

# Thermal and Statistical Physics

Wang Yapeng

2025 年 9 月 29 日



# 目录

<b>I Thermal Machenics</b>	<b>3</b>
1 热力学基本方程	5
<b>II Statistical Physics</b>	<b>7</b>
<b>2 经典统计</b>	<b>9</b>
2.1 粒子状态的描述 . . . . .	9
2.2 系统微观状态的描述 . . . . .	10
2.3 Boltzman Distribution . . . . .	11
2.4 Boltzman 统计 . . . . .	12
2.4.1 热力学量的统计表达 . . . . .	12
2.5 理想气体状态方程 . . . . .	12
2.5.1 麦克斯韦分布 . . . . .	13
2.5.2 能量均分定理 . . . . .	13
<b>3 量子统计</b>	<b>15</b>
3.1 粒子的量子描述 . . . . .	15
3.2 玻色分布和费米分布 . . . . .	15
3.3 玻色系统和费米系统中热力学量的表达式 . . . . .	16
3.3.1 玻色系统 . . . . .	16
3.3.2 费米系统 . . . . .	16
3.4 量子系统的去经典化 . . . . .	17
3.5 Bose-Einstein condensation . . . . .	18
3.6 Photon Gas . . . . .	19
3.7 Free electrons in Metal . . . . .	19
3.8 Quantum Hall Effect . . . . .	19
3.9 Fermi Energy and Degeneration Pressure . . . . .	19

<b>4 Ensemble Theory</b>	<b>21</b>
4.1 Phase Space . . . . .	21
4.2 Micro-canonical Distribution . . . . .	21
<b>Glossary</b>	<b>23</b>

## Part I

# Thermal Machenics



## Chapter 1

# 热力学基本方程





**Part II**

**Statistical Physics**



## Chapter 2

# 经典统计

### 2.1 粒子状态的描述

假设粒子的自由度为  $r$ , 经典力学告诉我们, 粒子的运动状态由  $r$  个广义坐标  $q$  以及对应的广义动量  $p$  确定, 粒子的能量是其广义坐标和广义动量的函数:

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (2.1)$$

$\mathbf{p}$  和  $\mathbf{q}$  张成一个  $2r$  维的线性空间, 称为  $\mu$  空间, 粒子任意时刻的状态为  $\mu$  空间中的一个点, 运动轨迹为  $\mu$  空间中的一条线。

在量子力学中, 粒子状态由 Hilbert 空间中的矢量描述, 实际应用中常用一组量子数描述。

下面介绍几个简单例子:

**自由粒子** 理想气体的分子和金属的自由电子可以视为自由粒子, 有三个自由度:

$$x, y, z, p_x = m\dot{x}, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z}. \quad (2.2)$$

其能量就是粒子的动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (2.3)$$

**一维谐振子** 一维谐振子只有一个自由度

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2. \quad (2.4)$$

其运动轨迹在  $\mu$  空间中为一个椭圆。

**转子** 转子只有两个自由度

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \quad (2.5)$$

在量子力学中转子的能量为

$$\varepsilon = \frac{M^2}{2I}, M^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.6)$$

$$M_z = m\hbar, m = -l, \dots, l. \quad (2.7)$$

## 2.2 系统微观状态的描述

近独立粒子系统是指系统中粒子的相互作用很弱，相互作用势能远小于粒子动能，可以忽略粒子间的相互作用，比如理想气体。

近独立粒子系统中系统的能量可以描述为单粒子能量的和：

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i. \quad (2.8)$$

在经典力学的视角下，全同粒子是可分辨的，这样的系统称为**玻尔兹曼系统 (Boltzman System)**，而在量子力学视角下，全同粒子是无法分辨的，按照组成粒子的不同分为玻色系统和费米系统。

**Theorem 2.1 (等概率原理)** 对于平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

对于一个系统中的  $N$  个粒子，能级  $\varepsilon_i$  简并度为  $\omega_i$ ，对应  $a_i$  个粒子，显然系统的总能量为

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l. \quad (2.9)$$

对于**玻尔兹曼系统**，系统的微观状态总数为

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}. \quad (2.10)$$

对于玻色系统

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}. \quad (2.11)$$

对于费米系统

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}. \quad (2.12)$$

当能级中的粒子数远小于该能级的简并度，即  $a_l \ll \omega_l$  时，后两者都可以近似为

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}, \quad \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}. \quad (2.13)$$

