

第六章 近独立粒子的最概然分布

第一节：粒子运动状态的经典描述

物质的宏观特性是大量微观粒子行为的集体表现，宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值。这部分内容主要介绍如何描述系统的微观状态。

粒子是指组成宏观物质系统的基本单元，如理想气体的分子、金属的离子或电子、辐射场的光子等。粒子的运动状态是指它的力学运动状态：

- 遵从**经典力学**的运动规律的粒子，其运动状态的描述称为**经典描述**
- 遵从**量子力学**的运动规律的粒子，其运动状态的描述称为**量子描述**

微观上，粒子遵从**量子描述**，但在一定的极限条件下，经典理论仍然具有意义。

如何描述粒子的运动状态：

考虑粒子的自由度为 r ，任一时刻力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 (q_1, q_2, \dots, q_r) 和 r 个广义动量 (p_1, p_2, \dots, p_r) 在该时刻的数值确定。

能量 ε ： $\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$

- 如果存在外场, ε 还是描述外场参量的函数
- μ 空间：用 $q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r$ 共 $2r$ 个变量构成的一个 $2r$ 维空间
- 代表点： μ 空间中的一点，代表一个运动状态
- 粒子的运动： μ 空间中的一条轨道

举例：

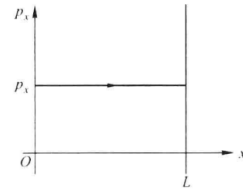
- 1) **自由粒子的情况：**不受力的作用而做自由运动的粒子（如**理想气体的分子或金属中的自由电子**）

自由粒子的动量：

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

自由粒子的能量:

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



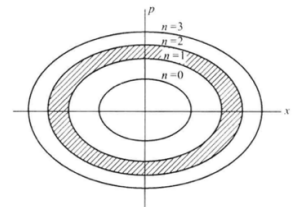
状态描述: 需要确定 $(x, y, z; p_x, p_y, p_z)$

代表点的轨迹: 6 维实空间的一条直线, 粒子做匀速运动, 动量不变。

2) 线性谐振子: 质量为 m 的粒子在弹性力 $F = -Ax$ 作用下的简谐振动。

简谐振动: $\omega = \sqrt{A/m}$ 取决于振幅 A 和振子质量 m

在一定条件下, 分子内原子的振动、晶体中原子或离子在其平衡位置附近的振动都可看作简谐运动。



一维情况谐振子能量: $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$

代表点的轨道: 为椭圆轨道, 面积等于 $\frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$, 能量不同, 椭圆也不同

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

3) 转子: 质量为 m 的质点 A 被具有一定长度的轻杆系于原点 O 时所作的运动

转子能量:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad \text{直角坐标系}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2) \quad \text{球极坐标系}$$

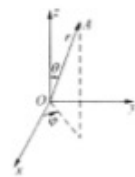
其中, 直角坐标与球坐标之间变化关系为:

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

当 $\dot{r} = 0$ 时, 即质点与原点的距离保持不变, 引入与 θ 、 φ 共轭的动量:

$$p_\theta = mr^2\dot{\theta}$$

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



转子能量: $\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$

$I = mr^2$ 是质点对原点 O 的转动惯量

θ 、 φ : 球极坐标系中质点运动状态的广义坐标.

p_θ 、 p_φ : 球极坐标系中质点运动状态的广义动量.

双原子分子绕其质心的转动看作转子, 约化质量 $m_\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

当选取固定 $\theta = \pi/2$ 时, $p_\theta = 0$, 转子的总角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是一个守恒量

转子能量: $\varepsilon = \frac{p_\varphi^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$

第二节: 粒子运动状态的量子描述

微观粒子 (如光子、电子、质子、中子乃至原子、分子等) 的波粒二象性

- 客观存在的单个实体粒子
- 显示干涉、衍射等波动所特有的现象

德布罗意提出, 能量为 ε 、动量为 \vec{p} 的自由粒子联系着圆频率为 ω 、波矢为 \vec{k} 的平面波, 称为德布罗意波.

