统计力学笔记

mny

2023 年 9 月 27 日

目录

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

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

泊松分布, 是二项分布 $N \gg 1, p \ll 1$ 时的情况.

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

高斯分布, 当 $N \gg 1$, p, q 相差不大时.

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

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

$$\psi(\vec{x},t)=\psi(\vec{x})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{1.3.1}$$

满足定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi=E\psi. \tag{1.3.2}$$

例 1.3.1. 一维无限深方势阱.

$$\varepsilon_n=\frac{h^2n^2}{8mL^2}. \tag{1.3.3}$$

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 $\frac{h^2}{8mL^2}\sim 10^{-36}J\ll k_BT\sim 10^{-27}J$. 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.

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

例 1.3.3. 谐振子.

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

例 1.3.4. 转子.

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

能级

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

简并度

$$\omega_l=2l+1 \tag{1.3.8}$$

磁量子数:

$$L_z=\hbar m \tag{1.3.9}$$

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 μ 空间, 例子的状态可以用 μ 空间的点来描述. 粒子自由度为 γ, 有 N 个粒子, 总共 $f = \gamma N$ 个自由度. 系统的相空间为 Γ 空间, Γ 空间的维数为 $2N\gamma$.

量子

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