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

统计物理学基础：物质有大量微观粒子构成

⇩

物质的宏观性质是大量微观粒子行为的集体表现。

- 宏观量是相应**微观物理量**的统计平均值
- 粒子微观运动状态如何描述？

力学运动状态：
- 经典描述
- 量子描述

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

粒子自由度为r，其状态描述用：

r个广义坐标：$q_1, q_2, \cdots, q_r$

r个广义动量：$p_1, p_2, \cdots, p_r$

这时能量为广义坐标和广义动量的函数：

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \cdots, q_r; p_1, p_2, \cdots, p_r)$$ 有时还要加入外场

μ 空间：$(q_1, q_2, \cdots, q_r; p_1, p_2, \cdots, p_r)$ $2r$个变量构成的直角坐标构成的$2r$维空间。

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

某一组 $(q_1,\cdots,q_r;p_1,\cdots,p_r)$ 构成空间一点，为状态代表点

当状态改变时，状态代表点在空间移动！

例： 自由粒子：

位置： x, y, z

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

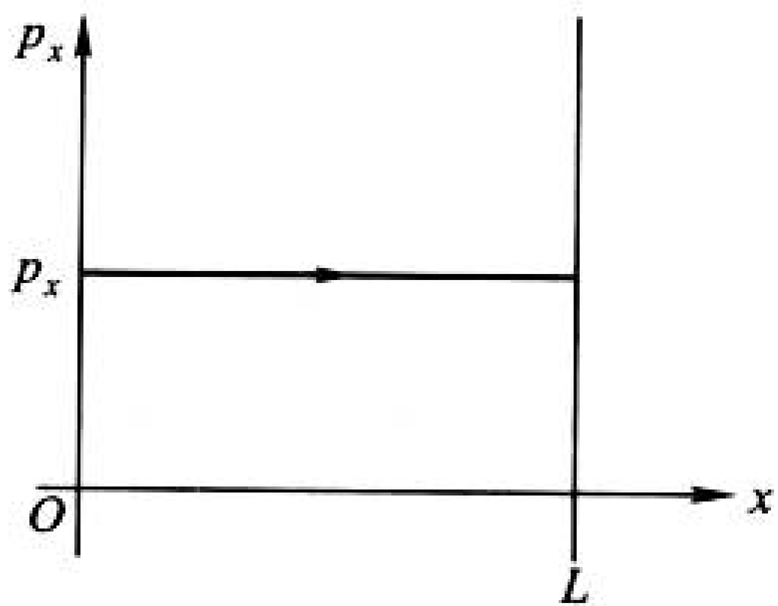
动能：

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

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

一维系统的μ空间：



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

线性谐振子：

质量为m的粒子在弹性力 $f=-Ax$ 的作用下，在原点附近作一维的简谐振动。

位置：x

动量：$p_x = m\dot{x}$

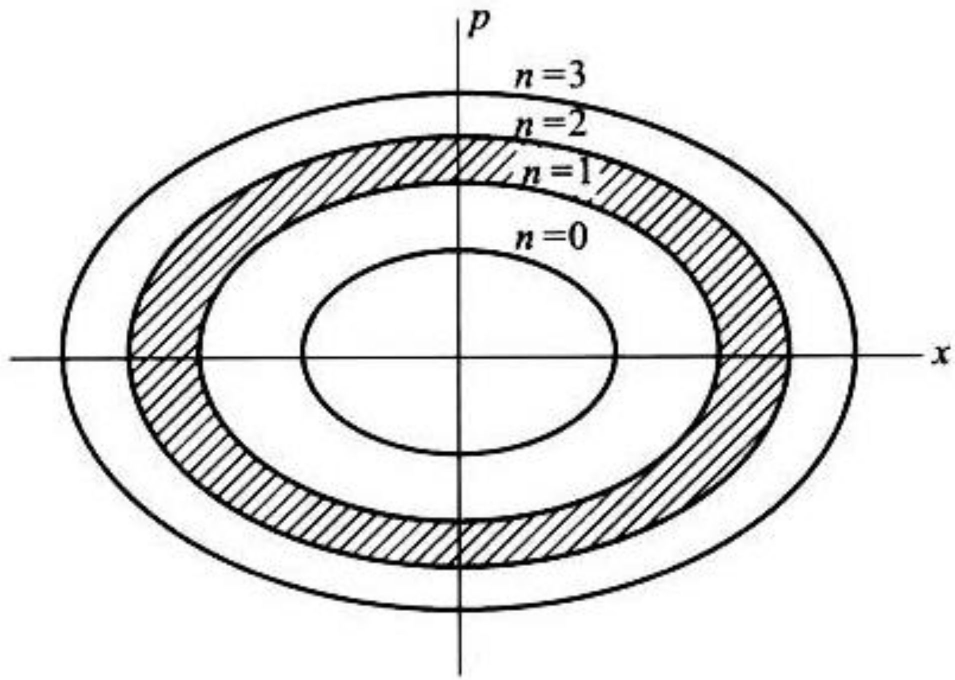
能量：$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

