(0)}} \quad (2.2.5)$$

于是我们得到了分布

$$\rho_s \propto \exp(-\beta E_s) \quad (2.2.6)$$

下面是一种有趣的估算 自由度为  $f$ ,

$$\begin{aligned} \rho_s &\propto \Omega_r(E_r) \propto E_r^f = (E^{(0)} - E_s)^f \\ &= E^{(0)f} \left(1 - \frac{E_s}{E^{(0)}}\right)^f = E^{(0)f} (1-x)^{\frac{f}{x} \frac{E_s}{E^{(0)}}} \\ &\propto e^{-\frac{f}{E^{(0)}} E_s} \sim e^{-\beta E_s} \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

最后一行用到了  $\lim_{n \rightarrow \infty} (1-x)^{\frac{1}{x}} = e$ , 由于能均分, 我们可以近似  $\beta = \frac{f}{E^{(0)}}$ .

## 2.3 熵和温度

熵的定义

$$S \equiv k \ln \Omega(E). \quad (2.3.1)$$