第六章

近独立粒子的最概然分布

§ 6.1　粒子运动状态的经典描述

一、经典描述

设粒子的自由度为 r，粒子在任一时刻的力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 $q_1, q_2, \cdots q_r$ 和相应的 r 个广义动量 $p_1, p_2, \cdots p_r$ 在该时刻的数值确定，粒子能量 ε 是其广义坐标和广义动量的函数

粒子的能量　$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \cdots, q_r, p_1, \cdots, p_r)$

二、μ 空间

为了形象的描述粒子的力学运动状态，用 $q_1, \cdots, q_r, p_1, \cdots, p_r$ 共 $2r$ 个变量做为直角坐标，构成 $2r$ 维的空间，称为 μ 空间。

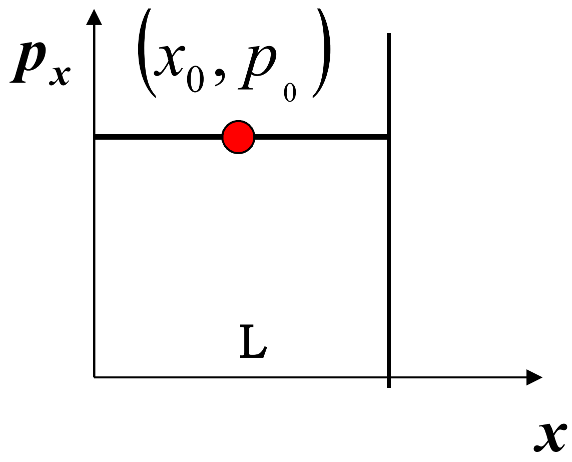
粒子在某一时刻的力学运动状态 $(q_1, \cdots, q_r, p_1, \cdots, p_r)$ 便可以用 μ 空间中的一点表示。

二、具体事例

1. 自由粒子

三维　$r=3$　x,y,z

$$p_x=m\dot{x},p_y=m\dot{y},p_z=m\dot{z}$$



粒子相空间：6 维，3 维坐标空间，3维动量空间。

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_y^2\right)$$

2. 线性谐振子

弹性力　$F=-Ax=m\ddot{x}\ \rightarrow\ \omega=\sqrt{A/m}$

能量　$\boxed{\varepsilon=\frac{p^2}{2m}+\frac{A}{2}x^2=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\frac{p^2}{2m\varepsilon}+\frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}=1}$

3. 转子（保持r不变）

动能：$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$

如果用球极坐标r，θ，φ描述质点位置：

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r}\sin\boldsymbol{\theta}\cos\boldsymbol{\varphi},\ \boldsymbol{y} = \boldsymbol{r}\sin\boldsymbol{\theta}\sin\boldsymbol{\varphi},\ \boldsymbol{z} = \boldsymbol{r}\cos\boldsymbol{\theta}$$

动能： $\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\varphi}^2)$

距离不变：$\dot{r} = 0$ ➡ $\varepsilon = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\varphi}^2)$

引入与θ，φ共轭的广义动量（角动量）$p_\theta = mr^2\dot{\theta}$ $p_\varphi = mr^2\sin^2\theta\dot{\varphi}$

四维粒子相空间中 $\varepsilon = \frac{1}{2I}(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}P_\varphi^2)$ $I = mr^2$ 转动惯量

在无外力影响下，若固定θ=π/2, 则有，$\epsilon = \frac{P_\varphi^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$

§ 6.2　粒子运动状态的量子描述

一、波粒两象性及不确定关系

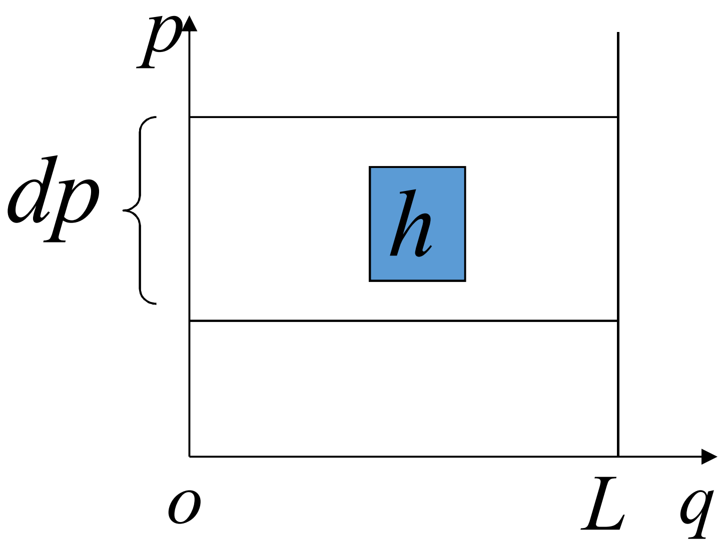
德布罗意关系：$\varepsilon = \hbar\omega \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k}$

