第六章 统计物理学的基本概念

- 导引
- 粒子运动状态的描述
  - 经典粒子的特征及其状态的描述
  - 量子粒子的特征及其状态的描述
  - 两种描述的关系
- 系统运动状态的描述
  - 系统微观状态的描述
  - 系统宏观状态的描述
  - 系统的宏观状态与微观状态的关系
- 统计物理学的基本假设
  - 等概率原理
  - 宏观量的观测值等于统计平均值

导引

- **统计物理学的研究对象**

　　研究对象是由大量微观粒子组成的宏观物质系统。

- **由大量微观粒子组成的系统所遵循的规律**

　　理论和实验都表明，由大量微观粒子组成的系统呈现出一种与力学规律完全不同的新的规律性——统计规律性。统计规律不能肯定地预言在某一时刻系统处于何种运动状态，而是认为在一定的宏观条件下，虽然在某一时刻系统处于何种运动状态是偶然的，但系统的各种运动状态均有一定的出现机会，即均有一定的出现概率。只要条件一定，这种概率的分布就是完全确定的。

- **统计物理学的任务**

　　统计物理学就是要找出由大量粒子组成的系统在一定宏观条件下所遵从的统计规律，并用统计方法找出系统的宏观性质及其变化规律。

粒子运动状态的描述

- 经典粒子的特征及其状态的描述
  - 经典粒子的特征
  - 经典粒子运动状态的描述
- 量子粒子的特征及其状态的描述
  - 量子粒子的特征
  - 量子粒子运动状态的描述
- 两种描述的关系

经典粒子的特征

- 凡在运动中遵从经典力学规律的粒子，称为**经典粒子**。
  - 经典粒子具有“颗粒性”：经典力学中一个“粒子”总意味着对应一个具有一定的质量、电荷等属性的客体，此即其“颗粒性”。
  - 经典粒子的运动是轨道运动：根据经典力学规律，对于一个经典粒子，当给出初始时刻的坐标和动量后，便可确切得出它在任何时刻的坐标和动量，即知道其运动轨迹。
  - 全同的经典粒子是可以区分的：具有完全相同的属性（质量、电荷、自旋等等）的同类粒子称为全同粒子，由于经典粒子的运动是轨道运动，因此原则上是可以被“跟踪”的。
  - 经典粒子的能量一定是连续的：按照经典力学的观点，在允许的能量范围内，粒子的能量可取任何值。也就是说，经典粒子的能量状态是连续变化的。

经典粒子运动状态的描述

- 对经典粒子运动状态的描述称为经典描述。

设粒子的自由度为r，经典力学告诉我们，粒子在任一时刻的力学运动状态由r个广义坐标$q_1, q_2, \cdots, q_r$和相应的r个广义动量$p_1, p_2, \ldots, p_r$在该时刻的数值所确定。粒子的能量ε是其广义坐标和广义动量的函数：

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \ldots, q_r; p_1, p_2, \ldots, p_r)$$

当存在外场时，ε还是描述外场参量的函数：

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \ldots, q_r; p_1, p_2, \ldots, p_r; y_1, y_2, \ldots, y_n)$$

其中$y_1, \cdots, y_n$是所有描述外场的参量。

为了形象地描述粒子的力学运动状态，我们用

$q_1, q_2, \ldots, q_r; p_1, p_2, \ldots, p_r$ 共$2r$ 个参量做成直角坐标，构成一个$2r$ 维空间，称为 **μ空间**（或粒子相空间）。

讨论：

◆ μ空间的意义：μ 空间中的点与粒子的运动状态 一一对应，称为**代表点**。当粒子的运动状态随时间变化时，代表点相应地在 μ空间中移动形成一条轨迹，称为**相轨迹**。

