

物理统计学中重点掌握内容

MB、FD、BE统计的Ω书写

Ω表示系统的微观状态数，反映不同分布 $\{a_l\}$ 的可能组合数，取决于粒子的统计性质。

MB统计(麦克斯韦-玻尔兹曼统计):

对于可分辨粒子，Ω_{MB}为:

$$\Omega_{MB} = N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}$$

其中: $N!$ 考虑粒子之间的可分辨性;
 $\prod_l w_l^{a_l}$ 表示每个能级 l 上 a_l 个粒子分配到 w_l 个量子态的组合;
 $\prod_l a_l!$ 表示修正重复排列.

FD统计(费米-狄拉克统计):

对于不可分辨费米子，每个量子态最多容纳1个粒子，Ω_{FD}为:

$$\Omega_{FD} = \prod_l \frac{w_l!}{(w_l - a_l)! a_l!}$$

其中: $w_l!$ 是能级 l 上量子态的总数
 $(w_l - a_l)!$ 和 $a_l!$ 分别表示未填充和填充量子态的组合.

BE统计(玻色-爱因斯坦统计):

对于不可分辨玻色子，每个量子态可容纳任意多个粒子，Ω_{BE}为:

$$\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(w_l + a_l - 1)!}{(w_l - 1)! a_l!}$$

其中: $(w_l + a_l - 1)$ 考虑粒子和量子态的组合.
 $(w_l - 1)!$ 和 $a_l!$ 修正排列.

这些表达式反映了粒子不可分辨性(FD、BE)和可分辨性(MB)的根本差异.

MB、FD、BE统计的最可几分布

最可几分布通过极大化Ω(或 $\ln \Omega$)求解，结合约束(粒子数 N 和能量 U 守恒).

MB统计

使用拉格朗日乘子法，约束为 $\sum_l a_l = N$ 和 $\sum_l a_l \epsilon_l = U$. 结果为:

$$a_l = w_l \frac{e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)}} = \frac{w_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)}}$$

其中: $\beta = \frac{1}{kT}$, μ 为化学势
当 $a_l e^{\beta \mu} \ll 1$, 过渡到经典近似.

FD统计

约束上与MB一致，考虑泡利不相容原理，分布为:

$$a_l = \frac{w_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} + 1}$$

其中: 分母中的+1, 确保 $a_l \leq w_l$.
0 ≤

BE统计

约束上与MB一致，无粒子数限制，分布为:

$$a_l = \frac{w_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} - 1}$$

其中, 分母中的-1, 允许 $a_l \geq 0$.

最可几分布可以总结为下面的形式:

$$a_l = \frac{w_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} + \delta}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = +1, \text{ FD分布} \\ \delta = 0, \text{ MB分布} \\ \delta = -1, \text{ BE分布} \end{array} \right.$$

这些分布反映了量子统计效应, 即适用于稀薄系统, FD和BE适用于密集体.

当 $e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} \gg 1$ ($e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} \gg 1$) 时, $e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} + \delta \approx e^{\beta(\epsilon_l - \mu)}$, $a_{FD}, a_{BE} \rightarrow a_{MB}$,

$$f = \frac{a_l}{w_l} \quad \epsilon_l \text{ 能级一个量子态上的平均粒子数}$$

$$p = \frac{f}{N} \quad \epsilon_l \text{ 能级一个量子态上的粒子的出现的几率}$$

利用配分函数对MB、FD、BE的各种变换和证明.

配分函数是统计物理学核心, 用于计算热力学量.

MB配分函数

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

其中, 内能 U : $U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$
 熵 S : $S = k(\ln Z + \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})$
 压力 P : $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, 其中自由能 $F = -kT \ln Z$

$$\left. \begin{array}{l} U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ S = k(\ln Z + \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) \end{array} \right\} F = U - TS, S = \frac{U - F}{T}$$

FD和BE配分函数

使用巨配分函数 $\chi = \sum_l \pm \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)})$, 其中 $+$ 为FD, $-$ 为BE

其中, 平均粒子数 N : $N = -\frac{\partial \ln \chi}{\partial \beta}$
 内能 U : $U = -\frac{\partial \ln \chi}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \epsilon_l}$
 熵 S : $S = k[\ln \chi - \beta \frac{\partial \ln \chi}{\partial \beta}]$

证明示例:

对于MB系统, 有:

$$U = N k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \quad \text{结合理想气体的 } Z = v \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}},$$

于是可以得到内容:

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

符合能量均分定理.

