第一章 统计物理的基本概念

（The Fundamental Concepts of Statistical Physics）

§1.1统计物理简介

（Simple Introduction of Statistical Physics）

历史：源于气体分子运动论（Kinetic Theory of Gases）

1738年：第一个气体分子运动论模型由瑞士物理学家柏努利（Daniel Bernoulli）提出。

奥地利物理学家玻尔兹曼（Ludwig Bottzmann，1844~1906）、美国科学家吉布斯（J. Willard Gibbs，1839~1903）等人做了统计物理奠基性的工作，发展了统计系综理论，从而真正开创了统计物理的系统理论。

爱因斯坦（Einstein（1879~1955））, 普朗克（Planck（1858~1947））等发扬光大。在20世纪（约1910年后）才被科学界广泛接受。对这一事实确立起决定作用的是爱因斯坦的布朗运动的理论解释（1905年）和Jean Perrin（皮兰）的实验验证。

统计物理起源于气体分子运动论，分子运动论的主要思想有三点：

（1）物质由大量原子、分子组成。
（2）原子、分子处于不断热运动中。
（3）原子、分子间有相互作用。

相互作用→有序
热运动→无序　　这是一对矛盾。

热力学方法与统计物理方法的优缺点：
热力学方法的优缺点：
热力学以大量实验总结出来的几条定律为基础，应用严密的逻辑推理和严格的数学运算来研究宏观物体的热学性质以及和热现象有关的一切规律。
所以热力学的结果较普遍、可靠，但不能求特殊性质。

统计物理方法的优缺点:

统计物理从物质的微观结构出发，考虑微观粒子的热运动，通过求统计平均来研究宏观物体的热学性质以及和热现象有关的一切规律。

所以统计物理方法可求特殊性质，但其可靠性依赖于结构的假设，计算较麻烦。

此二者体现了归纳与演译的不同应用，可互相补充。

在统计物理方法中反映了三个问题:

（1）微观结构?

（2）微观粒子运动态的描述?

（3）统计平均?

这些是我们今后要特别关注的内容。

§1.2 系统微观运动状态的经典描述

（Classical Description for Microscopic Motion State of System）

一、物质的微观结构

这是20世纪三大基本理论问题之一，可以从不同层次进行讨论，从统计物理讨论物质的客观性质，主要在分子、原子层次。

对于具体的宏观物体或研究对象，如何理解与处理微观结构本身就比较麻烦，比如从量度上看多小的粒子才算是微观粒子？ 比如：10^{-6} m、10^{-7} m、1Å 没有一个比较容易操作的判据。

在粒子从宏观到微观的过渡中，如果能够忽略量子效应，h，则可称作宏观，如果不能忽略则认为是微观。

二、微观态的经典描述，相空间（也称 μ 空间）

相空间：以描述粒子运动状态的广义坐标和广义动量为轴构成的一个2r维的正交坐标空间。

在经典力学中，一个粒子的运动状态是用该粒子的广义坐标（$q_1, q_2, \cdots, q_r$），以及相应的广义动量（$P_1, P_2, \cdots, P_r$）来描述。

即：质点态（位置、动量（速度））

经典粒子在任意时刻的运动状态可用相空间的一个点来表示（因而相空间有时也称为态空间），称为粒子运动状态代表点，随着时间的推移，粒子运动状态的改变体现为相空间中的粒子运动状态的代表点的移动。

代表点的移动则在相空间中描出一条粒子运动状态的相轨道。

例：一维运动 自由度 $r=1$ ，在相空间中为2维。

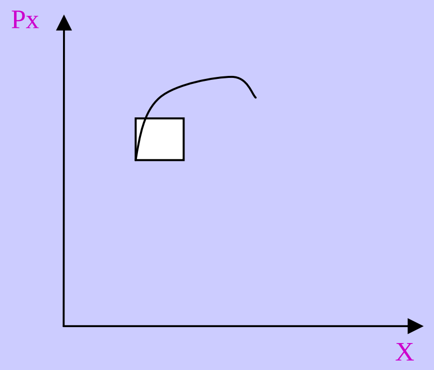
（注：自由度指描述粒子位置的独立坐标数。三维空间 r＝ 3；在二维空间 r=2， 线性谐振子 r=1，双原子分子（转子）两个质点，有6个位置坐标，有一个约束，r=5, x,y,z, θ,φ ）