也就是说这两个系统的宏观特征与玻尔兹曼系统是一致的。

## 2.3 Boltzman Distribution

根据等概率原理，我们可以认为微观状态数最多的分布出现的概率是最大的，因此称为最概然分布。玻尔兹曼系统粒子的最概然分布就称为玻尔兹曼分布 (Boltzman Distribution)。

在接下来的讨论之前，我们先声明一个近似关系：

$$\ln m! = m(\ln m - 1), m \gg 1. \quad (2.14)$$

玻尔兹曼系统的微观态总数为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}. \quad (2.15)$$

取对数可以得到：

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l. \quad (2.16)$$

对  $a_l$  分别求导，可以得到微观态总数最多的条件：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (2.17)$$

即处于某一状态的粒子数目与能级简并度成正比，与能级能量的指数成反比。参数  $\alpha, \beta$  可以通过以下等式计算得到：

$$N = \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}. \quad (2.18)$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}. \quad (2.19)$$

## 2.4 Boltzman 统计

### 2.4.1 热力学量的统计表达

内能为粒子无规则运动总能量的统计平均:

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (2.20)$$

引入配分函数  $Z_1$ :

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}. \quad (2.21)$$

则有

$$N = e^{-\alpha} Z_1. \quad (2.22)$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1. \quad (2.23)$$

即为内能的统计表达式。

压强为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1. \quad (2.24)$$

熵定义为

$$S = k \ln \Omega \quad (2.25)$$

其中  $k = \frac{1}{\beta T} = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 为玻尔兹曼常数。

## 2.5 理想气体状态方程

理想气体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z. \\ &= V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

压强为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{NkT}{V}. \quad (2.27)$$

### 2.5.1 麦克斯韦分布

通过玻尔兹曼分布可以得到分子速率的分布

$$f(v) = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (2.28)$$

其中  $A = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$  为归一化常数。这个分布称为麦克斯韦分布。

可以得到粒子的平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

平均动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT.$$

### 2.5.2 能量均分定理

**Theorem 2.2 (能量均分定理)** 对于温度为  $T$  的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值 (每一个自由度的动能) 等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

利用能量均分定理，可以很方便地对系统能量进行求解。例如：

单原子分子的内能为

$$U = \frac{3}{2}NkT.$$

定容热容为

$$C_v = \frac{3}{2}kT.$$

定压热容为

$$C_p = C_v + kT = \frac{5}{2}kT.$$

双原子分子有 5 个自由度，分子的内能为

$$U = \frac{5}{2}NkT.$$

定容热容为

$$C_v = \frac{5}{2}kT.$$

定压热容为

$$C_p = C_v + Nk = \frac{7}{2}kT.$$





## Chapter 3

# 量子统计

### 3.1 粒子的量子描述

### 3.2 玻色分布和费米分布

对于玻色系统

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)}{a_l!(\omega - 1)!} \quad (3.1)$$

对应的最概然分布为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}. \quad (3.2)$$

称为玻色爱因斯坦分布。

对于费米系统

$$\prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \quad (3.3)$$

对应的最概然分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}. \quad (3.4)$$

称为费米狄拉克分布。

当  $a_l \ll \omega_l$  时，二者都等价于玻尔兹曼分布，即经典情形。

### 3.3 玻色系统和费米系统中热力学量的表达式

#### 3.3.1 玻色系统

对于玻色系统，引入巨配分函数：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l}. \quad (3.5)$$

取对数为：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}). \quad (3.6)$$

系统总粒子数为

$$N = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi. \quad (3.7)$$

系统内能为：

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (3.8)$$

压强为：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi. \quad (3.9)$$

由于

$$dS = \frac{1}{T} (dU - p dV - \mu d\bar{N}). \quad (3.10)$$

可以得到

$$\beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT}. \quad (3.11)$$

积分可以得到：

$$S = k \ln \Omega \quad (3.12)$$

即玻尔兹曼关系。

#### 3.3.2 费米系统

费米系统的巨配分函数为：

$$\Xi = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l}. \quad (3.13)$$

其余与玻色系统类似。

### 3.4 量子系统的去经典化

在体积  $V$  内, 能量范围  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  内, 分子可能为微观状态数目为:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3 \varepsilon} (2m\varepsilon)^{3/2} d\varepsilon. \quad (3.14)$$

其中  $g$  为可能存在自旋而引入的简并度。

系统的总粒子数和内能可以表示为:

$$N = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \quad (3.15)$$

$$U = \int \varepsilon d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \quad (3.16)$$

换元  $x \equiv \beta\varepsilon$ , 则有

$$N = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2mkT)^{3/2} \int \frac{x^{1/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx \quad (3.17)$$

$$U = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2mkT)^{3/2} kT \int \frac{x^{3/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx. \quad (3.18)$$