◆相体积元：由于经典粒子的能量连续取值，所以描写经典粒子的运动状态的广义坐标和广义动量也连续取值，即 μ空间是一个连续的相空间。在$2r$ 维 μ空间中的体积元

表为 $$d\omega = dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r$$

- 相格：往往我们还把相体积元$d\omega$ 再划分成许多大小相同的更小体积元，称为**相格**。划分相格的原则是，在同一相格内各点的坐标、动量的误差可忽略，就是说不同的相格代表不同的运动状态。在下面粒子运动状态的描述中将看到，由于不确定关系的限制，每个相格的大小为h^r 。为了统一，在$2r$ 维 μ空间中，一个相格的大小就取为h^r 。
- 相格数（状态数）：由上述讨论得出，在$2r$ 维 μ空间中，处于（ q_1 , q_2 , …, q_r ; p_1 , p_2 , …, p_r ） 附近$d\omega$内的相格数为

$$\frac{d\omega}{h^r} = \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r} \tag{6.1.1}$$

量子粒子的特征

- 凡在运动中遵从量子力学规律的粒子，称为量子粒子。
  - 量子粒子的分类：量子粒子可分为定域的和非定域的两大类。被限定在其平衡位置附近作微振动的粒子称为定域的量子粒子，简称**定域子**。非定域的量子粒子又分为费米子和玻色子两类。自旋为半整数的粒子称为**费米子**，费米子遵从泡利不相容原理。自旋为整数或零的粒子称为**玻色子**。
  - 波粒二象性：在光的波粒二象性启发下，德布罗意于1924年提出一条假设：与具有一定能量 ε 及动量p 的粒子相联系的物质波的频率及波长分别为

$$\nu = \frac{E}{h}, \lambda = \frac{h}{p} \qquad (6.1.11)$$

（6.1.11）式把微观粒子（量子粒子）的波动性与颗粒性统一在一个客体上。大量的实验事实表明，波粒二象性是微观粒子的基本属性。

- 不确定关系（测不准关系）：量子粒子满足

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant h \qquad (6.1.12)$$

此即不确定关系。它表明，当粒子被局限在 x 方向的一个有限范围 Δx 内时，与之相应的动量分量p_x 必然有一个不确定的数值范围 Δp_x ，两者的乘积满 $\Delta x \Delta p_x \geqslant h$ 。

- 全同的量子粒子是不可区分的：由于量子粒子同时具有波粒二象性，它的运动不是轨道运动，原则上是不可能跟踪的。但对于定域的量子粒子，可以通过识别每个粒子的位置来区分。
- 能量量子化：量子粒子的能量可以不连续取值，即只能处于某些特定的能量状态，这些分立的能量状态称为能级，这种现象称为能量的量子化。

量子粒子运动状态的描述

- 量子粒子的运动状态称为**量子态**。对量子态的描述称为**量子描述**。

由于微观粒子的波粒二象性，致使微观粒子在客观上不能同时具有确定的坐标及相应的动量，当然就不可能同时用粒子的坐标和动量的确定值来描述粒子的运动状态。那么究竟怎样描述微观粒子的运动状态呢？在量子力学中假定：微观粒子的运动状态由一个波函数 $\Psi(r, t)$ 所完全描述。

说明：

- 所谓“完全描述”是指，一旦 Ψ（r， t）给定就可以得出粒子的所有性质。
- Ψ（r， t）的物理意义：波函数的模平方与 t 时刻在空间 r 处单位体积内发现粒子的概率成正比。
- Ψ（r， t）必须是单值、有限和连续的。单值：空间任一点，概率只能有一个值；有限：概率不能无限大；连续：概率不会在某处突变。
- 粒子的波函数满足薛定谔方程

$$H\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t)$$

。

两种描述的关系

我们分别讨论了粒子运动状态的经典描述和量子描述。到底何时用经典描述，何时用量子描述呢？不确定关系为我们提供了判断的依据。在任何具体问题中，如果 h 可以忽略不计，那么 Δx 和 Δp_x 在物理上就可同时为零，于是经典力学就完全适用于这类问题。如果 h 的大小不能忽略，那就必须应用量子理论。