对一个实际的微观粒子，它所占据的相空间不可能简化为数学上的点。因而，相空间的

点：$\Delta X \cdot \Delta P$ ，$\Delta X, \Delta P \to 0$

线：态的变化

区："体积"，$\tau = \Delta X \cdot \Delta P$



相空间说明：

（1）相空间必定是偶数维的，因为是以广义坐标（$q_1,q_2,\cdots,q_r$）和广义动量（$P_1,P_2,\cdots,P_r$）为轴。

（2）是正交空间：$\Delta\tau=\Delta q_1\Delta q_2\cdots\Delta q_r\Delta P_1\Delta P_2\cdots\Delta P_r$

（3）半经典考虑：考虑测不准关系：$\Delta X\cdot\Delta P\approx h$，则一个态的相体积为 h^r 。（这是半经典考虑后一个态所所必须占据的最小相体积）

注：根据量子力量理论可以证明：$\Delta X\cdot\Delta P_x\geq\frac{\hbar}{2}\approx h$ （两力学量不对易时）因为是一个很小的量，考虑到统计中重点考虑的是归一化的几率分布，因而可将它近似为 h ，参考**P221**，式**6.2.2**

三、状态数

相空间的相体积～相点的集合（即态的集合）

在一定体积的相空间 $\Delta\tau$ 中可以有多少个态？

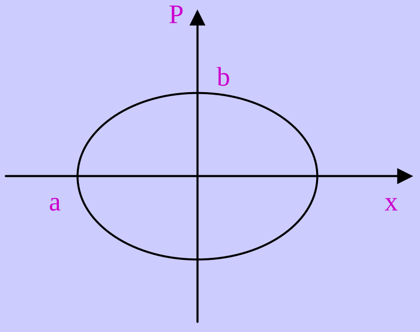
在考虑半经典近似的情况下：**1**个态的相体积为 h^r ，

则可能的状态数为：$\dfrac{\Delta\tau}{h^r}$

在统计物理中状态数是一个非常重要的量。

四、求状态数举例

（**1**）求线性谐振子能量的状态数。

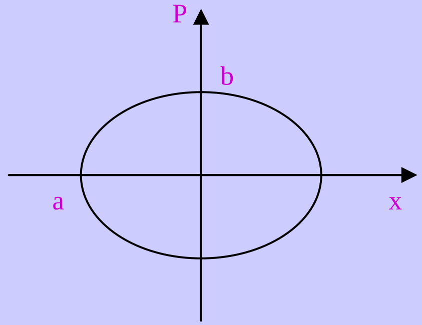


先求：$\tau = \iint dxdp$

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{mw^2}{2}x^2 \le \varepsilon$$（决定积分区域的限制条件）

思路：如果能够求出满足条件的 $\Delta\tau$ ，则根据 $\dfrac{\Delta\tau}{h^r}$ 即可求出状态数。

$$\frac{P^2}{(\sqrt{2m\varepsilon})^2} + \frac{x^2}{(\sqrt{\dfrac{2\varepsilon}{mw^2}})^2} \le 1$$



这是以 $a \sim \sqrt{\dfrac{2\varepsilon}{mw^2}}, b \sim \sqrt{2m\varepsilon}$ 为半轴的椭圆。

据椭圆面积公式有 $\tau = \pi\sqrt{2m\varepsilon}\cdot\sqrt{\dfrac{2\varepsilon}{mw^2}} = \pi\dfrac{2\varepsilon}{w}$

因而，状态数= $\dfrac{\tau}{h} = \dfrac{2\pi\varepsilon}{hw} = \dfrac{\varepsilon}{\hbar w} = \dfrac{\varepsilon}{hv}$