不确定关系：$\Delta q \Delta p \approx h$　相空间的最小相体积

不可能同时精确测量粒子的位置和动量。

根据不确定关系，粒子的量子态不应该是一个点，而是一个范围——相格

在μ空间体积 Ldp 内粒子可能的量子态数：$\dfrac{\boldsymbol{Ldp}}{\boldsymbol{h}}$



量子态数等于μ空间体积除以相格大小

相格：一个量子态的所占相体积大小

(1): 线性谐振子

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}),$$ n = 0, 1, 2……. 分立的能级

(2) 转子:

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I}$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0,1,2,\ldots$$

分立的能级

$$L_z = m\hbar, m = -l,\ldots,l-1,l,$$

自旋角动量

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2,$$

分立的能级

$$S_z = m_s\hbar, m_s = -s,\ldots,s-1,s,$$

§ 6.2　粒子运动状态的量子描述

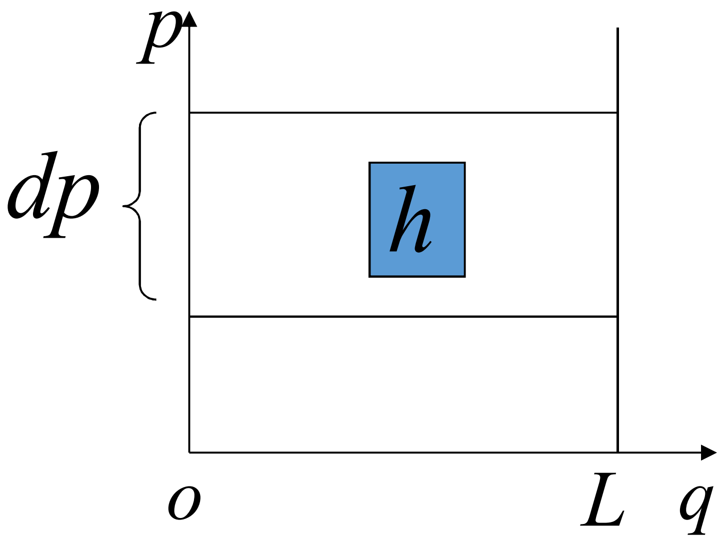
一、波粒两象性及不确定关系

德布罗意关系：$\varepsilon = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$

不确定关系：$\Delta q \Delta p \approx h$　不可能同时精确测量粒子的位置和动量。

根据不确定关系，粒子的量子态不应该是一个点，而是一个范围——相格

在 μ空间体积 Ldp 内粒子可能的量子态数：$\dfrac{Ldp}{h}$



量子态数等于μ空间体积除以相格大小

相格：一个量子态的所占相体积大小

自由粒子

（1）一维自由粒子

设粒子处在长度为 L 的一维容器中，按德布逻意的理论，这长度 L 必须是自由粒子所对应的德布罗意波长的整数倍

$$L = |n_x|\lambda \qquad |n_x| = 0,1,2,\cdots$$

根据波粒二象性公式 $p = \dfrac{h}{\lambda} = \dfrac{2\pi\hbar}{\lambda} \qquad k = \dfrac{2\pi}{\lambda}$

一维自由粒子动量的可能值为 $p_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

n_x表征一维自由粒子运动状态的量子数，

一维自由粒子的能量

$$\varepsilon_{n_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\frac{n_x^2}{L^2} \qquad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

（2）三维自由粒子　　边长为 L 的正方形空间

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \qquad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \qquad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \qquad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}$$

