统计物理Note1

Part0 统计物理学概述

定义：从系统内部粒子的**微观运动性质及结构数据**出发，以粒子普遍遵循的力学定律为基础，用**统计**的方法直接推求大量粒子运动的**统计平均结果**，以得出平衡系统各种宏观性质具体数值。

特点：a. 对大量随机事件起作用；b. 系统处在哪一个微观状态是偶然的，但其概率一定；c. 涨落；d. 统计规律性对时间反演不对称

Part1 分布概述

List： μ空间、相轨道、量子态；等概率原理；三种分布

经典描述：粒子遵循经典力学的运动规律

量子描述：粒子遵循量子力学的运动规律

原则上粒子遵循量子力学规律，极端条件下可近似为经典力学规律

a.经典描述

自由度：能够完全确定质点空间位置的独立坐标数目r

μ空间： 由r个广义坐标和r个广义动量确定的$2r$维空间；其中任何一点代表力学体系中一个粒子的一个运动状态，称为代表点

b.量子描述

相关概念：

量子态：量子力学中微观粒子的运动状态，由一组量子数来表征。量子数的数目等于粒子自由度。

量子力学中微观粒子能量不连续，称为能级；同一个能级的量子态不止一个，称为简并。

一个能级的量子态数称为简并度；一个能级只有一个量子态称为非简并。

由于微观粒子遵循不确定关系，量子态不能用μ空间中的一点来描述，需要引入相格的概念。

相格：$\Delta q_i \Delta p_i \approx h$，同一相格内不同相点代表状态近似认作相同

现将三维自由粒子从$V=L^3$的（x,y,z）空间拓展到球空间（ρ,θ,ϕ），引出态密度的概念

态密度：单位能量间隔内可能状态数，$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=\frac{2\pi\mathrm{V}}{\mathrm{h}^3}(2\mathrm{m})^{3/2}\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon$

Note: 可能要记住自由粒子、一维谐振子、二维转子的经典、量子描述中动量、能量表达式

c.三种分布

全同粒子：具有完全相同的属性的同类粒子；近独立：粒子间相互作用很弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，可以忽略粒子间相互作用

经典描述中全同粒子可以分辨；量子力学中全同粒子不可分辨（定域系统中可以分辨）

全同性原理：在量子描述中，多粒子系统中将任何两个全同粒子对换，不改变系统的微观状态。

玻色子：自旋量子数整数 *光子、τ子*

费米子：自旋量子数半整数，遵循泡利不相容原理 *电子*

量子粒子系统由此分为三类：定域系统、玻色系统、费米系统

定域系统（玻尔兹曼系统）

全同近独立的粒子组成，粒子可分辨，处在同一个个体量子态上的粒子数不受限制。

玻色系统

全同近独立的玻色粒子组成，粒子不可分辨，处在同一个个体量子态上的粒子数不受限制。

费米系统

全同近独立的费米粒子组成，粒子不可分辨，受泡利不相容原理的约束，即处在同一个个体量子态上的粒子数最多只能为1个。

确定系统状态数：对定域系统，需确定每个粒子的量子态；对于后两者，只需确定每种量子态上的粒子数

等概率原理：对于处在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。

三种分布：

$$\begin{aligned}\Omega_{M.B} &= \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l w_l^{a_l} \\ \Omega_{B.E} &= \prod_l \frac{(w_l+a_l-1)!}{a_l!(w_l-1)!} \\ \Omega_{F.D} &= \prod_l \frac{w_l!}{a_l!(w_l-a_l)!}\end{aligned} \tag{1}$$