利用巨配分函数和MB统计证明玻尔兹曼关系 $S = k \ln W$

熵的统计表达式

$$S = k \left[\ln \chi - \beta \frac{\partial \ln \chi}{\partial \beta} \right]$$

对于MB系统, 巨配分函数 χ :

$$\chi = \prod_l \sum_{a_l} \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} e^{-\beta a_l \epsilon_l}$$

即: $\ln \chi = \sum_l \ln \sum_{a_l} \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} e^{-\beta a_l \epsilon_l}$

微观状态数 W

从 $\Omega_{kb} = N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}$, 取对数:

$$\ln W = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln w_l$$

使用斯特林近似 $\ln N! \approx N \ln N - N$, 并代入最可几分布 $a_l = \frac{w_l}{e^{-\beta \epsilon_l - \mu}}$

证明过程

由熵定义 $S = k \ln W$, 结合 $\ln X$ 的导数, 证明 $S = k \ln W$ 成立.

例如, 计算 $\frac{\partial \ln X}{\partial \beta} = - \sum_l a_l \epsilon_l$, 代入熵公式, 消去 μ 项后得:

$$S = k \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right)$$

这与 $\ln W$ 一致, 完成证明.

玻色-爱因斯坦凝聚

定义

当温度 $T < T_c$ (临界温度) 时玻色子系统中宏观数量的粒子聚集于低能级 $\epsilon_0 = 0$, 称为玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC).

条件

$$N_0 = N - \int_0^\infty \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

当 $\mu \rightarrow 0$ (低温时), N_0 变得显著.

临界温度

$$T_c \propto \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

低于 T_c , 系统进入凝聚态, 低维系统 ($n=1, 2$) 不产生 BEC.

系统理论的介绍

系统是指描述大量相同系统统计行为的集合, 分为三种:

微正则系统

粒子数 N 、体积 V 、能量 E , 所确定, 分布函数为等概率.

正则系统

N 、 V 、温度 T 确定, 分布函数为:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

巨正则系统

V 、 T 、化学势 μ 确定, 分布函数:

$$p_i = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}}{X}, \quad X = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

这些系统分别适用于孤立、热接触和粒子交换系统.

统计物理·核心概念回顾

相空间

一个由所有粒子的广义坐标(q)和广义动量(p)共同构成的、 $2f$ 维(f 是自由度)的抽象空间。

相空间内的任何一点都唯一确定一个微观状态。

微观状态数 Ω

在给定的宏观条件下(如总能量固定), 系统可能具有的微观状态总数目。

等概率原理

对于一个处于平衡状态的孤立系统, 它出现在任何一个可能的微观状态的概率完全相等。

三大统计分布律(MB, FD, BE)

描述了在某一状态下, 粒子数 a_i 如何在不同能级 E_i 上的规律分布。

MB(经典可分辨)分布

FD(费米子)分布 : 一个量子态仅一个粒子

BE(玻色子)分布 : 一个量子态粒子无限量都可以

系统

由大量性质完全相同的、处于不同微观状态的独立系统的想象集合。

微正则系统 : 孤立系统

正则系统 : 封闭系统

巨正则系统 : 开放系统

配分函数 Z

连接“微尔曼能信息”和“宏观热力学函数”的枢纽

玻尔兹曼关系式:

$$S = k \ln \Omega$$

统计物理：从玻尔兹曼分布到正则系综热力学函数

考虑由一个 N 个粒子组成的、与温度 T 的大热源接触的系统（即正则系统）
系统的粒子遵循麦克斯韦-玻尔兹曼分布 (MB)：若玻尔兹曼分布：

$$a_i = \frac{N}{Z} \omega_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$ ， $Z = \sum \omega_i e^{-\beta \epsilon_i}$ 是系统的单粒子配分函数。

推导：1. 系统的总能量 U (内能)；
2. 系统的亥姆霍兹自由能 F ；
3. 系统的熵 S 。

斯特林公式： $\ln N! = N \ln N - N$ ；熵： $S = k \ln \Omega$

证明内能 U ：

系统的总能量 U 就是所有能级上能量的和：

$$U = \sum_i a_i \epsilon_i$$

将玻尔兹曼分布的 a_i 代入：

$$U = \sum_i \left(\frac{N}{Z} \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} \right) \epsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \omega_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

此时由配分函数 $Z = \sum \omega_i e^{-\beta \epsilon_i}$ 对 β 求导：

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_i \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} (-\epsilon_i) = - \sum_i \omega_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

所以：

$$U = \frac{N}{Z} \left(- \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -N \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

证明系统的亥姆霍兹自由能 F 。

这一步是连接微观与宏观的关键一步，要从熵的微观定义 $S = k \ln \Omega$ 出发：

对于 MB 分布，微观状态数 Ω 为：

$$\Omega_{MB} = N! \prod_i \frac{\omega_i}{a_i!}$$

两边取对数，并利用斯特林公式：

$$\ln \Omega = \ln N! + \sum_i (a_i \ln \omega_i - \ln a_i!) \approx (N \ln N - N) + \sum_i (a_i \ln \omega_i - a_i \ln a_i - a_i)$$