能量与 ω 的关系: $\varepsilon = \hbar \omega$

动量与 \vec{k} 的关系: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

其中, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

波粒二象性的重要结果: 微观粒子不可能同时具有确定的动量和坐标, 即

不确定关系: 粒子坐标 q 的不确定值 Δq 和相应动量 p 的不确定值 Δp 之间满足

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

$$\Delta q \rightarrow 0, \quad \text{则} \Delta p \rightarrow \infty \quad \text{说明微观粒子的运动不是轨道运动}$$

$$\Delta p \rightarrow 0, \quad \text{则} \Delta q \rightarrow \infty$$

量子态: 是在量子力学中微观粒子的运动状态, 量子态由一组量子数表征, 这组量子数的数目等于粒子的自由度数.

举例:

1) **线性谐振子**: 圆频率为 ω 的线性谐振子, 自由度为 1

能量的可能值:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

能级分立, 等间距

n 是表征振子的运动状态和能量的量子数

2) **转子能量的可能值**:

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I} \quad \text{其中, } L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

与经典理论中 L 可以取任意值不同, 量子理论中, L^2 只能取分立值

对于一定的 l , 角动量在其本征方向(取为 z 轴)的投影 L_z 只能取分立值:

$$L_z = m\hbar \quad m = -l, -l+1, \dots, l \quad \text{共 } 2l+1 \text{ 个可能的值}$$

量子理论中 m 的取值**空间量子化**, 与经典运动中 m 在空间取向任意不同

量子态: 转子的运动状态由 (l, m) 两个量子数表征

转子的能量:

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

能量只取决于量子数 l

简并度: 能级为 ε_l 的量子态有 $2l+1$ 个, 我们说能级 ε_l 是简并的, 其简并度为 $2l+1$.

3) **自旋角动量**: 某些基本粒子具有内禀的角动量, 称为**自旋角动量** S

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

- S 称为自旋量子数, 可以是整数或半整数

- S 的值是基本粒子的固有属性. 例如电子的自旋量子数等于 $\frac{1}{2}$

量子态: 由自旋角动量的**大小**(自旋量子数 S)及其在本征方向的**投影** S_z 确定

S_z 的可能取值(以 z 表示本征方向):

$$S_z = m_s\hbar \quad m_s = S, S-1, \dots, -S \quad \text{共 } 2S+1 \text{ 个可能的值}$$

以电子在磁场中的自旋为例:

电子自旋角动量: 自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$

电子荷质比：自旋磁矩 μ 与自旋角动量 S 的比值 $\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m}$

存在外磁场时，自旋角动量的本征方向沿外磁场方向： $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$

自旋磁矩在z方向的投影为： $\mu_z = \mp \frac{e\hbar}{2m}$

电子在外磁场中的能量为： $-\mu \cdot B = \pm \frac{e\hbar}{2m} B$

4) 非相对论性的自由粒子

考虑一个质量为 m 的一维自由粒子的运动。假设粒子在一个长度为 L 的容器中运动，为简单起见，取周期边界条件。周期性边界条件要求粒子可能的运动状态，其德布罗意波长 λ 的整数倍等于容器的长度。即：

德布罗意关系：

$$L = |n_x| \lambda, \quad |n_x| = 0, 1, 2, \dots$$

波矢 k 的可能值：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

动量的可能值：

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

能量的可能值：

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

三维情况：量子数： n_x, n_y, n_z

动量的可能值：

$$\begin{cases} p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x & n_x = 0, \pm 1, \dots \\ p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y & n_y = 0, \pm 1, \dots \\ p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z & n_z = 0, \pm 1, \dots \end{cases} \quad (*)$$

能量的可能值：

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

- 粒子的运动状态由三个量子数 n_x, n_y, n_z 表征
- 能级只取决于 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 的数值, 因此有能级简并, 即: 处在一个能级的量子状态一般不止一个