当落在每个能级的粒子数a_l远小于该能级的简并度w_l时，几乎不可能出现简并，则有：

$$\Omega_{B.E} = \Omega_{F.D} = \frac{\Omega_{M.B}}{N!} \tag{2}$$

此时$\frac{a_l}{w_l} \ll 1$，物理上高温低密。

上面提到极端条件下，量子描述可以近似考虑为经典描述，极限条件为非简并+$\frac{\Delta\epsilon_n}{kT} \ll 1$

d.最概然分布

上述分布给出在$\sum_l a_l = N, \sum_l a_l\epsilon_l = E$的限制下的微观状态数

即在ϵ_l中分配a_l个粒子，让其在w_l的简并度中分布，会出现Ω种状态

现试用过等概率原理确定，如何分配a_l使得微观状态数最多（Ω最大）

(1) 对玻尔兹曼系统，$a_l = w_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}$

(2) 对玻色系统，$a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}-1}$

(3) 对费米系统，$a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}+1}$

引入概念：f_s表示在能级ϵ_s上平均粒子数$f_s = a_l/w_l$ （即把a_l平均分配在w_l上从而忽略简并状态的作用）

三者相等的条件$e^\alpha \gg 1$与$\frac{a_l}{w_l} \gg 1$等价

后续可知$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \beta = \frac{1}{kT}$

e.经典统计描述

近似条件：能级间级距远小于kT，且系统（近似）非简并

即使这样，也不能直接用μ空间坐标描述，需使用相格的概念

体积元：$\Delta\omega_1, \Delta\omega_2, \cdots, \Delta\omega_l, \cdots$

能　量：$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$

简并度：$\frac{\Delta\omega_1}{h_0^r}, \frac{\Delta\omega_2}{h_0^r}, \cdots, \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}, \cdots$

粒子数：$a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$

在体积元$\Delta\omega_l$ 中的粒子具有能级ϵ_l的能量，将体积元进一步划分为相格，每一个相格对应一个简并度，即一种量子态；设每个能级ϵ_l分配a_l个粒子。

将玻尔兹曼系统中w_l改写为$\Delta\omega_l/h_o^r$即可

Part2 玻尔兹曼统计

玻尔兹曼统计起点：

$$\begin{gathered} a_l = w_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l} \\ while \quad \sum_l a_l = N \quad \sum_l a_l\epsilon_l = E \end{gathered} \tag{3}$$

配分函数：$Z_1 = \sum_l w_l e^{-\beta\epsilon_l}$

写出系统能级能量ϵ_l，根据定义求出配分函数Z_1后，套用以下公式求出宏观热力学量：

$N = e^{-\alpha} Z_1$

$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$

$Y = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1$

玻尔兹曼关系：$S = k\ln\Omega, \quad \beta = 1/kT$

这里的Ω是指带入上式确定的a_l后最大的微观状态数

求Z的方法 见note2

应用例：

将理想气体近似看作经典系统的条件：

非简并：$e^\alpha \gg 1$ 即 $n^3\lambda \ll 1$。稀薄、高温、大质量分子

以下理论均在经典统计近似下得出：

Maxwell速度分布律： 单位体积内速率在v~v+dv范围内的粒子数：f(v)dv

能量均分定理：经典系统，粒子能量中每一个（独立的）平方项平均值为$\frac{1}{2}kT$

由于仅适用于经典系统，其不能解释：两个原子间相对运动为什么忽略、低温固体现象、自由电子热容量为什么忽略、紫外灾难

上述应用例都是玻尔兹曼统计在经典统计下的近似，下面考虑纯量子统计：

理想气体考虑平动、振动、转动时的基本方法：

$\epsilon = \epsilon^t + \epsilon^v + \epsilon^r \quad Z_1 = Z_1^t Z_1^v Z_1^r$

分别求配分函数Z_1

考虑转动的时候要考虑正氢（自旋平行，l为奇数）、仲氢（自旋相反，l为偶数）

不考虑电子的作用：一般温度下热运动难以使电子跃迁到激发态

顺磁固体：

$S = kln2^k$

2：每个离子磁矩可以有上下两个方向

固体热容Einstein理论：

固体中原子的热运动可以看成3N个独立振子的振动

低温下$kT \ll hw$，振子无法跃迁，冻结

缺点：假设简正频率相同

课本上在此定义了很多特征温度，其基本思路都是临界时$k\theta = \Delta\epsilon$ 代入 $\frac{\Delta\epsilon}{kT}$，温度远高于特征温度时，能量近连续，经典统计适用

负温度状态：

U增大，S减小的状态

这是由于存在能量上限，能量高到一定程度时微观状态数减少

Part3 玻色与费米统计

粒子简并时考虑这两种分布统计，即$e^\alpha \gg 1 \quad a_l/w_l \gg 1 \quad n^3\lambda \ll 1$ 不满足时

玻色统计起点：

$$
\begin{aligned}
a_l &= \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}-1} \\
while \quad \sum_l a_l = N &\quad \sum_l a_l\epsilon_l = E
\end{aligned} \tag{4}
$$

