# 统计力学笔记

mny

2023 年 10 月 9 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 $\mu$ 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 $\{L, M, \cdots\}$ 的量子数 $\{l, m, \cdots\}$ 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

$$\rho = \frac{1}{\Omega} \tag{2.1.1}$$

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 $\mathrm{d}E$ 有关的. 但是实际上 $\mathrm{d}E$ 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,

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

系统在给定能量的微观态数为

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

于是大热源近似可得

$$\rho \propto \Omega_r. \tag{2.2.3}$$

对于上式取对数, 做泰勒展开

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

其中

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

于是我们得到了分布

$$\rho_s \propto \exp(-\beta E_s) \tag{2.2.6}$$

**下面是一种有趣的估算**　自由度为 $f$,

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

最后一行用到了 $\lim\limits_{n\to\infty}(1-x)^{\frac{1}{x}} = \mathrm{e}$, 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

$$S \equiv k\ln\Omega(E). \tag{2.3.1}$$