x, p_x为直角坐标，可构成二 维μ空间。

当能量给定时：$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1$$

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



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

转子：

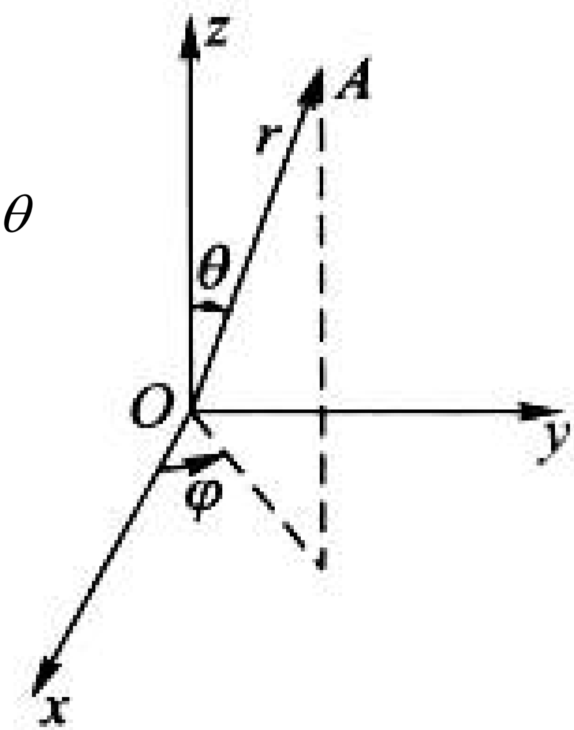
质量为m的质点被一定长度的轻杆系于原点的运动

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

用极坐标描述：

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,\quad y = r\sin\theta\sin\varphi,\quad z = r\cos\theta$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin\theta^2\,\dot{\varphi}^2\right)$$



若质点与原点距离不变有：

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m\left(r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin\theta^2\,\dot{\varphi}^2\right)$$

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

引入相应的共轭动量：

$$p_\theta = mr^2\dot{\theta}^2, p_\varphi = mr^2 \sin\varphi^2\, \dot{\varphi}^2$$

动能可写为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\varphi^2\right) \qquad I = mr^2$$

在没有外力作用时，总角动量守恒：

$$\varepsilon = \frac{p_\varphi^2}{2I} = \frac{M^2}{2I} \qquad M = r \times p$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

微观粒子具有波粒二象性：

- 实物粒子
- 波的特性：干涉、衍射等

实物性 ⟺ De Broglie波 ⟺ **波动性**

$$\varepsilon = \hbar\omega$$
$$p = \hbar k$$

- 适用于一切微观粒子；
- $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} J \cdot s$

