

Statistical Physics

Wang Yapeng

2025 年 9 月 27 日

目录

1 经典统计	3
1.1 粒子状态的描述	3
1.2 系统微观状态的描述	4
1.3 Boltzman Distribution	5
1.4 Boltzman 统计	6
1.4.1 热力学量的统计表达	6
1.5 理想气体状态方程	6
1.5.1 麦克斯韦分布	7
1.5.2 能量均分定理	7
2 量子统计	9
2.1 粒子的量子描述	9
2.2 玻色分布和费米分布	9
2.3 玻色系统和费米系统中热力学量的表达式	10
2.3.1 玻色系统	10
2.3.2 费米系统	10
2.4 量子系统的去经典化	11
2.5 Bose-Einstein condensation	12
2.6 Photon Gas	13
2.7 Free electrons in Metal	13
2.8 Quantum Hall Effect	13
3 Ensemble Theory	15
3.1 Phase Space	15
3.2 Micro-canonical Distribution	15
Glossary	17

Chapter 1

经典统计

1.1 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:

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1.1)$$

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

$$x, y, z, p_x = m\dot{x}, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z}. \quad (1.2)$$

其能量就是粒子的动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (1.3)$$

一维谐振子 一维谐振子只有一个自由度

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2. \quad (1.4)$$

其运动轨迹在 μ 空间中为一个椭圆。

转子 转子只有两个自由度

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \quad (1.5)$$

在量子力学中转子的能量为

$$\varepsilon = \frac{M^2}{2I}, M^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.6)$$

$$M_z = m\hbar, m = -l, \dots, l. \quad (1.7)$$

1.2 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：

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i. \quad (1.8)$$

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 1.1 (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 ε_i 简并度为 ω_i ，对应 a_i 个粒子，显然系统的总能量为

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l. \quad (1.9)$$

对于**玻尔兹曼系统**，系统的微观状态总数为

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}. \quad (1.10)$$

对于玻色系统

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}. \quad (1.11)$$

对于费米系统

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}. \quad (1.12)$$

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

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}, \quad \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}. \quad (1.13)$$

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。

1.3 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：

$$\ln m! = m(\ln m - 1), m \gg 1. \quad (1.14)$$

玻尔兹曼系统的微观态总数为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}. \quad (1.15)$$

取对数可以得到：

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l. \quad (1.16)$$

对 a_l 分别求导，可以得到微观态总数最多的条件：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (1.17)$$

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 α, β 可以通过以下等式计算得到：

$$N = \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}. \quad (1.18)$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}. \quad (1.19)$$

1.4 Boltzman 统计

1.4.1 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:

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (1.20)$$

引入配分函数 Z_1 :

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}. \quad (1.21)$$

则有

$$N = e^{-\alpha} Z_1. \quad (1.22)$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1. \quad (1.23)$$

即为内能的统计表达式。

压强为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1. \quad (1.24)$$

熵定义为

$$S = k \ln \Omega \quad (1.25)$$

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。

1.5 理想气体状态方程

理想气体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z. \\ &= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

压强为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{NkT}{V}. \quad (1.27)$$

1.5.1 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

$$f(v) = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.28)$$

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

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

1.5.2 能量均分定理

Theorem 1.2 (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

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

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 2

量子统计

2.1 粒子的量子描述

2.2 玻色分布和费米分布

对于玻色系统

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)}{a_l!(\omega_l - 1)!} \quad (2.1)$$

对应的最概然分布为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}. \quad (2.2)$$

称为玻色爱因斯坦分布。

对于费米系统

$$\prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \quad (2.3)$$

对应的最概然分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}. \quad (2.4)$$

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。

2.3 玻色系统和费米系统中热力学量的表达式

2.3.1 玻色系统

对于玻色系统，引入巨配分函数：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l}. \quad (2.5)$$