例如: 能级 $\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$ 有 6 个量子态, 其简并度为 6

$$n_x = 0, \quad n_y = 0, \quad n_z = \pm 1$$

$$n_x = 0, \quad n_y = \pm 1, \quad n_z = 0$$

$$n_x = \pm 1, \quad n_y = 0, \quad n_z = 0$$

粒子局域在微观大小的空间范围内运动, 例如电子在原子大小的范围、核子在原子核大小的范围内运动, 上式给出的动量值和能量值的分立性是显著的。

如果粒子是在宏观大小的容器内运动, 动量值和能量值是准连续的。

量子态数: 在体积 $V = L^3$ 内, 在 $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + d\vec{p}$ 范围内的量子态数

由(*)可知, p_x 与 n_x 是一一对应的, 因此在

$$\begin{cases} p_x \rightarrow p_x + dp_x \\ p_y \rightarrow p_y + dp_y \\ p_z \rightarrow p_z + dp_z \end{cases} \quad \text{范围内可能的 } p_x, p_y, p_z \text{ 的数目为} \quad \begin{cases} dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \\ dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y \\ dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z \end{cases}$$

自由粒子的量子态: 由 p_x, p_y, p_z (或 n_x, n_y, n_z) 的数值表征

自由粒子的量子态数:

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

上式可以理解为: 将 μ 空间的体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 除以相格大小 h^3 而得到的三维自由粒子在 $V dp_x dp_y dp_z$ 内的量子态数, 即:

$$\text{量子态数} = \frac{\text{体积}}{\text{相格}} = \frac{d\Omega}{h^r} = \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h^r}$$

相格大小为 $h^r \rightarrow$ 由不确定性关系给出, 其中 r 粒子自由度

自由粒子的动量在球极坐标 p 、 θ 、 φ 的表示:

$$\begin{cases} p_x = p \sin \theta \cos \varphi \\ p_y = p \sin \theta \sin \varphi \\ p_z = p \cos \theta \end{cases}$$

动量空间的体积元: $p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$

在体积 V 内, 动量大小和方向在

$$\begin{cases} p \rightarrow p + dp \\ \theta \rightarrow \theta + d\theta \\ \varphi \rightarrow \varphi + d\varphi \end{cases} \quad \text{范围内}$$

自由粒子可能的状态数:

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

进一步对 θ 、 φ 积分: $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi$

可得到, 在体积 V 内, 动量大小在 $p \rightarrow p + dp$ 的自由粒子可能的状态数:

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

在此基础上, 进一步做变量代换:

$$\varepsilon = p^2/2m$$

$$p = \sqrt{2m\varepsilon} \Rightarrow dp = \sqrt{2m} \frac{\varepsilon^{-1/2}}{2} d\varepsilon$$

可得到, 在体积 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 自由粒子可能的状态数:

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} 2m\varepsilon \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

即: 在体积 V 内, 能量大小在 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的自由粒子可能的状态数:

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

以上的计算没有考虑粒子的自旋. 如果粒子的自旋不等于零, 还要计及自旋的贡献.

第三节: 系统微观运动状态的描述

上一节介绍了粒子运动状态的经典描述和量子描述, 接下来讨论如何描述**整个系统的微观运动状态**. 所谓系统的微观运动状态就是它的**力学运动状态**. 仅限于讨论由全同和近独立粒子组成的系统。

(1) **全同粒子组成的系统**: 由具有完全相同的内禀属性(相同质量、电荷自旋等)的同类粒子组成的系统. 如 ${}^4\text{He}$ 原子组成的氦气或自由电子组成的自由电子气体.

(2) **近独立粒子组成的系统**: 指系统中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相互作用, 将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和:

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

- ε_i 是第 i 个粒子的能量, 第 i 个粒子的坐标和动量以及外场参量的函数, 与其它粒子的坐标和动量无关.
- N 是系统的粒子总数, 粒子间除相互碰撞的瞬间, 没有其它相互作用
- 理想气体可看成是一个近独立粒子体系的例子

特别说明: 近独立粒子之间仍然有相互作用, 否则系统无法达到热力学平衡状态.