因为 $\sum a_i = N$ ，所以 $\sum a_i - N = 0$ ，即：

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_i (a_i \ln \omega_i - a_i \ln a_i)$$

现在，把玻尔兹曼分布的对数形式 $\ln a_i = \ln \left(\frac{N}{Z} \right) + \ln \omega_i - \beta \epsilon_i$ 代入：

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_i a_i \ln \omega_i - \sum_i a_i \left[\ln \left(\frac{N}{Z} \right) + \ln \omega_i - \beta \epsilon_i \right]$$

$$= N \ln N + \sum_i a_i \ln \omega_i - \sum_i a_i \ln \omega_i - \sum_i a_i \ln \frac{N}{Z} + \sum_i a_i \beta \epsilon_i$$

$$= N \ln N - N \ln \frac{N}{Z} + \beta U = N \ln N - N (\ln N - \ln Z) + \beta U$$

$$\ln \Omega = N \ln Z + \beta U$$

将 $\ln \Omega = N \ln 2 + \beta U$ 代入到熵的公式 $S = k \ln \Omega$:

$$S = k (N \ln 2 + \beta U) = Nk \ln 2 + k \beta U$$

将 $\beta = \frac{1}{kT}$ 代入:

$$S = Nk \ln 2 + \frac{1}{T} U \Rightarrow TS = NkT \ln 2 + U$$

整理一下得到 $U - TS$:

$$U - TS = -NkT \ln 2$$

根据热力学定义 $F = U - TS$:

$$F = -NkT \ln 2$$

证明系统的熵 S :

有了 F 和 U , 证明 S 就小菜了, 从热力学定义 $F = U - TS$:

$$S = \frac{U - F}{T}$$

将前面的证明结果代入:

$$S = \frac{1}{T} \left(-N \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta} - (-NkT \ln 2) \right) = -\frac{N}{T} \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta} + Nk \ln 2$$

利用 $\beta = \frac{1}{kT}$, 所以 $T = \frac{1}{k\beta}$, 代入:

$$S = -Nk\beta \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta} + Nk \ln 2$$

即:

$$S = Nk \left(\ln 2 - \beta \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta} \right) = Nk \left(\ln 2 + \frac{U}{Nk} \right)$$

综上:

$$U = -N \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta}$$

$$\ln \Omega = N \ln 2 + \beta U$$

$$F = -NkT \ln 2$$

$$S = Nk \left(\ln 2 - \beta \frac{\partial \ln 2}{\partial \beta} \right)$$

统计物理：从微态状态数到巨正则系统的熵

一个处于平衡态的量子系统（可以是 F-D 或 B-E），其微态状态数 Ω 由粒子在各能级 ϵ_i 的分布 a_i 决定。能级简并度为 ω_i ：

证明：对于费米-狄拉克（F-D）和玻色-爱因斯坦（B-E）系统，其熵 S 都统一地表示为：

$$S = k \sum_i [-\omega_i f_i \ln f_i - \delta \cdot \omega_i (1 - \delta f_i) \ln (1 - \delta f_i)]$$

其中 $f_i = \frac{a_i}{\omega_i}$ 是平均占据数， $\delta = +1$ 对应 F-D 统计， $\delta = -1$ 对应 B-E 统计。

斯特林公式： $\ln N! = N \ln N - N$; 熵： $S = k \ln \Omega$

Part 1：费米-狄拉克（F-D）系统的熵（ $\delta = +1$ ）

写出 $\ln \Omega_{FD}$ ：

$$\Omega_{FD} = \prod_i \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}$$

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_i [\ln \omega_i! - \ln a_i! - \ln (\omega_i - a_i)!]$$

应用斯特林公式：

$$\ln \Omega_{FD} \approx \sum_i [(\omega_i \ln \omega_i - \omega_i) - (a_i \ln a_i - a_i) - (\omega_i - a_i) \ln (\omega_i - a_i) + (\omega_i - a_i)]$$

$$= \sum_i [\omega_i \ln \omega_i - a_i \ln a_i - (\omega_i - a_i) \ln (\omega_i - a_i)]$$

引入平均占据数 $f_i = \frac{a_i}{\omega_i}$ ，为了得到更具物理意义的表达式 $a_i = f_i \omega_i$ ：

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_i [\omega_i \ln \omega_i - \omega_i f_i \ln (\omega_i f_i) - (\omega_i - \omega_i f_i) \ln (\omega_i - \omega_i f_i)]$$