  量纲为角动量

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

测不准关系： $\Delta q \Delta p \approx h$

微观粒子的坐标和动量不能同时测准！

量子态：微观粒子的运动状态

量子态表征：量子数

量子态自由度：量子数的数目

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

线性谐振子：

圆频率为ω的线性谐振子： 能量可能取值为：

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right),\ n=0,1,2,\cdots$$

n为表征线性谐振子运动状态和能量的量子数。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

转子：

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

在量子理论中： $L^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0,1,2,\cdots$

对于一定l，角动量在本征方向投影只能取：

$$L_z = m\hbar, m = -l, -l+1, \cdots, l$$

l能级简并度为$2l+1$

能级简并、简并度

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

自旋角动量：

有些粒子具有内禀角动量，称为自旋角动量S

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

S为自旋量子数，可以为整数或半整数

自旋角动量在本征方向投影只能取：

$$S_z = m_S\hbar, \quad m_S = -S, -S+1, \cdots, S$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

一个质量为m，电荷为-e的粒子，若自旋角动量量子数为$1/2$，自旋磁矩与自旋角动量之比为：

$$\frac{\mu}{S}=-\frac{e}{m}$$

在外磁场下，粒子自旋角动量在外磁场方向的投影有两个可能值：

$$S_Z=\pm\frac{\hbar}{2}$$

自旋磁矩：

$$\mu_Z=\mp\frac{e\hbar}{2m}$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

粒子在外磁场中的势能为：

$$-\mu \cdot B = \pm \frac{e\hbar}{2m} B$$

$$S_Z = m_S \hbar$$

描述粒子自旋状态的量子数：m_s

该量子数只能取：$\pm 1/2$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

自由粒子：

一维情况　取周期性边界条件有：

德布罗意波长满足：$L = |n_x|\lambda, \quad |n_x| = 0,1,2,\cdots$

波矢满足：$k_x = \dfrac{2\pi}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

可得一维自由粒子动量为：$p_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

n_x为表征一维自由粒子运 动状态的量子数。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

相应能量的可能值为：

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

三维情况　　粒子处在边长L的立方体

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

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

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

n_x, n_y, n_z为表征三维自由粒子运 动状态的量子数。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

相应能量的可能值为：

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}, n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

- 空间范围小，分立性明显；
- 能量有简并。

若在宏观大小容器中运动，情况如何？

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

在体积 $V = L^3$ 内，$p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$

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

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z, dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

根据不确定关系，粒子坐标的不确定与动量的不确定满足：

$$\Delta q \Delta p \approx h$$

一个状态对应 μ 空间一个体积　三维系统相格：h^3

对于r维系统：　$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h^r$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

极坐标：

$$p_x = p\sin\theta\cos\varphi$$
$$p_y = p\sin\theta\sin\varphi \qquad\qquad dp_x dp_y dp_z = p^2\sin\theta dp d\theta d\varphi$$
$$p_z = p\cos\theta$$

在体积V内，动量大小在p到$p+dp$，动量方向在θ ~$\theta+d\theta$，φ ~ $\varphi+d\varphi$，自由粒子可能的状态数：

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

对φ，θ积分后有： $$\frac{4\pi V}{h^3}p^2 dp$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.2 粒子运动状态的量子描述

由 $E=\dfrac{p^2}{2m}$ 自由粒子在ε~$\varepsilon+d\varepsilon$能量范围可能状态数：

$$D(E)dE=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}dE$$

$D(E)$表示单位能量间隔可能状态数，态密度！

以上没有考虑粒子自旋

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

粒子运动：经典和量子描述！

系统微观运动状态如何描述？

仅讨论全同和近独立粒子组成的系统。

- 全同粒子组成的系统：由具有完全相同的内禀属性的同类粒子组成的系统。

- 近独立粒子组成的系统：系统中粒子之间相互作用很弱，相互作用能量远小于单个粒子的平均能量。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

整个系统能量可表示为：

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

ε_i：第i个粒子的能量

N：是系统粒子总数

ε_i只是第i个粒子坐标和动量以及外场的函数，与其它粒子的坐标和动量无关。如：理想气体。

经典力学中如何描述系统的微观运动状态：

1) 任意时刻，第i个粒子的力学运动状态由r个广义坐标和广义动量描述：

广义坐标：$q_{i1},q_{i2},\cdots,q_{ir}$

广义动量：$p_{i1},p_{i2},\cdots,p_{ir}$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