(2)求局限于边长为L的容器内的单原子分子，其能量 $H \le \varepsilon$ 的状态数（不考虑相互作用）。

$$H = \frac{1}{2m}(P_x^{\ 2} + P_y^{\ 2} + P_z^{\ 2}) \le \varepsilon \quad \to \quad P_x^{\ 2} + P_y^{\ 2} + P_z^{\ 2} \le (\sqrt{2m\varepsilon})^2$$

此是以 $\sqrt{2m\varepsilon}$ 为半径的球体积，与x,y,z无关，则x,y,z可积出。则

$$\tau = \int \cdots \int dxdydzdP_x dP_y dP_z = V\frac{4}{3}\pi(\sqrt{2m\varepsilon})^3$$

状态数= $\dfrac{\tau}{h^3} = \dfrac{4\pi V}{3h^3}(\sqrt{2m\varepsilon})^3$

五、求态密度 $D(\varepsilon)$

态密度指 $\varepsilon \to \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的状态数

状态数： $\Sigma(H \le \varepsilon) = \dfrac{4\pi V}{3h^3}(2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}$ 单原子分子，不考虑相互作用

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{d\Sigma}{d\varepsilon}d\varepsilon = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\frac{3}{2}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$$

态密度： $D(\varepsilon) = \dfrac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$

求 $D(\varepsilon)d\varepsilon$ 的另一种解法：（因为 $\varepsilon \sim P$ 有关）

$$\varepsilon = \frac{P^2}{2m} \quad d\varepsilon = \frac{1}{2m}2PdP \quad \Rightarrow \quad dP = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon$$

$$\tau = \int dxdydz \int dP_x dP_y dP_z$$

$$\Delta\tau = V \cdot 4\pi P^2 dP = V \cdot 4\pi(2m\varepsilon)\frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon = V \cdot 4\pi\sqrt{2m\varepsilon}\, md\varepsilon$$

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$$

此即**6.1**题

§1.3 统计规律与几率

（Statistical Law and Probability）

一、力学规律

知道系统的初态（q_0, P_0）就可通过求解正则方程知道系统在任一时刻的状态。

知道历史→预见未来，如天体运动：地球绕太阳运转。

力的作用主次分明，规律确定。

统计规律描述粒子运动和力学相同，那么可否归结为求力学问题?

二、统计规律

统计讨论的是宏观系统的特征，一般来说该系统是个大量数的系统。比如 10^{23} 个粒子，据力学规律则有 $10^{23}\times 2$ 个正则方程（$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial P_i},\dot{P}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i},i=1,\cdots r$），一般来说 $\sum F_i$ 很难规律的写下，**1000**个分子的动力学行为就显得“毫无规则”。

但在一定的宏观条件下，由大量粒子组成的系统，某一时刻系统处于某一状态（或范围）的几率是确定的。

总的说是:

力学→确定性

统计：→有规律，但只确定几率。

统计规律的特点:

（1）只确定几率。如买彩票

（2）“大量数”是统计规律存在的前提。

（3）规律在求统计平均中体现。

三、几率

1.事件和几率

相同条件下做N次相同的实验，出现A事件的次数为M次，

$\frac{M}{N}$ 为频率，当 $N \to \infty \quad \frac{M}{N} \to P = \lim_{N\to\infty} \frac{M}{N}$ ，称为A出现的几率。

如抛硬币： $P \to \frac{1}{2}$

2.几率的属性

（1） $0 \le P \le 1$

（2） 互排事件几率相加； $P_{A+B} = P_A + P_B$

如：骰子、硬币，要归一化。

互排（互斥）事件：如果两个随机事件在一次观测中不可能同时发生，这两事件称为互排事件。

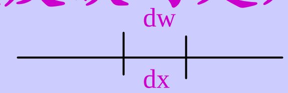
互排事件的加法定理：两互排事件中任意一个出现的概率等于两事件的概率之和。

（3）独立事件几率相乘；$P_{AB} = P_A \cdot P_B$

独立是指同时（或相继）出现的几率。
如：同时投掷两颗骰子
独立事件：如果两个随机事件彼此没有任何关联，一事件发生与否与另一事件发生与否毫不相关，这两事件称为独立事件。
独立事件的乘法定理：两个独立事件同时发生的概率等于两事件各自发生的概率的乘积。