$n_x \quad n_y \quad n_z$　是表征三维自由粒子运动状态的量子数

在体积 $V=L^3$ 内，在 $\begin{cases} p_x \sim p_x + \mathrm{d}p_x \\ p_y \sim p_y + \mathrm{d}p_y \\ p_z \sim p_z + \mathrm{d}p_z \end{cases}$ 或 $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内自由粒子的量子态数？

量子态由 n_x, n_y, n_z 来描述，那么有多少种 n_x, n_y, n_z 的组合就有多少种量子态。

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \qquad dp_x = \frac{2\pi\hbar}{L} dn_x$$

在 $p_x - p_x + dp_x$ 范围内，n_x的取值范围为 $dn_x = \dfrac{L}{2\pi\hbar} dp_x$

n_x 取值的间隔为1，所以

在 $p_x - p_x + dp_x$ 范围内，n_x的可能取值有 $dn_x = \dfrac{L}{2\pi\hbar} dp_x$ 个

在 $p_x - p_x + dp_x$ 范围内，n_x的可能取值有 $dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x$ 个

在 $p_y - p_y + dp_y$ 范围内，n_y的可能取值有 $dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y$ 个

在 $p_z - p_z + dp_z$ 范围内，n_z的可能取值有 $dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$ 个

在体积 $V = L^3$ 内，在 $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内自由粒子的量子数组合数有

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

在体积 $V = L^3$ 内，在 $\begin{cases} p_x \sim p_x + \mathrm{d}p_x \\ p_y \sim p_y + \mathrm{d}p_y \\ p_z \sim p_z + \mathrm{d}p_z \end{cases}$ 或 $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内自由粒子的量子态数 $dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$

采用动量的球极坐标

$$\frac{V}{h^3}dp_x dp_y dp_z$$

$$p_x = p\sin\theta\cos\varphi \qquad p_y = p\sin\theta\sin\varphi \qquad p_z = p\cos\theta$$

在体积 $V = L^3$ 内，在 $\begin{cases} p \sim p + \mathrm{d}p \\ \theta \sim \theta + \mathrm{d}\theta \\ \varphi \sim \varphi + \mathrm{d}\varphi \end{cases}$ 范围内

自由粒子的量子态数？

$$\frac{Vp^2\sin\theta dp d\theta d\varphi}{h^3}$$

在体积 V 内，在 $p \sim p + dp$ 的动量大小范围内

自由粒子的量子态数为

$$\frac{4\pi Vp^2 dp}{h^3}$$

$$\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi = 4\pi$$

在体积 V 内，在 $p \sim p + dp$ 的动量大小范围内

自由粒子可能的量子态数为 $\frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$ $\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$

考虑到能量动量关系（非相对论情况下）

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$ 代入上式，则有

在体积 V 内，在 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内自由粒子可能的量子态数：

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

$D(\varepsilon)$ 表示态密度，其物理意义为

在体积 V 内，在能量的单位间隔范围内自由粒子的量子态数。

§6.3 系统微观运动状态的描述

前面介绍了粒子运动状态的经典描述和量子描述，现在进一步讨论如何描述整个系统的微观运动状态。

一、由全同、近独立粒子组成的系统

1、全同：具有完全相同的属性。

2、近独立：系统的粒子之间相互作用很弱。相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，因而可以忽略粒子之间的相互作用。

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$$

二、系统微观运动状态的经典描述

经典的全同粒子是可以分辨的、可以占据相同状态的。

三、系统微观运动状态的量子描述

量子的全同粒子一般来说是不可分辨的，在含有多个全同粒子的系统中，将任何两个全同粒子加以对换，不改变整个系统的微观状态，此为微观粒子的全同性原理。

在讨论量子粒子怎么占据各个量子态时，必须考虑一个原则问题：量子态上的粒子数受不受限制。

四、（量子的）微观粒子的分类：

1、玻色子：即自旋量子数是整数的。 光子、声子、等

2、费米子：即自旋量子数为半整数的。电子、质子等

费米子遵从泡利不相容原理，即在含有多个全同近独立费米子的系统中，占据一个个体量子态的费米子不可能超过一个。而玻色子构成的系统不受泡利不相容原理的约束，处在同一个体量子态上的粒子数不受限制。