2) 当N个粒子的力学运动状态都确定时，系统的微观状态就确定了。

于是确定系统微观状态需要$2Nr$个变量：

广义坐标：$q_{i1}, q_{i2}, \cdots, q_{ir} (i = 1,2, \cdots, N)$

广义动量：$p_{i1}, p_{i2}, \cdots, p_{ir} (i = 1,2, \cdots, N)$

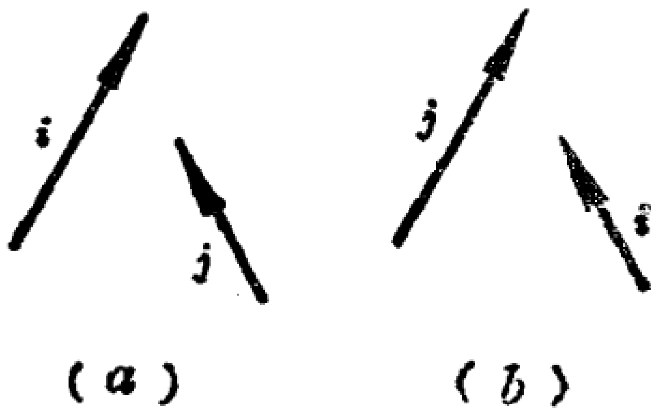
注意：

由于粒子运动是经典轨道运动，可以被跟踪分辨

因此**全同粒子在经典物理中是可以分辨**

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述



交换两个粒子的运动状态
系统力学运动状态不同！

一个粒子的力学运动状态用 μ空间中一个点表示，

N个粒子的组成的系统，用N个点表示。

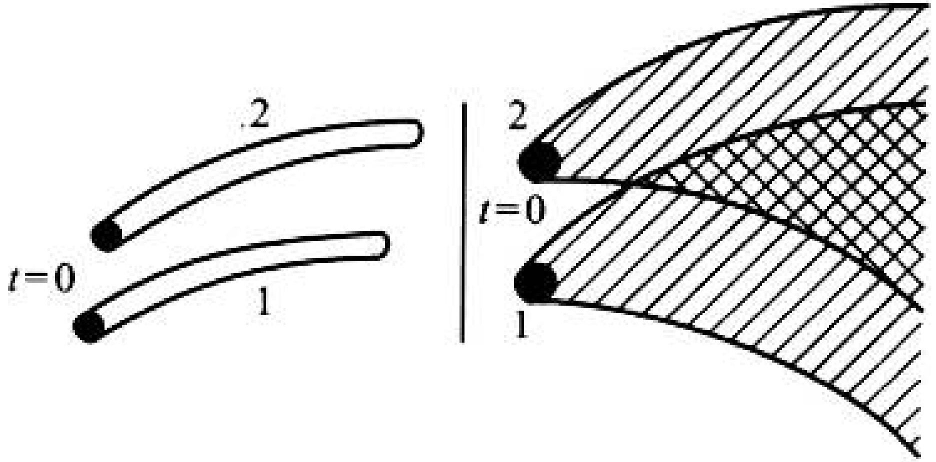
第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

系统微观运动状态的量子描述：

微观粒子全同性原理

含有多个全同粒子的系统中，将任何两个全同粒子对换，不改变整个系统的微观运动状态。



(a) 经典力学的情形　(b) 量子力学的情形

经典粒子：运动轨道
量子粒子：波粒二象

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

如果全同粒子可以分辨： 确定每个粒子的个体量子态！

如果全同粒子不可分辨： 确定每个量子态上的粒子数！

量子粒子占据量子态时有限制！

玻色子：自旋量子数为整数　　比如：光子

费米子：自旋量子数为半整数 比如：电子、质子、中子

复合粒子：玻色子构成的复合粒子为玻色子

偶数个费米子构成的复合粒子为玻色子

奇数个费米子构成的复合粒子为费米子

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

费米子构成的系统为费米系统，遵从泡利不相容原理！

在含有多个全同近独立的费米子系统中，一个个体量子态最多能容纳一个费米子。

玻色子构成的系统为玻色系统，不受泡利不相容原理限制！

在含有多个全同近独立的玻色子系统中，一个个体量子态的玻色子数目没有限制。

玻尔兹曼系统：可分辨全同粒子组成，不受泡利不相容原理限制！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