引入巨配分函数$\Xi = \prod_l [1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}]^{-w_l}$，一般记$\ln\Xi = -\sum_l w_l \ln(1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})$

费米统计起点：

$$
\begin{aligned}
a_l &= \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}+1} \\
while \quad \sum_l a_l = N &\quad \sum_l a_l\epsilon_l = E
\end{aligned} \tag{5}
$$

引入巨配分函数$\Xi = \prod_l [1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}]^{-w_l}$，一般记$\ln\Xi = -\sum_l w_l \ln(1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})$

写出系统能级能量ϵ_l，根据定义求出配分函数$\ln\Xi$后，套用以下公式求出宏观热力学量：

$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi$

$\overline{U} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi$

$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi$

应用例：

弱简并气体：指简并气体，可以做经典描述近似，但在后续计算中可以将$e^{-\alpha}$做小量近似

结论：费米子粒子间排斥，附加正能量；玻色子粒子间吸引，附加负能量

爱因斯坦玻色凝聚：

N个全同近独立玻色子系统，存在一个最低能级，化学势必须低于此最低能级。

记最低能级为0，$\mu < 0$

μ 随T减小而增大，绝对值减小，直到降至一个临界温度T_c时到达0

在$T < T_c$后粒子在最低能级上凝聚，称为爱因斯坦玻色凝聚

凝聚分子数密度：$n_0(T) = n[1 - (\frac{T}{T_c})^{3/2}]$，T=0时全部凝聚

此处的凝聚体无能量、动量，对压强无贡献，S=0

实验实现：降温、增大数密度

二维自由粒子不会出现玻色凝聚，但在磁光陷阱中会发生

玻色统计+光子气体=普朗克辐射公式

金属自由电子：

探究低温下为什么电子对固体热容无贡献

T趋于0时，由于泡利不相容原理，电子从0开始填充，直到$\mu(0)$

在$\mu(0)$处定义费米能、费米动量、速率、温度

T>0时与上述差别不大，只有小部分电子对热容有影响

Part4 系综理论

为什么考虑系综理论：粒子间存在强相互作用，μ空间失效，采用Γ空间，把一个系统当做一个整体考虑

系统自由度：N个全同粒子自由度为r，则系统自由度f=Nr

Γ空间：以f个广义坐标，f个广义动量构成的2f维空间。其中的代表点表示系统运动状态。

刘维尔定理：随着一个代表点在相空间中运动，其领域的代表点密度不变

相空间中体积具有能量的量纲，考虑能量涨落，代表点在一个具有厚度的壳体上分布。

a.微正则系综

孤立系统的集合（N，V，E）确定

核心假设：(孤立系统）在上述球壳中系统出现的概率相等

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

两个子系统A1、A2，仅发生热接触

总结： 微正则分布求热力学函数的一般程序

(1) 求出(N,E,V)一定时系统的微观状态数Ω(N,E,V)

(2) 写出系统的熵： S(N,E,V)=k lnΩ(N,E,V)
并由S=S(N,E,V)解出： E=E(S,V,N)

(3) 利用 $dE = TdS - pdV$ 可以求出

考虑到内能E是以S、V为自然变量的特性函数。

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$$

于是得：$T = T(S,V,N) \quad \Rightarrow S = S(T,V,N)$

$$p = p(S,V,N) = p[S(T,V,N),V,N] = p(T,V,N)$$

$$E = E(S,V,N) = E[S(T,V,N),V,N] = E(T,V,N)$$

但第一步极其复杂，猜测如果考到会直接给出Ω

b.正则系综

封闭系统的集合（N，V，T）确定

考虑为大热源+封闭系统的孤立系

具有E_s能量的系统出现概率：

$\rho_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$

$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$

同一个能量E_l存在不同的微观状态数Ω_l

$\rho_l = \frac{\Omega_l e^{-\beta E_l}}{Z}$

$Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_s}$

结论与玻尔兹曼系统结论高度一致。只是$\epsilon_l \to E_l$，E表示系统的能量而非粒子的能量.

c.巨正则系统

开放体系的集合（μ，T，V）确定

考虑为粒子源+开放系统的孤立系

N个粒子，能量为E_s的系统的出现概率：

$\rho_{N,s} = \frac{e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\Xi}$

$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$

结论与玻色费米统计高度一致。

把小写希腊字母改写为大些字母就是系综公式

应用例： 见note2