五、玻尔兹曼系统、玻色系统和费米系统

玻尔兹曼系统：粒子可以分辨，每个个体量子态能容纳的粒子数不受限制。

玻色系统：粒子不可分辨，每一个个体量子态所能容纳的粒子数不受限制。

费米系统：粒子不可分辨，每个个体量子态最多能容纳一个粒子。

玻耳兹曼统计

态1	态2	态3
AB		
	AB	
		AB
A	B	
A		B
	A	B
B	A	
B		A
	B	A

玻色统计

态1	态2	态3
AA		
	AA	
		AA
A	A	
A		A
	A	A

费米统计

态1	态2	态3
A	A	
A		A
	A	A

§6.4 等概率原理

玻耳兹曼在19世纪70年代提出了著名的等概率原理，即：对于处在平衡态的孤立系统，系统的各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

理由：没有理由认为哪一个微观状态出现的概率更大一些。

注意：

等概率原理在统计物理中是一个基本假设，它的正确性由它的种种推论都与客观实际相符而得到肯定。

等概率原理是平衡态统计物理的基础！

§6.5 分布和微观状态

一、分布

1、定义　设有一个系统，由大量全同近独立的粒子组成，具有确定的粒子数**N**、能量**E**和体积**V**。

以 ε_l 表示粒子的能级，ω_l 表示能级的简并度。

能 级	ε_1	ε_2	……	ε_l	……
简并度	ω_1	ω_2	……	ω_l	……
粒子数	a_1	a_2	……	a_l	……

符号 $\{a_l\}$ 表示上面的数列，称为一个分布（包含多种中微观状态）

$$\sum_l a_l = N \qquad \sum_l a_l\varepsilon_l = E$$

分布和系统宏观状态是不同的概念。

2、分布与微观状态的关系

下面讨论在同样的分布 $\{a_l\}$ 下，三种系统可能的微观状态数

玻尔兹曼系统

此系统最大的特点是粒子可以分辨，即可以给粒子编号。

a_l 个编了号的粒子占据 ω_l 个量子态时，总共有 $\omega_l^{a_l}$ 种方式。

$a_1, a_2, \cdots a_l, \cdots$ 个编了号的粒子占据能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots \varepsilon_l, \cdots$ 的各量子态时，总共有 $\prod_l \omega_l^{a_l}$ 种方式。

下面考虑不同能级的粒子交换位置

所有的粒子交换位置可能的排列数是： $N!$

其中相同能级上的交换次数:(已经包含在同能级的排列中） $\prod_l a_l!$

玻耳兹曼系统与分布 $\{a_l\}$

相对应的微观状态数是：

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

玻色系统

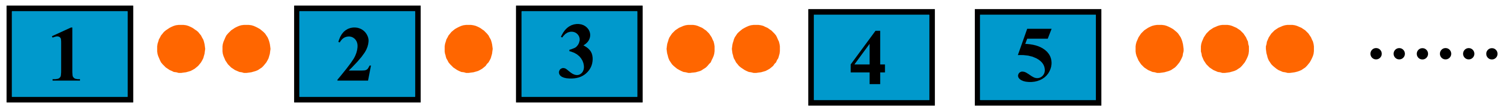
玻色系统的粒子不可分辨，每一个个体量子态能够容纳的粒子数不受限制。

先讨论 a_l 个粒子占据 ω_l 个量子态有多少种可能的方式。

(1) $\boldsymbol{a_l}$个粒子占据能级$\boldsymbol{\varepsilon_l}$上的$\boldsymbol{\omega_l}$个量子态的占据方式数：