	全同粒子	是否受泡利不相容原理限制
玻耳兹曼系统	可分辨	不受限制
玻色系统	不可分辨	不受限制
费米系统	不可分辨	受限制

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

玻耳兹曼系统：粒子可以分辨，每一个体量子态能够容纳的粒子数不受限制。

量子态1	量子态2	量子态3
A B		
	A B	
		A B
A	B	
B	A	
	A	B
	B	A
A		B
B		A

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

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。

量子态1	量子态2	量子态3
A A		
	A A	
		A A
A	A	
	A	A
A		A

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

费米系统：粒子不可分辨，每一个个体量子态最多能容纳一个粒子。

量子态1	量子态2	量子态3
A	A	
	A	A
A		A

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.3 系统微观运动状态的描述

经典统计物理学：在经典力学基础上建立的统计物理学

量子统计物理学：在量子力学基础上建立的统计物理学

相同：统计原理

区别：对微观态的描述！

联系：**二者可以互相过渡**！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.4 等概率原理

宏观状态：
- 用宏观参量表征；
- 有起伏和涨落；
- 参量确定，平衡态也确定。

微观状态：
- 一个宏观状态下，微观状态是大量的；
- 不断发生极其复杂的变化。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.4 等概率原理

统计物理认为：1）宏观性质为微观粒子运动的集体表现；

2）宏观量是相应微观量的统计平均；

3）只要知道微观状态出现的概率即可。

确定各微观状态出现的概率是统计物理根本问题

等概率原理：

处在平衡态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率相等！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.4 等概率原理