3.几率密度，分布函数和统计平均

几率密度，分布函数反映的是几率从分立→连续的变化过程。

从 $\frac{M}{N}$ 分立次数 → 

dw表示某事件发生在某范围的次数，则 $\rho(x)=\frac{dw}{dx}$ 则称为几率密度，表示某事件在范围内出现的几率。

同理，$\rho(x,y,z)=\frac{dw}{dV}$ 表示某事件在单位体积内出现的几率。

在相空间则有：

$$\rho(q,p)=\frac{dw}{d\tau},\quad dw=\rho\, d\tau$$

归一化条件要求：**1=** $\int dw=\int \rho(q,p)\,d\tau$

统计平均则指：分立情况：$\bar{x}=\frac{N_1x_1+N_2x_2+\cdots}{N}=\sum x_i\frac{N_i}{N}=\sum x_iP_i$ ，P_i 则指出现某事件的几率。

连续情况：$\bar{x}=\int x\rho(q,p)d\tau$

4.与平均值有关的定理

$$\overline{L+M}=\overline{L}+\overline{M}$$

$$\overline{CL}=C\overline{L}$$

$$\overline{L\cdot M}=\overline{L}\cdot\overline{M}$$ （此处L 、M为独立量）

偏差：$\Delta L=L-\overline{L}$ ，散差：$\overline{(\Delta L)^2}$

$$\overline{(\Delta L)^2}=\overline{L^2}-\overline{L}^2$$

证明：

$$\overline{(\Delta L)^2}=\overline{(L-\overline{L})^2}=\overline{L^2-2L\cdot\overline{L}+\overline{L}^2}=\overline{L^2}-2\overline{L}^2+\overline{L}^2=\overline{L^2}-\overline{L}^2$$

$$\overline{[\Delta(L+M)]^2}=\overline{(\Delta L)^2}+\overline{(\Delta M)^2}$$

证明（L与M应为独立量）：

$$\overline{[\Delta(L+M)]^2}=\overline{(L+M-\overline{L+M})^2}=\overline{(\Delta L+\Delta M)^2}=\overline{(\Delta L)^2}+\overline{(\Delta M)^2}+\overline{2\Delta L\cdot\Delta M}$$

$$=\overline{(\Delta L)^2}+\overline{(\Delta M)^2}$$

四、举例：

1.甲乙解题：

甲可解的几率为$\rho_A(0.9)$，乙可解的几率为 $\rho_B(0.8)$ ，问两个人同时解题，可解的几率为多少?

解：$\rho = 0.9*0.8 + 0.9*(1-0.8) + (1-0.9)*0.8 = 0.98$

另解：

不可解：$\rho_{不} = (1-0.9)*(1-0.8) = 0.02$

可解：$\rho = 1 - \rho_{不} = 1 - 0.02 = 0.98$

2. Random Walk （无规行走）

一个人在一条街中间从一个路灯柱出发以相同长度的步伐开始行走，他的任意一步向右的几率是**p**，向左的几率为**q=1-p**，这人喝醉酒，因此前后各步伐是独立的，假设这人走了**N**步，问其中有**n**步向右，$n' = N - n$步向左的几率**P**为多少？

解：

$P = C_N^{\ n} p^n q^{N-n}$ 满足二项式分布，即几率相加。

二项式分布指：

$$(q+p)^N = q^N + Nq^{N-1}p + \frac{N(N-1)}{2!}q^{N-2}p^2 + \cdots + \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!}q^{N-n}p^n + \cdots + p^N$$

$$\frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

注：体会　　（1）独立事件几率相乘“同时”

（2）互排事件几率相加“相继”