全同性对近独立粒子统计的影响:

经典力学对系统微观运动状态描述: N 个粒子组成的系统, 每个粒子自由度为 r

第 i 个粒子:

r 个广义坐标: $q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{ir}$

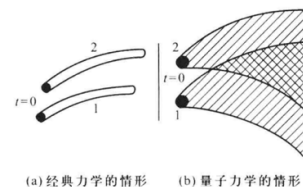
r 个广义动量: $p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{ir}$

整个系统微观运动状态: 需要确定 $2Nr$ 个变量来确定系统微观状态



经典物理中全同粒子可分辨: 交换($i \rightarrow j, j \rightarrow i$), 交换后, 系统力学运动状态不同.

在 μ 空间中: 一个点代表一个粒子在某一时刻的力学运动状态. 由 N 个全同粒子组成的系统在某一时刻的微观运动状



态可在 μ 空间中用 N 个点表示. 在经典力学中, 交换两个代表点在 μ 空间的位置, 相应的系统的微观状态是不同的.

微观粒子全同性原理: 全同粒子是不可分辨的, 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运动状态. 该原理与经典物理关于全同粒子可以分辨的论断是完全不同的. 原因在于: 经典粒子的运动是轨道运动, 可以跟踪经典粒子的运动而加以辨认, 而量子粒子具有波粒二象性, 它的运动不是轨道运动, 原则上不可能跟踪量子粒子的运动. 假设在 $t = 0$ 时确知两个粒子的位置, 在 $t > 0$ 时的某一地点发现粒子时, 已经不能分辨是哪个粒子.

全同粒子可分辨: 系统微观运动状态的确定归结为确定每个粒子的个体量子态.

不可分辨的全同粒子: 系统微观运动状态的确定归结为确定每一个体量子态上的粒子数, 即确定由每一组量子数所表征的个体量子态上各有多少个粒子.

对近独立粒子系统的统计起关键作用的因素是构成系统的粒子的统计性质。自然界中微观粒子可分为两类:

- **费米子:** 自旋量子数为半整数

例如电子、 μ 子、质子、中子等自旋量子数都是 $\frac{1}{2}$, 是费米子

- **玻色子:** 自旋量子数为整数

例如光子自旋量子数为1, π 介子自旋量子数为0, 是玻色子.

复合子: 在原子核、原子和分子等复合粒子中,

- 凡是由玻色子构成的复合粒子是玻色子.

- 由偶数个费米子构成的复合粒子也是玻色子.

例如, ${}^1_1\text{H}$ 原子、 ${}^2_1\text{H}$ 核、 ${}^4_2\text{He}$ 核、 ${}^4_2\text{He}$ 原子等是玻色子.

- 由奇数个费米子构成的复合粒子是费米子

例如, ${}^2_1\text{H}$ 原子、 ${}^3_1\text{H}$ 核等是费米子.

费米系统: 由费米子组成的系统, 遵从泡利不相容原理.

一个个体量子态最多能容纳一个费米子

1925 年泡利根据原子光谱的实验结果分析电子在原子中的状态时发现.

玻色系统: 由玻色子组成的系统, 不受泡利不相容原理的约束.

处在同一个体量子态的玻色子数目不受限制

量子力学之前, 玻耳兹曼把粒子看作可分辨的, 并导出了这种粒子的统计分布.

玻耳兹曼系统: 由可分辨的全同近独立粒子组成

处在一个个体量子态上的粒子数不受限制的系统

举例说明玻耳兹曼系统、玻色系统和费米系统的区别.