用 ▭ 表示量子态，● 表示粒子。

规定：粒子占据左边的量子态。 例如：

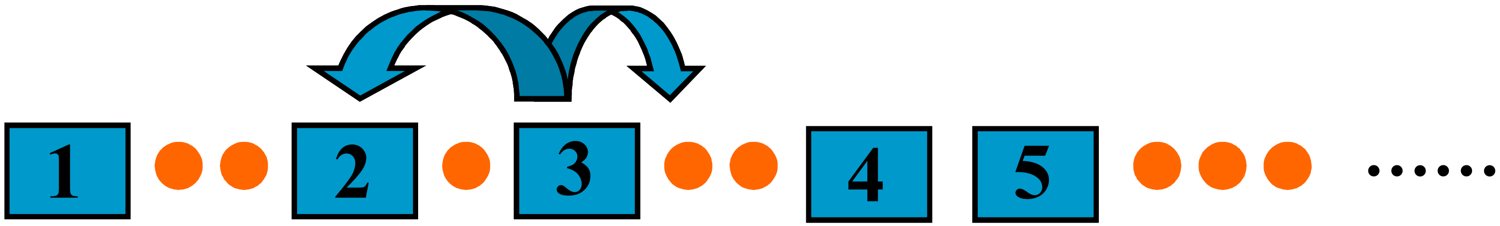


这样就确定了每个量子态上的粒子数，即确定了一种占据方式（一个微观态）。

改变排列，可得到新的占据方式。

量子态、粒子各种交换(排列)总数 $(\omega_l + a_l - 1)!$

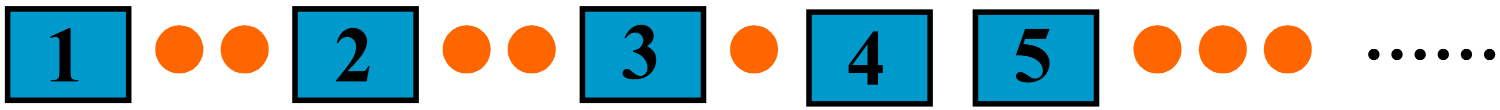
其中粒子与粒子的交换、量子态与量子态的交换不产生新的微观态。只有量子态与粒子交换导致不同微观态。



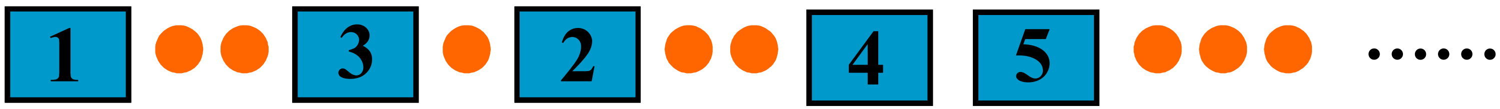
$a_l!$

▲ 显然，粒子和粒子之间的交换 不会产生新的占据方式。

▲ 粒子和量子态之间的交换 会产生新的占据方式：



▲ 量子态和量子态之间的交换 不产生新的占据方式：



$(\omega_l - 1)!$

量子态交换数 $(\omega_l - 1)!$

粒子交换数 $a_l!$

各种交换共有 $\dfrac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$ 种可能的方式。

（2）将各种能级的结果相乘，就得到玻色系统与分布$\{a_l\}$相应的微观状态数为：

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

$$C_{(\omega_l + al - 1)}^{a_l}$$

费米系统

费米系统的粒子不可分辨，每一个个体量子态只能容纳一个粒子数。因此，一般来是说，$\omega_l > a_l$ 。

这样 a_l 个粒子占据 ω_l 个量子态，就相当于从 ω_l 个量子态里挑出 a_l 个量子态让粒子占据。

对能级 ε_l 共有可能的占据方式：

$$\frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为：

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

经典极限条件

若满足 $\dfrac{a_l}{\omega_l} << 1$，称为经典极限条件(或非简并性条件)

此时有 $\Omega_{B.E} = \prod_l \dfrac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$ $\quad\quad \Omega_{MB} = N!\prod_l \dfrac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}$

$$= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2)\cdots\cdots\omega_l(\omega_l - 1)!}{a_l!\ (\omega_l - 1)!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

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

$$= \prod_l \frac{\omega_l(\omega_l - 1)\cdots\cdots(\omega_l - a_l + 1)(\omega_l - a_l)!}{a_l!\ (\omega_l - a_l)!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

即在经典极限条件下 $\Omega_{BE} = \Omega_{FD} = \dfrac{\Omega_{MB}}{N!}$

六、经典系统

对于一个经典系统，在某一时刻的运动状态由N 个粒子的坐标和动量 $q_{i1},q_{i2},\cdots q_{ir},p_{i1},p_{i2},\cdots p_{ir}$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 确定，这相应于 μ 空间的 N个点。

实际上由于 q 和 p 都是连续变化的，因此经典系统的微观运动状态是不可数的。

有时必须要讨论经典系统的微观状态数，可仿照量子系统。

将 q_i 和 p_i （ $i=1,2,\cdots,r$ ）分为大小相等的小间隔，使 $\delta q_i\cdot\delta p_i\approx h_0$