需要说明的几点：

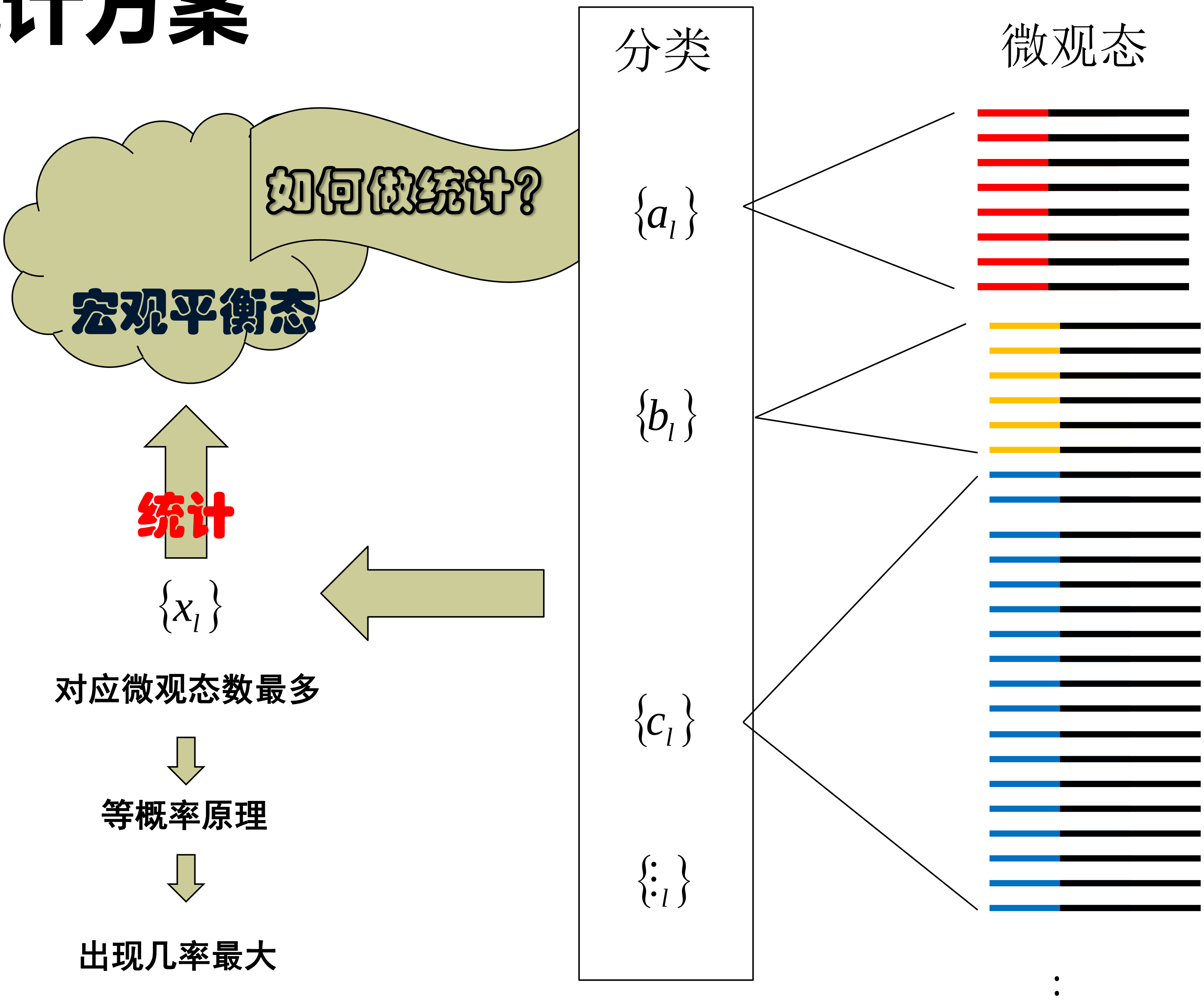
1）等概率原理是统计物理中的一个基本假设

2）正确性由其推论与客观实际相符而得到肯定

3）等概率原理是平衡态统计物理的基础

4）平权

统计方案



如何做统计?
宏观平衡态
统计
$\{x_l\}$
对应微观态数最多
等概率原理
出现几率最大
分类
$\{a_l\}$
$\{b_l\}$
$\{c_l\}$
$\{\vdots_l\}$
微观态

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

设有一个系统，由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。

$\varepsilon_l \ (l = 1,2,\cdots)$:粒子能级

ω_l为ε_l能级的简并度

N个粒子在各能级的分布：

能　级	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$
简并度	$\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_l, \cdots$
粒子数	$a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$

$\{a_l\}$：称为一个分布，满足：

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

- 分布仅给出了每一个能级上的粒子数
- 分布与微观状态是两个完全不同的概念

分布确定后：

- 玻色（费米）系统中，还须确定每一个能级占据方式。
- 玻尔兹曼系统中，还须确定每一个粒子的个体量子态。

对应一个分布，系统的微观状态有很多，对不同系统情况也不同。

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

玻尔兹曼系统

a_l编了号的粒子占据能级 ε_l上ω_l个量子态

共有$\omega_l^{a_l}$种方式！

$a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$ 个□了号的粒子占据$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$

$$\prod_l \omega_l^{a_l}\text{种方式}$$

交换粒子引入新的态： $\dfrac{N!}{\prod_l a_l!}$

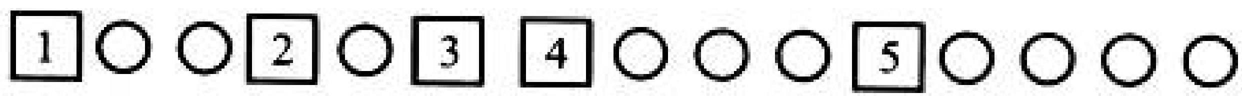
对于一个分布，系统的微观态数： $\Omega_{M.B.} = \dfrac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