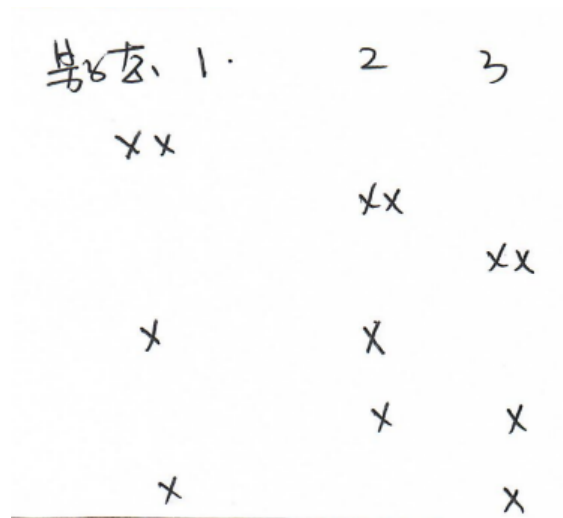
设系统含有两个粒子, 粒子的个体量子态有 3 个.

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	2	3
A·B	0	0
0	AB	0
0	0	AB
A	B	0
A	0	B
0	A	B
B	A	0
B	0	A
0	B	A

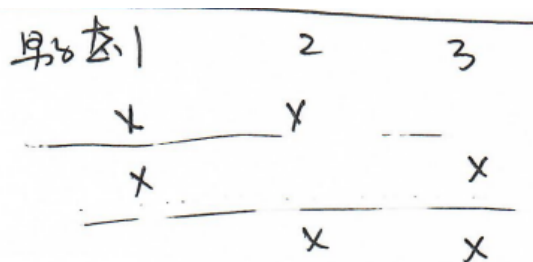
玻耳兹曼系统, 可以有 9 个不同的状态

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



对于玻色系统, 可以有 6 个不同的状态

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



对于费米系统, 可以有 3 个不同的微观状态

由此可见, 系统的统计性质对于构成系统的粒子的统计性质有很强的依赖关系。忽略构成系统的微观粒子的一切量子效应 (如粒子全同性、泡利不相容原理等), 在经典力学基础上建立的统计物理学称为经典统计物理学. 在量子力学基础上建立的统计物理学称为量子统计物理学. 两者在统计原理上是相同的, 区别在于对微观运动状态的描述. 在一定的极限条件下, 可以由量子统计得到经典统计的结果.

第四节: 等概率原理

本节首先讲述平衡态统计物理的基本假设——**等概率原理**.

统计物理中，我们研究的是在给定条件下，由大量粒子组成的系统的宏观性质。系统的**宏观状态**，是由系统状态参量来表征系统的平衡态（如孤立系统 N, V, E ）。

- 宏观物质系统由大量微观粒子构成, 其粒子数的典型数值为 $10^{23}/\text{mol}$.
- 系统能量是在 E 附近的一个狭窄的能量范围内, $E \rightarrow E + \Delta E$ 之间,
 $|\Delta E|/E < 1$, 不存在与外界完全没有相互作用的严格的孤立系统,
- 系统的状态参量给定之后, 处在平衡态的系统的所有宏观物理量就都具有确定值, 系统就处在一个确定的平衡态.

与宏观状态相对应的**微观状态**，即前一节讲述的力学运动状态，是大量的，且不断发生极其复杂的变化。

宏观物理量：宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现, 宏观物理量是相应微观物理量的**统计平均值**. 不需要、也没有必要追随微观状态的复杂变化. 只要知道各个微观状态出现的概率, 就可以用统计方法求微观量的统计平均值, 因此,
确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题.

等概率原理认为，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**概率相等**。等概率原理由玻耳兹曼在 19 世纪 70 年代提出，统计物理中是一个基本假设.它是平衡态统计物理的基础，其正确性由它的种种推论都与客观实际相符而得到肯定。

第五节：分布和微观状态

考虑一个由大量全同近独立的粒子组成的系统，具有确定的：粒子数 N 、能量 E 、体积 V 。

N 个粒子在各能级 $\varepsilon_l (l = 1, 2, \dots)$ 的分布可以描述如下：

能级： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

简并度： $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$

粒子数： $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

即：能级 ε_l 上有 a_l 个粒子，其中，符号 $\{a_l\}$ 表示数列 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ ，称为一个**分布**
分布 $\{a_l\}$ 满足条件： N 、 E 、 V 确定的系统

$$\sum_l a_l = N$$

$$\sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

给定一个分布 $\{a_l\}$ ，只确定了在每一个能级 ε_l 上的粒子数 a_l ，系统还可以有许多不同的微观态。这种一对多的关系来源于能量的简并，粒子的可分辨、不可分辨、全同性粒子的特性以及泡利不相容原理。因此，对于具有不同统计性质的粒子组成的不同系统，给定分布 $\{a_l\}$ ，对应的微观状态数不同，还需要确定处在各能级 ε_l 上的是哪 a_l 个粒子，以及在每一能级 ε_l 上 a_l 个粒子占据其 ω_l 个量子态的方式。