这样，对具有 r 个自由度的粒子，$\delta q_1\cdots\delta q_r\delta p_1\cdots\delta p_r\approx h_0^r$ 表示 μ 空间中的一个相格。如果 h_0足够小，就可以用这样一个相格描述粒子的运动状态。

经典系统和玻尔兹曼系统的粒子都是可分辨的，处于一个相格中的粒子数没有限制。

$\Delta q \cdot \Delta p \approx h$	$\Delta q \cdot \Delta p \approx h_0$
$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h^r$	$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h_0^r$
μ空间中一个 h^r 相格	**μ**空间中一个 h_0^r 相格
(代表粒子的一个量子态)	（代表粒子的一个运动状态）
	体积元 $\Delta\omega_1, \Delta\omega_2, \cdots \Delta\omega_l, \cdots$
能　级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots \varepsilon_l, \cdots$	能　级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots \varepsilon_l, \cdots$
简并度 $\omega_1, \omega_2, \cdots \omega_l, \cdots$	简并度 $\dfrac{\Delta\omega_1}{h_0^r}, \dfrac{\Delta\omega_2}{h_0^r}, \cdots \dfrac{\Delta\omega_l}{h_0^r}, \cdots$
粒子数 $a_1, a_2, \cdots a_l, \cdots$	粒子数 $a_1, a_2, \cdots a_l, \cdots$

玻尔兹曼系统　$h \Rightarrow h_0$，$\omega_l \Rightarrow \dfrac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$　经典系统

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \right)^{a_l}$$

§6.6 玻尔兹曼分布

前面主要讨论了与一个分布相应的微观状态数的问题。

如对于玻尔兹曼系统，它的一个分布$\{a_l\}$所对应的微观状态数为

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

现在讨论这样一个问题:对于一个确定的宏观状态，系统可能的分布有很多种，哪种分布出现的概率最大呢?

根据等概率原理，对于处于平衡状态的孤立系统，每一个可能的微观状态出现的概率相等。

因此，微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最概然分布。

玻尔兹曼系统的最概然分布叫做玻尔兹曼分布。

Ω取极大值的条件：

$\delta\Omega = 0$，$\delta^2\Omega < 0$ $\Rightarrow$ $\delta \ln\Omega = 0$，$\delta^2 ln\Omega < 0$

对于玻尔兹曼系统： $\Omega = \dfrac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$

$$\Rightarrow \ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

斯特令近似等式 $\ln m! \approx m(\ln m - 1)$ $m >> 1$

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \qquad a_l \gg 1$$

$$= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

对于不同的分布： $\sum_l a_l = N$ $\sum_l a_l \varepsilon_l = E$ 只有$\{a_l\}$改变

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\delta \ln \Omega = -\sum_l \left(\ln a_l \delta a_l + \delta a_l \right) + \sum_l \ln \omega_l \delta a_l$$

$$= -\sum_l \delta a_l - \sum_l \ln a_l \delta a_l + \sum_l \ln \omega_l \delta a_l$$

$$\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l = 0$$

a_l需满足条件： $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$ $\qquad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$

引入拉格朗日乘子α和β：

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0$$

$$\alpha \delta N = \sum_l \alpha \delta a_l = 0 \qquad \beta \delta E = \sum_l \beta \varepsilon_1 \delta a_l = 0$$

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0$$

假设不能任意取值的是a_1和a_2

$$\ln \frac{a_1}{\omega_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0, \qquad \ln \frac{a_2}{\omega_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0.$$

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0 \qquad (l = 3, 4, \cdots)$$

所以 $$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0 \qquad (l = 1, 2, \cdots)$$

$$\boxed{a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad \text{或者} \quad a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}} \qquad (l = 1, 2, \cdots)}$$

玻耳兹曼系统的最概然分布：麦克斯韦-玻耳兹曼分布（M.B）

拉氏乘子由下式确定：

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \qquad E = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

按量子态的分布函数

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

该能级下某量子态上的平均粒子数

$$f_l = \frac{a_l}{\omega_l} \qquad f_l = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