取对数为：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}). \quad (2.6)$$

系统总粒子数为

$$N = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi. \quad (2.7)$$

系统内能为：

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (2.8)$$

压强为：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi. \quad (2.9)$$

由于

$$dS = \frac{1}{T} (dU - p dV - \mu d\bar{N}). \quad (2.10)$$

可以得到

$$\beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT}. \quad (2.11)$$

积分可以得到：

$$S = k \ln \Omega \quad (2.12)$$

即玻尔兹曼关系。

2.3.2 费米系统

费米系统的巨配分函数为：

$$\Xi = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l}. \quad (2.13)$$

其余与玻色系统类似。

2.4 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:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3 \varepsilon} (2m\varepsilon)^{3/2} d\varepsilon. \quad (2.14)$$

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:

$$N = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \quad (2.15)$$

$$U = \int \varepsilon d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \quad (2.16)$$

换元 $x \equiv \beta\varepsilon$, 则有

$$N = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2mkT)^{3/2} \int \frac{x^{1/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx \quad (2.17)$$

$$U = g \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2mkT)^{3/2} kT \int \frac{x^{3/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx. \quad (2.18)$$

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^α 比较大的情形, 有以下近似:

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x}). \quad (2.19)$$

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

$$N = g \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2\sqrt{2}e\alpha} \right) \quad (2.20)$$

$$U = \frac{3}{2} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V kT e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}e\alpha} \right) \quad (2.21)$$

二者相除, 只保留一阶小量, 可以得到

$$U = \frac{3}{2} N kT \left(1 \pm \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}} \right). \quad (2.22)$$

同样仅保留一阶小量

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^2 \frac{1}{g} \rightarrow \frac{1}{g} N \lambda^3. \quad (2.23)$$

那么

$$U = \frac{3}{2}NkT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g}n\lambda^3 \right). \quad (2.24)$$

显然，当简并度较大时，该式可以近似为经典情形。

2.5 Bose-Einstein condensation

考虑一个自旋为 0 的全同玻色子系统，其化学能为：

$$\mu = -\frac{\alpha}{kT}. \quad (2.25)$$

根据玻色分布处于能级 ε_l 的粒子数为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (2.26)$$

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：

$$2\pi \left(\frac{2mkT_c}{4\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = n, \quad x = \frac{\varepsilon}{kT_c}. \quad (2.27)$$

积分可以得到临界温度为：

$$T_c = \frac{1}{2.612^{3/2}} \frac{2\pi\hbar^2}{mk} n^{2/3}. \quad (2.28)$$

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。

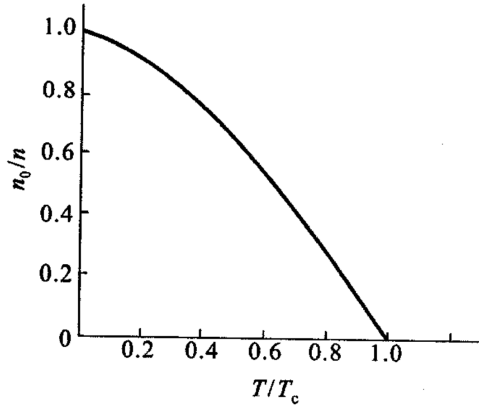


图 2.1: 玻色爱因斯坦凝聚现象。当温度小于临界温度时，玻色子会大量聚集于基态。[1]

2.6 Photon Gas

2.7 Free electrons in Metal

2.8 Quantum Hall Effect

Chapter 3

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。

3.1 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：

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.1)$$

Theorem 3.1 (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：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \quad (3.2)$$

3.2 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：

$$\int \rho(q, p, t) d\Omega = 1. \quad (3.3)$$

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

$$\bar{B}(t) = \int B(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega. \quad (3.4)$$

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,

术语表

玻尔兹曼分布 .. [5](#)

玻尔兹曼系统 .. [4](#), [5](#)

参考文献

- [1] 汪志诚. 热力学·统计物理. 高等教育出版社, 2003.