- **玻耳兹曼系统**：确定系统的微观状态要求确定每一个粒子的个体量子态。
- **玻色/费米系统**：确定微观状态数须对每一个能级确定 a_l 个粒子占据其 ω_l 个量子态的方式。

分布 $\{a_l\}$ 可对应多少个系统的微观状态？

- 1) **玻耳兹曼系统**：粒子可以分辨、每个量子态能容纳的粒子数不受限制
 - 粒子可分辨，因此可以对粒子加以编号
 - a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态时，是彼此独立、互不关联的
 - 第一个粒子可以占据 ω_l 个量子态中的任何一态，有 ω_l 个占据方式，由于一个量子态可以容纳的粒子数不受限制，在第一个粒子占据了某一态以后，第二、第三、……个粒子仍然有 ω_l 中可能的占据方式
 - $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ 个编号的粒子分别占据能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$ 上各量子态的方式总数： $\prod_l \omega_l^{a_l}$
 - 粒子可分辨，将处在不同能级的粒子加以交换将给出系统的不同状态：

将 N 个粒子加以交换，交换数是 $N!$

在同一能级上 a_l 个粒子的交换数 $\prod_l a_l!$

玻耳兹曼系统, 与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数:

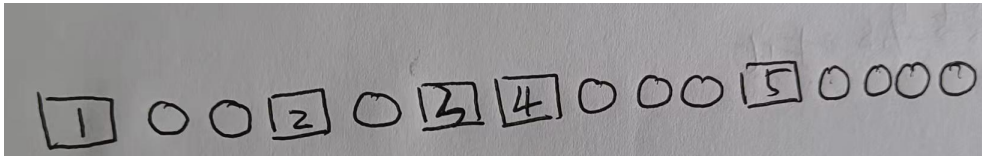
$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

M. B表示麦克斯韦-玻尔兹曼统计

2) **玻色系统:** 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.

首先计算 a_l 个粒子占据能级 ϵ_l 上的 ω_l 个量子态有多少种可能方式. 为了计算这个数目, 以 $\boxed{1}$, $\boxed{2}$, ...表示量子态 1, 2, ..., 以 \circ 圈代表粒子, 将它们排成一行, 使最左方为量子态 1. 下图表示 5 个量子态和 10 个粒子的一种排列

(量子态 1 由 2 个粒子、量子态 2 由 1 个粒子、量子态 3 上没有粒子、量子态 4 有 3 个粒子、量子态 5 有 4 个粒子。



a_l 个粒子占据能级 ϵ_l 上的 ω_l 个量子态的可能方式:

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

其中,

- $(\omega_l + a_l - 1)!$ 为最左方固定为量子态1, 对其余的量子态和粒子总数 $(\omega_l + a_l - 1)$ 进行排列
- $a_l!$ 为粒子数相互交换
- $(\omega_l - 1)!$ 为量子态之间相互交换

将各能级的结果相乘, 就得到:

玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数:

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

B. E表示玻色-爱因斯坦统计

3) **费米系统:** 粒子不可分辨, 每一个个体量子态最多只能容纳一个粒子

a_l 个粒子占据能级 ϵ_l 上的 ω_l 个量子态, 相当于从 ω_l 个量子态中挑出 a_l 个来为粒子所占据 ($\omega_l \geq a_l$), 可能的方式为:

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

将各能级的结果相乘, 就得到:

费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数:

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

F.D表示费米-狄拉克统计

讨论:

在玻色/费米系统中, 如果任一能级 ε_l 上粒子数均远小于该能级的量子态数, 即

$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$, 玻色系统的微观状态数可近似为:

$$\begin{aligned}\Omega_{B.E.} &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \\ &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l}{a_l!} \\ &\approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}\end{aligned}$$

费米系统的微观状态数也可近似为:

$$\begin{aligned}\Omega_{F.D.} &= \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{\omega_l(\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} \\ &\approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}\end{aligned}$$

- $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$ 称为**经典极限条件**, 也称**非简并性条件**. **经典极限条件**表示, 在所有的能级, 粒子数都远小于量子态数. 即平均而言处在每一个量子态上的粒子数均远小于 1.
- a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态时本来存在关联, 但在满足经典极限条件的情形下, 由于 $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$, 粒子间的关联可以忽略. 这时 $\Omega_{B.E.}$ 和 $\Omega_{F.D.}$ 都趋于 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$.

- $N!$ 是 N 个粒子的全排列数目。经典极限下，玻色/费米统计的微观状态数目都退化到经典的、有粒子全同性原理影响的玻尔兹曼分布的数目。 $N!$ 是量子的全同性原理在经典极限下的“痕迹”。这个因子使得理想气体的熵函数变为广延量，从而避免了“吉布斯佯谬”。**粒子全同性原理的影响只表现在因子 $1/N!$ 上。**

第六节：玻耳兹曼分布

上节求出了与一个分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数. 根据等概率原理, 对于处在平衡态的孤立系统, 每一个可能的状态出现的概率是相等的。因此, 在一定的约束条件下, 微观状态数最多的分布, 出现的概率最大, 称为最概然分布。确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题。本节推导玻耳兹曼系统粒子的最概然分布, 称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布。

最概然分布：微观状态数最多的分布, Ω 为极大的分布

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

等式两侧取对数:

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

利用 Stirling 公式:

$$\ln m! = m(\ln m - 1), \quad m \gg 1$$

假设所有的 a_l 都很大:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned}$$

Ω 为极大: 令各 a_l 有 δa_l 的变化, $\ln \Omega$ 将因而有 $\delta \ln \Omega$ 的变化

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l = 0 \quad (* 1)$$

δa_l 不完全独立，满足约束条件：

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l, & E &= \sum_l \varepsilon_l a_l \\ \delta N &= \sum_l \delta a_l = 0, & \delta E &= \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0 \end{aligned} \quad (* 2)$$

拉格朗日乘子法/拉氏乘子法：

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

其中 α 、 β 为拉氏乘子，可以取任何数值

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

各 δa_l 可以独立取值，要求各 δa_l 的系数等于零

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

即：

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

参量 α 、 β 由式(2)确定

$$\begin{aligned} N &= \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ E &= \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \end{aligned}$$

*式给出最概然分布下在能级 ε_l 的粒子数。能级 ε_l 有 ω_l 个量子态，处在其中任何一个量子态的平均粒子数是相同的。因此处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均数目 f_s 为：

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

粒子数和能量的求和也可以按照量子态求和：

$$\begin{aligned} N &= \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \\ E &= \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \end{aligned}$$

\sum_s 对粒子所有量子态求和

最概然分布要求 $\ln \Omega$ 的一级微分等于零,但还要证明 $\ln \Omega$ 的二级微分小于零

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

由于 $a_l > 0$, $\delta^2 \ln \Omega < 0$. 因此是最概然分布.

- 玻耳兹曼分布出现的概率是最大的: 当 N 很大时, 与最概然分布相应的 Ω 的极大值非常陡, 使其它分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几近于零.

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

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

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

如果假设对玻耳兹曼分布的相对偏离为 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$, 则

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

对于 $N \approx 10^{23}$ 的宏观系统,

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

这说明最概然分布的微观状态数非常接近于全部可能的微观状态数.