最后指出，在统计物理学所讨论的某些问题中，普朗克常数 h 与有关的物理量相比是一个小量，这时粒子的波动性表现得相当微弱，可以应用半经典近似理论来处理。半经典近似理论认为，量子粒子仍可用空间描述，即粒子沿着确定的轨道运动，但这个轨道不是经典力学所允许的任何轨道，而是满足量子化条件的那些轨道。

系统运动状态的描述

- 系统微观状态的描述
  - 系统微观状态的经典描述
  - 系统微观状态的量子描述
- 系统宏观状态的描述
- 系统的宏观状态与微观状态的关系

系统微观状态的经典描述

- 系统的微观状态就是它的力学运动状态。

设系统由N 个自由度为r 的近独立的全同粒子组成。在任一时刻，第 i 个粒子的力学运动动状态由r 个广义标 q_{i1}，q_{i2}， $\cdots, q_{ir}$ 和r个广义动量 p_{i1}，p_{i2}，$\cdots, p_{ir}$ 的数值确定。当组成系统的N 个粒子在某一时刻的力学运动状态都确定时，整个系统在该时刻的微观状态也就确定了。因此，确定系统的微观状态需要 $2Nr$ 个变量q_{i1}，q_{i2}， $\cdots, q_{ir}$， p_{i1}, p_{i2}， $\cdots, p_{ir} (i=1,2,\cdots,N)$

一个粒子在某一量刻的力学运动状态可以在 μ空间中用一个点表示。由N 个全同粒子组成的系统在某一时刻的微观状态可以在 μ空间中用N 个点表示，即系统的一个微观态是N 个代表点在 μ空间的一个分布。N 个代表点在 μ空间的不同分布相应于系统的不同微观态。

系统微观状态的量子描述

假设系统由 N 个自由度为 r 的近独立的全同粒子组成。第 i 个粒子的力学运动状态由r个量子数表征。N 个粒子组成的系统的微观态可用 Nr 个量子数来表征。Nr 个特定数值的一组量子数决定系统的一个微观态。例如，3 维自由粒子的量子态由 n_x，n_y，n_z 共3个量子数表征。N 个3 维自由粒子组成的系统的微观态由 n_{1x} ，n_{1y}，n_{1z}；$\cdots$，n_{Nx} ，n_{Ny}，n_{Nz}共$3N$ 个量子数表征。

系统宏观状态的描述

由一组独立的宏观参量所确定的状态称为系统的宏观状态（简称宏观态）。当选定一组描述系统宏观状态的参量后，所有其它表征系统宏观性质的参量都是已选定的一组参量的函数。各种不同参量都可以被选为独立参量。应当说明，为了叙述简明起见，本书讨论的绝大多数问题是只有一个外参量 V 及一种成分的情况，所得结果完全可以推广到多个外参量及多种成分的情况。

系统的宏观状态与微观状态的关系

设想把 μ 空间分成一个个能量层，再将每个能量层相应的相体积分成一个个相格，要确定系统的一个微观状态，需要确切地讲清每一个粒子的运动状态，因此N 个粒子的代表点按能量层中相格的一种分配便是系统的一个微观态。

从宏观的角度来看，确定给定条件下系统的宏观状态并不需要详细知道某相格中究竟是哪些粒子的代表点，即系统中N个粒子按能量层的一种分布就是系统的一个宏观态。也就是说，一个微观态对应一个宏观态，一个宏观态对应多个微观态。

那么，由N个全同的近独立粒子组成的孤立系（E一定，N一定，V一定），其一个宏观态到底对应多少个微观态呢？由于组成系统的粒子的性质不同，这个数目是不一样的。

设N个粒子在各能级（能量层）的分布如下：

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_i, \cdots$	能级（能量层）
$g_1, g_2, \cdots, g_i, \cdots$	简并度（相格数）
$N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots$	粒子数（代表点数）