这里为了方便, 我们将费米系统放在  $\pm/\mp$  符号的上方, 玻色系统在下方。

在  $e^\alpha$  比较大的情形, 有以下近似:

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x}). \quad (3.19)$$

只保留其中第一项就是经典近似, 这里在弱简并的情形下, 我们保留其中前两项。

代入积分可以得到

$$N = g \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V e^{-\alpha} \left( 1 \mp \frac{1}{2\sqrt{2}e\alpha} \right) \quad (3.20)$$

$$U = \frac{3}{2} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V kT e^{-\alpha} \left( 1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}e\alpha} \right) \quad (3.21)$$

二者相除, 只保留一阶小量, 可以得到

$$U = \frac{3}{2} N kT \left( 1 \pm \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}} \right). \quad (3.22)$$

同样仅保留一阶小量

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^2 \frac{1}{g} \rightarrow \frac{1}{g} N \lambda^3. \quad (3.23)$$

那么

$$U = \frac{3}{2}NkT \left( 1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n\lambda^3 \right). \quad (3.24)$$

显然，当简并度较大时，该式可以近似为经典情形。

### 3.5 Bose-Einstein condensation

考虑一个自旋为 0 的全同玻色子系统，其化学能为：

$$\mu = -\frac{\alpha}{kT}. \quad (3.25)$$

根据玻色分布处于能级  $\varepsilon_l$  的粒子数为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (3.26)$$

粒子数不可能为负，这要求体系的最低能级  $\varepsilon_0 > \mu$ 。

化学势会随着临界温度的升高而降低，达到临界温度  $T_c$  时，化学势达到条件  $\mu \rightarrow 0$ ，此时：

$$2\pi \left( \frac{2mkT_c}{4\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = n, \quad x = \frac{\varepsilon}{kT_c}. \quad (3.27)$$

积分可以得到临界温度为：

$$T_c = \frac{1}{2.612^{3/2}} \frac{2\pi\hbar^2}{mk} n^{2/3}. \quad (3.28)$$

当温度小于临界温度时，粒子会大量聚集在基态，这种现象称为玻色爱因斯坦凝聚。

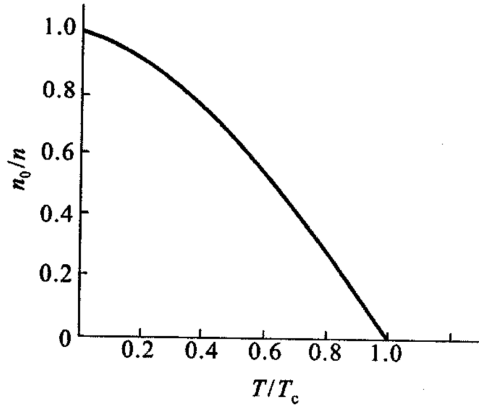


图 3.1: 玻色爱因斯坦凝聚现象。当温度小于临界温度时，玻色子会大量聚集于基态。[?]

### **3.6 Photon Gas**

### **3.7 Free electrons in Metal**

### **3.8 Quantum Hall Effect**

### **3.9 Fermi Energy and Degeneration Pressure**



## Chapter 4

# Ensemble Theory

最概然分布方法只适用于粒子间相互作用很弱的情形，如果需要研究的问题不能忽略粒子间的相互作用，就要使用更普遍的理论-系综 (ensemble) 理论。

### 4.1 Phase Space

经典理论中粒子的粒子状态由  $2r$  个物理量描述，可以视为  $2r$  维相空间中的一个点，理论力学中的哈密顿正则方程为：

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (4.1)$$

**Theorem 4.1 (刘维尔定理)** 如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，那么其邻域的代表点密度为不随时间变化的常数。

刘维尔定理也可以表示为如下形式：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \quad (4.2)$$

### 4.2 Micro-canonical Distribution

系统的整体状态可以视为微观粒子状态对相空间微元  $d\Omega$  的积分：

$$\int \rho(q, p, t) d\Omega = 1. \quad (4.3)$$

对于宏观物理量  $\bar{B}(t)$  和对应的微观量  $B(q, p)$ , 有:

$$\bar{B}(t) = \int B(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega. \quad (4.4)$$

假设有大量完全相同的系统, 处于相同的宏观条件下, 我们把这些大量系统的集合称为系综. 对应的  $\bar{B}(t)$  称为物理量  $B$  的系综平均。

在给定的宏观条件下, 系统可能的微观状态非常多,