某量子态 s 上的平均粒子数

$$f_s = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

约束条件为

$$N = \sum_s f_s = \sum_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

$$E = \sum_s f_s \varepsilon_s = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

要证明 $\ln\Omega$ 为极大值，需要玻耳兹曼分布使 $\ln\Omega$的二级微分小于零。

$$\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right)\delta a_l$$

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta\sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \cdot \delta a_l$$

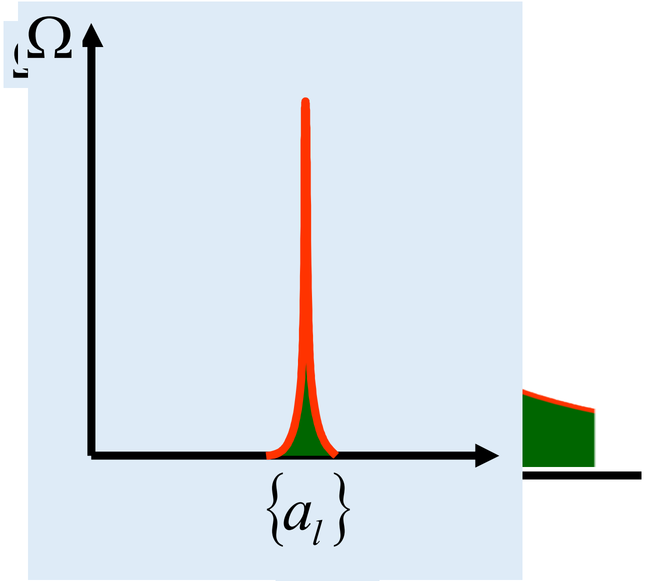
$$= -\sum_l \left(\frac{\omega_l}{a_l}\frac{1}{\omega_l}\delta a_l\right) \cdot \delta a_l - \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l}\delta(\delta a_l)$$

$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} - \sum(-\alpha - \beta\varepsilon_l)\delta^2 a_l$$

$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \alpha\sum \delta^2 a_l + \beta\sum \delta^2(\varepsilon_l a_l)$$

$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \alpha\delta^2\sum a_l + \beta\delta^2\sum \varepsilon_l a_l$$

$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \alpha\delta^2 \sum a_l + \beta\delta^2 \sum \varepsilon_l a_l$$



$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} + \alpha\delta^2 N + \beta\delta^2 E$$

$$= -\sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$$

分布的可靠程度

如果分布对玻耳兹曼分布有一个很小的偏离：$\Delta a_l \quad (l = 1,2,\cdots)$

导致了微观状态数的变化：$\Delta\Omega$

设新的分布对应的微观状态数为 $\Omega + \Delta\Omega$

$$\ln(\Omega + \Delta\Omega) = \ln\Omega + \delta\ln\Omega + \frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega + \cdots$$

$$\ln\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = \delta\ln\Omega + \frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega = -\frac{1}{2}\sum_l a_l\left(\frac{\delta a_l}{a_l}\right)^2$$

假设 $\dfrac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$

$$\ln \frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2}\sum_l \left(\frac{\Delta a_l}{a_l}\right)^2 a_l$$

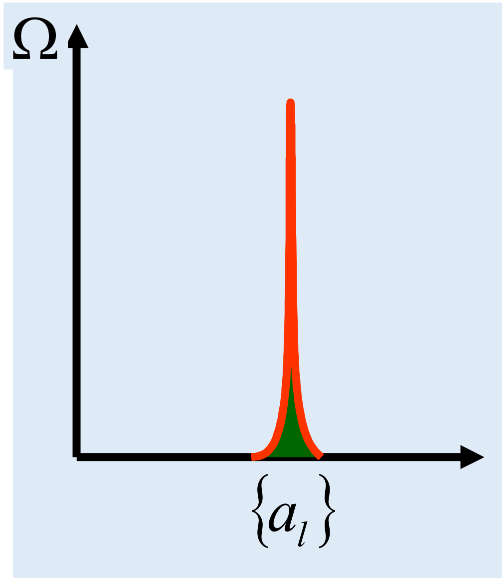
$$= -\frac{1}{2} \times 10^{-10} N$$

对于宏观系统 $\boldsymbol{N = 10^{23}}$

对**1**摩尔物质的宏观系统:

$$\frac{\Omega_{\max} + \Delta\Omega}{\Omega_{\max}} = \exp\left(-\frac{1}{2} \times 10^{-10} \times 10^{23}\right)$$

$$\approx \exp\left(-\frac{1}{2} \times 10^{13}\right) \longrightarrow 0$$



§6.7　玻色分布和费米分布

一，玻色系统的最概然分布

玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为：

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

分布 $\{a_l\}$满足条件：$\sum_l a_l = N \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E$

$$\ln\Omega = \sum_l \left[\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!\right]$$