玻色系统：

a_l编了号的粒子占据能级 ε_l上ω_l个量子态 有多少种方式？



排列方式： $(\omega_l + a_l - 1)!$

粒子间相互交换数： $a_l!$

量子态间相互交换数： $(\omega_l - 1)!$

玻色系统一个分布对应微观状态数： $\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

费米系统：

a_l编了号的粒子占据能级 ε_l上ω_l个量子态 有多少种方式？

泡利不相容原理限制，每个量子态最多容纳一个粒子！

a_l个粒子占据能级 ε_l上的ω_l个量子态，相当于从量 子态中挑出a_l个为粒子所占据$(\omega_l \geq a_l)$

有 $\dfrac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$ 种可能性！ 相应的微观态数为：

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

若 $\dfrac{a_l}{\omega_l} << 1$ （经典极限条件！非简并性条件）

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

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{(\omega_l)!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

经典极限条件（非简并性条件）：

在所有能级上，粒子数远小于量子态数。

在玻色和费米系统中，同一个能级上的粒子存在关联，在经典极限下，这种关联可以忽略！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

经典统计中的分布和微观状态数

- 经典统计中粒子用广义坐标和广义动量描述
- 将 μ 空间分成均匀的相格 h_0^r

$$\delta q_i \delta p_i = h_0 \text{ 为小量}$$

$$\delta q_1 \delta q_2 \cdots \delta q_r \delta p_1 \delta p_2 \cdots \delta p_r = h_0^r$$

- 在同一个相格内部，具有相同的运动状态

经典力学：h_0可以无限小

量子力学：h_0为普朗克常数

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.5 分布和微观状态

分布可以做如下描述：

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

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

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

粒子数：$a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$

按照玻耳兹曼统计：　$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \right)^{a_l}$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

一个分布对应很多微观态！

处于平衡态系统：

- 每一个微观态出现概率相等；
- 微观态最多的分布，出现的概率最大。

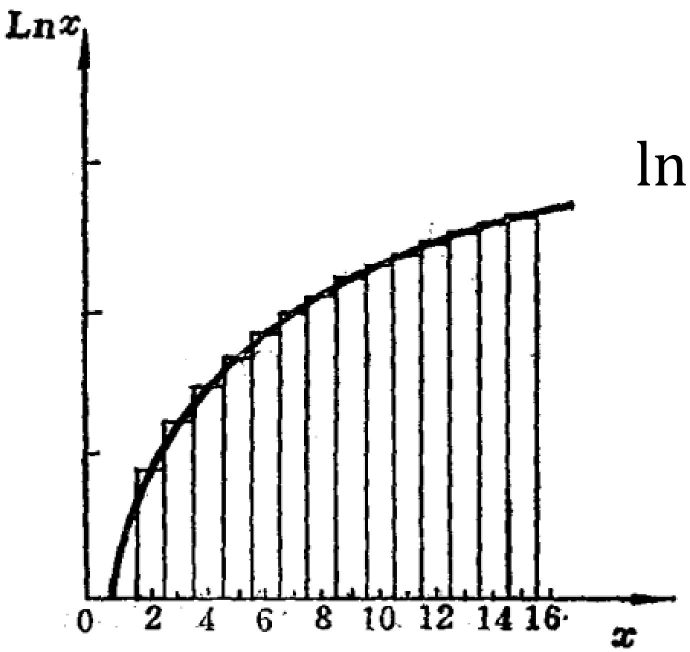
最概然分布！

玻耳兹曼系统粒子的最概然分布？

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

$$\ln m! = m(\ln m - 1) \qquad m >> 1$$



$$\ln m! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \cdots + \ln m$$

$$\approx \int_1^m \ln x \ dx = [x \ln x - x]_1^m$$

$$\approx m(\ln m - 1)$$

斯特林公式

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

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

$$\begin{aligned}
\ln \Omega_{M.B.} &= \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l \\
&\approx N(\ln N - 1) - \sum_l a_l (\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\
&= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l
\end{aligned}$$