几点说明:

- 处在平衡态下的孤立系统, 每一个可能的微观状态出现的概率相等, 如果我们忽略其它分布而认为在平衡状态下粒子实质上处在玻耳兹曼分布, 所引起的误差应当是可以忽略的.
- 前面推导中, 对所有的 a_l 都应用了近似 $\ln m! = m(\ln m - 1)$, $m \gg 1$. 这要求所有的 a_l 都远大于 1. 这个条件实际上往往并不满足. 后面将用巨正则系综理论导出近独立的玻耳兹曼粒子在其个体能级上的平均分布.

- 经典统计中玻耳兹曼分布的表达式，可根据玻尔兹曼分布的表达式写出来，
不过简并度 ω_l 需要用 $\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$ 替代：

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

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

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

第七节：玻色分布和费米分布

本节导出玻色系统和费米系统中粒子的最概然分布

平衡态孤立系统, 具有确定的粒子数 N 、体积 V 和能量 E

玻色系统：

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

费米系统：

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

根据等概率原理, 对于处在平衡状态的孤立系统, 每一个可能的微观状态出现的概率是相等的.

因此, 使 Ω 为极大的分布, 出现的概率最大, 是最概然分布.

玻色系统：

假设 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$

$$\Rightarrow \omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l$$

$$\omega_l - 1 \approx \omega_l$$

应用 Stirling 公式：

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \sum_l [\ln (\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln (\omega_l - 1)!] \\ &= \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln (\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]\end{aligned}$$

令 a_l 有 δa_l 的变化, $\ln \Omega$ 将有 $\delta \ln \Omega$ 的变化.

最概然分布, Ω 为极大:

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

利用约束条件:

$$N = \sum_l a_l = 0$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l a_l = 0$$

$$\begin{cases} \delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \\ \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0 \end{cases}$$

拉氏乘子法: 用拉氏乘子 α 和 β 乘这两个式子, 并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去

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

根据拉氏乘子法原理, 上式中每一个 δa_l 的系数都必须为零

$$\ln (\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad \text{玻色-爱因斯坦分布, 简称玻色分布}$$

拉氏乘子 α 和 β 由粒子数 N 和能量 E 确定

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

费米系统:

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

假设 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1, \omega_l - a_l \gg 1$, 上式可近似为

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

令 $\delta \ln \Omega = 0$ ，用类似于推导玻色分布的方法处理

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad \text{费米-狄拉克分布，简称费米分布}$$

拉氏乘子 α 和 β 由粒子数 N 和能量 E 确定

$$\begin{cases} N = \sum \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \\ E = \sum \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \end{cases}$$

往往将 β 当作由实验条件确定的已知参量，或者将 α 和 β 都当作由实验条件确定的已知参量，而由上式确定系统的平均总粒子数和内能。

能级 ε_l 有 ω_l 个量子态，处在其中任何一个量子态上的平均粒子数应该是相同的。因此处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数为

$$\begin{aligned} f_s &= \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1} \\ N &= \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1} \\ E &= \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1} \end{aligned}$$

\sum_s 为对粒子的所有量子状态求和

说明：

- 推导中应用了 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1$ 等条件。这些条件实际往往并不满足。
- 后面会用巨正则系综理论导出近独立的玻色（费米）粒子在其个体能级上的平均分布。

三种分布的关系

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

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

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

参数 α 和 β 由下述条件确定

$$\begin{cases} N = \sum_l a_l \\ E = \sum_l \varepsilon_l a_l \end{cases}$$

如果 $e^\alpha \gg 1$, 则玻色和费米分布都过渡到玻耳兹曼分布

当 $e^\alpha \gg 1$ 时 $\leftrightarrow \frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$ 对所有的 l 也成立

经典极限条件或非简并性条件

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

- 由于 N 是常数, 在求 Ω 的极大值而导出最概然分布时, 因子 $1/N!$ 对结果没有影响, 对 $\frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!}$ 或 $\Omega_{\text{M.B.}}$ 求极值给出相同的分布.
- 这从另一角度说明, 在满足经典极限条件时, 玻色(费米)系统中的近独立粒子在平衡态遵从玻耳兹曼分布.