根据第五章中（5.1.8）、（5.1.11）、（5.1.13）三式，一个宏观态（即粒子按能级的一种分布用$\{N_i\}$表示）所对应的微观状态数为

定域子或经典粒子系统 $$W_{M-B}=\frac{N!}{\prod_i N_i!}\prod_i g_i^{N_i} \qquad (6.2.2)$$

费米子系统 $$W_{F-D}=\prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!} \qquad (6.2.3)$$

玻色子系统 $$W_{B-E}=\prod_i \frac{(N_i+g_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!} \qquad (6.2.4)$$

如果在费米子系统或玻色子系统中，任一能级上的粒子数均远小于该能级的量子态数（简并度）， 则有

$$W_{F-D}\approx\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=\frac{W_{M-B}}{N!} \qquad W_{B-E}\approx\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}=\frac{W_{M-B}}{N!}$$

等概率原理

- **等概率原理——基本假设之一**

由上节讨论可知，对于给定宏观条件下的某个热力学系统，一个微观态对应于一个宏观态，一个宏观态则对应于多个微观态。在某一时刻，这诸多的微观态中到底哪一个出现呢？

对于满足一定宏观条件并处于平衡态的热力学系统来说，粒子间的碰撞、粒子与器壁的碰撞以及其它扰动等变异因素使系统在某时刻处于何种微观态完全是偶然的。但在平衡态时，就没有理由认为哪一个微观态比任何别的微观态具有更大的出现优势。对此，玻耳兹曼在19世界70年代提出了著名的**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。**

说明：

- 等概率原理是统计物理学的基本假设之一，它的正确性是由它的种种推论都与客观实际相符而得到肯定的。
- 在同一宏观条件下，由于不同的宏观态所对应的微观态的数目是不同的，根据等概率原理可知，任一宏观态出现的概率正比于这一宏观态所对应的微观态的数目W，因此W称为这一宏观态的热力学概率。
- 对应微观状态数愈多的宏观态，热力学概率愈大，出现的机会愈多。对应微观状态数最多的宏观态，热力学概率最大，出现的机会最多，该宏观态称为最概然宏观态，该宏观态对应的分布$\{N_i\}$称为最概然的分布。
- 不论是近独立子系统还是粒子间有相互作用的系统，等概率原理都成立。

宏观量的观测值等于统计平均值

- 宏观量的观测值等于统计平均值——基本假设之二

统计物理学的主要任务是从物质的微观结构和微观运动来说明物质的宏观性质。由于对任何宏观量的观测总是要在一段时间 Δt 中进行的。因此，观测到的宏观物理量$A_{观测}$，实际上是在 Δt 内就系统经历的一切微观态所对应的微观量$A(t)$取平均值，称为时间平均值。其表达式为

$$A_{观测} = \overline{A} = \mathop{lin}\limits_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} A(t)dt$$

实际上，统计物理学所要解释的宏观性质是在一定的宏观条件下大量观测数值的平均结果。因此统计物理学所求的平均值将不是简单的时间平均值，而是在一定的宏观条件下对一切可能的微观态的平均值，即统计平均值。

那么，时间平均值（宏观量的观测值）与统计平均值有什么关系呢？在统计物理学中引入第二个基本假设：**宏观量的观测值等于统计平均值。**

说明：

- 宏观量的观测是在宏观短而微观长的时间内进行的。宏观短为能显示出观测量随时间的变化，微观长为使观测（平均值）具有稳定的数值。
- 由于每一次观测都是在宏观短而微观长的时间内进行的，在观测中系统的微观态已经发生了很大的变化，所以多次观察的结果应该等于对一切可能的微观态的平均值，即基本假设二是合理的。
- 假设二正确与否只能由实践来验证。大量事实证明，这个假设是正确的。