假设：$a_l >> 1 \quad \omega_l >> 1$　　运用：$\ln m! = m(\ln m - 1)$

$$= \sum_l \left[(\omega_l + a_l)[\ln(\omega_l + a_l) - 1] - a_l(\ln a_l - 1) - \omega_l(\ln \omega_l - 1)\right]$$

$$= \sum_l \left[(\omega_l + a_l)\ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l\right]$$

令 a_l 有变化：δa_l

使 Ω 为极大的分布必有 $\delta \ln \Omega = 0$

$$\ln \Omega = \sum_l \left[(\omega_l + a_l) \ln (\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l \right]$$

$$\delta ln\Omega = \sum_l [\delta a_l \ln(a_l + \omega_l) + (a_l + \omega_l) \frac{1}{(a_l + \omega_l)} \delta a_l - \left(\delta a_l ln a_l + a_l \frac{1}{(a_l)} \delta a_l \right)$$

$$= \sum_l \ln \frac{(a_l + \omega_l)}{a_l} \delta a_l = 0$$

且 δa_l满足：$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$

引入拉氏乘子 α 和 β ，

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E$$

$$= \sum_l \left[\ln (\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

$$\ln \left(\frac{\omega_l + a_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

即：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$$

玻色系统的最概然分布：玻色-爱因斯坦分布（B.E）

拉氏乘子α和β由下式确定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} = N \qquad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} = E$$

费米系统的最概然分布

$$\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

$$\ln\Omega = \sum_l [\ln \omega_l! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - a_l)!]$$

$$\ln\Omega = \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)]$$

$$\delta \ln\Omega = \sum_l [\ln(\omega_l - a_l) - \ln \alpha_l]\delta\alpha_l$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l - a_l) - \ln \alpha_l]\delta\alpha_l$$

$$\delta \ln \Omega - \alpha\delta N - \beta\delta E$$

$$= \sum_l [\ln(\omega_l - a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta\varepsilon_l]\delta a_l = 0$$

$$\boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}}$$

费米系统的最概然分布：费米一狄拉克分布（**F.D**）

拉氏乘子α和 β由下式确定：

$$\boxed{\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1} = N \qquad \sum_l \frac{\varepsilon_l\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1} = E}$$

因此处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数为：

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \qquad N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha\beta\varepsilon_s} \pm 1} \qquad E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} \pm 1}$$

§6.8　三种分布的关系

玻耳兹曼分布： $$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}$$

玻色分布： $$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$$

费米分布： $$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1}$$

当$e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \gg 1$ 时, 要求 $e^{\alpha} \gg 1$

玻色分布和费米分布均过渡成玻耳兹曼分布。

若满足 $\frac{a_l}{\omega_l} << 1$　　$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$

$e^{\alpha} >> 1$ 与 $\frac{a_l}{\omega_l} << 1$

是一致的，都称为非简并性条件，或经典极限条件。

第六章 •近独立粒子的最概然分布

§ 6.1　粒子运动状态的经典描述

§ 6.2　粒子运动状态的量子描述

§6.3 系统微观运动状态的描述

§6.4 等概率原理

§6.5 分布和微观状态

§6.6 玻尔兹曼分布

§6.7　玻色分布和费米分布

§6.8　三种分布的关系

ε_l

玻耳兹曼统计

态1	态2	态3
AB		
	AB	
		AB
A	B	
A		B
	A	B
B	A	
B		A
	B	A

玻色统计

态1	态2	态3
AA		
	AA	
		AA
A	A	
A		A
	A	A

费米统计

态1	态2	态3
A	A	
A		A
	A	A

量子态　　微观状态数　　分布 $\{a_l\}$

作业：6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5