利用对数性质 $\ln ab = \ln a + \ln b$ ：

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_i [\omega_i \ln \omega_i - \omega_i f_i (\ln \omega_i + \ln f_i) - (\omega_i - \omega_i f_i) (\ln \omega_i + \ln (1 - f_i))]$$

$$= \sum_i \omega_i [\ln \omega_i - (f_i + 1 - f_i) \ln \omega_i - f_i \ln f_i - (1 - f_i) \ln (1 - f_i)]$$

$$= \sum_i \omega_i [-f_i \ln f_i - (1 - f_i) \ln (1 - f_i)]$$

得到：

$$S_{FD} = k \ln \Omega_{FD} = k \sum_i \omega_i [-f_i \ln f_i - (1 - f_i) \ln (1 - f_i)]$$

此时 $\delta = +1$ 。

Part 2：玻色-爱因斯坦（B-E）系统的熵（ $\delta = -1$ ）

写出 $\ln \Omega_{BE}$ ：

$$\Omega_{BE} = \prod_i \frac{(\omega_i + a_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!} \approx \prod_i \frac{(\omega_i + a_i)!}{a_i! \omega_i!}$$

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_i [\ln (\omega_i + a_i)! - \ln a_i! - \ln \omega_i!]$$

应用斯特林公式:

$$\ln \Omega_{BE} \approx \sum_i \left[(w_i + a_i) \ln (w_i + a_i) - (w_i + a_i) - a_i \ln a_i + a_i - w_i \ln w_i + w_i \right]$$

$$= \sum_i \left[(w_i + a_i) \ln (w_i + a_i) - a_i \ln a_i - w_i \ln w_i \right]$$

同样用平均占据数 $f_i = \frac{a_i}{w_i}$, 代入 $a_i = w_i f_i$, 有:

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_i w_i \left[(1 + f_i) \ln (w_i (1 + f_i)) - f_i \ln w_i f_i - \ln w_i \right]$$

$$= \sum_i w_i \left[(1 + f_i) \ln w_i + (1 + f_i) \ln (1 + f_i) - f_i \ln w_i - f_i \ln f_i - \ln w_i \right]$$

$$= \sum_i w_i \left[-f_i \ln f_i + (1 + f_i) \ln (1 + f_i) \right]$$

同理:

$\ln \Omega_{BE}$ 代入 $S = k \ln \Omega_{BE}$, 有:

$$S = k \sum_i \left[-f_i \ln f_i + (1 + f_i) \ln (1 + f_i) \right]$$

此时 $\delta = -1$

P 统计与巨配分函数的关系

巨正则系综中, 单能级 ϵ_i 的巨配分函数 Ξ_i 为:

$$\Xi_i = \sum_{a_i} e^{-\beta(a_i \epsilon_i - \mu a_i)}$$

对于 F-D 系统, a_i 只能取 0 和 1, 即: $\Xi_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$

对于 B-E 系统, a_i 可取 1, 2, ..., 求和有: $\Xi_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$

由此:

$$\ln \Xi_i = -\delta \ln (1 - \delta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$$

对于 F-D: $\delta = +1$; B-E: $\delta = 0$; BE: $\delta = -1$.

而平均几分为:

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - \delta}$$

于是可以有推出:

$$e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} = \frac{f_i}{1 - \delta f_i}$$

代入前的表达式:

$$S = k \sum_i \left(\ln \Xi_i + \beta w_i f_i (\epsilon_i - \mu_i) \right)$$

$$= k \sum_i \left(\ln \Xi_i + \beta U + \beta \mu N \right)$$

玻色爱因斯坦凝聚

当温度降低到某个临界值以下时，宏观数量的玻色子会“坍缩”或“凝聚”到能量状态最低的基态 ($\epsilon = 0$) 上，形成一种奇特的凝聚态。

条件：

必须是玻色子 ($m_s \in \mathbb{Z}$ ，为整数，如 ^4He 原子，光子)，粒子类型

系统温度于临界温度 T_c 温度条件

理论上只能发生在三维系统中。维度限制

系统理论

系统在相同宏观状态下，由大量性质完全相同的、处于不同微观状态的独立子系统的集合。这是一个纯粹的为了方便的“思维工具”。

微正则系综	N (粒子数) V (体积) 不变 E (能量)	孤立系统	等概率分布
正则系综	N (粒子数) V (体积) 不变 T (温度)	封闭系统	玻尔兹曼分布 $p \propto e^{-\frac{E}{kT}}$
巨正则系综	μ (化学势) V (体积) 不变 T (温度)	开放系统	$p \propto e^{-\frac{E - \mu N}{kT}}$