为使 $\ln \Omega_{M.B.}$ 极大，令 a_l 有 δa_l 的变化，使得 $\ln \Omega$ 极大的分布 $\{a_l\}$ 必有：$\delta \ln \Omega = 0$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

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

δa_l有约束条件：

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \qquad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

用拉格朗日未定乘子法原理有：

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

可得： $\ln\frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l = 0$， $l = 1, 2, 3, \ldots$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

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

玻耳兹曼系统中粒子的最概然分布

麦克斯韦－玻耳兹曼分布

拉格朗日乘子由约束条件确定：

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

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ 给出最概然分布下，处在能级l的粒子数

能级l上的量子态数为 ω_l

每个量子态s上平均粒子数为：$f_s = \dfrac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

对量子态求和：

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

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

需要说明的几个问题：

1）极大值？二级微分：

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta \sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right)\delta a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$$

玻耳兹曼分布为极大分布！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

2）最概然分布对于的极大微观状态数很陡

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

$$\delta\ln\Omega = 0$$

$$\delta^2\ln\Omega = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$$

于是有：

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

对于 $N \approx 10^{23}$， $\dfrac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$的系统

$$\ln \frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\Delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l = -\frac{1}{2} \times 10^{-10} N$$

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx \exp\left[-\frac{1}{2} \times 10^{13} \right]$$

对最概然分布有极小偏离的分布，微观状态数与最概然分布的微观状态数相比也几近于零！

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

3）推导中的缺陷：

$$\ln a_l! = a_l(\ln a_l - 1)$$

$$a_l >> 1?$$

4）可以推广到多个组元的情况！

系统微观状态数是所有种类粒子微观状态数之积

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.6 玻耳兹曼分布

5）对于经典统计中的玻耳兹曼分布有

$$a_l = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

α和β满足：

$$N = \sum_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

玻色系统和费米系统中粒子最概然分布？

处于平衡态的孤立系统:

N：粒子数

V：体积

E：能量

ε_l：能级

ω_l：能级简并度

$\{a_l\}$：分布

$\{a_l\}$满足：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

玻色系统的微观状态数为：

$$\Omega=\prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$$

费米系统的微观状态数为：

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

对于玻色系统：

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

假设： $a_l>>1,\quad \omega_l>>1$

于是： $\omega_l+a_l-1\approx\omega_l+a_l\,,\quad \omega_l-1\approx\omega_l$

$$\ln m!=m(\ln m-1)$$

令a_l有δa_l得变化，$\ln\Omega$有$\delta\ln\Omega$的变化，若Ω为极大有：

$$\delta\ln\Omega=0$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

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

δa_l有约束条件：

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \qquad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

用拉格朗日未定乘子法原理有：

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

得到：
$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

解得：

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

玻色系统最概然分布！

拉格朗日乘子由下式决定：

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

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

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

同理可得费米系统中粒子的最概然分布：

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

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

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

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.7 玻色分布和费米分布

平均粒子数：

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1}$$

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

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

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.8 三种分布的关系

玻尔兹曼分布： $a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = \dfrac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}$

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

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

α和β由约束条件确定：

$$N = \sum_l a_l$$

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l$$

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.8 三种分布的关系

如果： $e^{\alpha} >> 1$

玻尔兹曼分布：$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

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

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

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

$e^{\alpha} >> 1 \iff \dfrac{a_l}{\omega_l} << 1$

经典极限条件
非简并性条件

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.8 三种分布的关系

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \approx \Omega_{F.D.}$$

满足经典极限条件时，玻色或费米系统中**近独立**粒子在**平衡态**遵从玻尔兹曼分布

定域粒子组成的系统：定域系统，遵从玻尔兹曼分布

顺磁固体、核自旋系统

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.8 三种分布的关系

定域系统和满足经典极限条件的玻色或费米系统

1）分布相同

由分布函数直接导出的热力学量相同

内能、物态方程

2）微观状态数不同

与微观状态数有关热力学量有差别

熵、自由能

作业：1，2，3，4，5，6