第六章

近独立粒子的最概然分布

统计物理：关于热现象的微观理论。

研究对象：大量微观粒子组成的宏观物质系统。（微观粒子：如分子、原子、自由电子、光子等）

体系：所要研究的宏观物质，也称为系统。

子系：组成体系的不再分割的单元（如分子、原子等），子系也称为“微观粒子”，“粒子”，“分子”

体系的宏观状态：由宏观物理量所决定的体系状态。如由体积和压强所规定的气体状态。

体系的微观状态：由描述子系微观运动的物理量所决定的体系状态。譬如给出一个子系的坐标、速度，这样给出的体系状态叫体系的微观状态。可见宏观状态比较“笼统”，而微观状态比较“精细”。

经典统计：粒子满足经典力学规律（运动状态的经典描述）

量子统计：粒子满足量子力学规律（运动状态的量子描述）

统计物理认为:

宏观性质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。

在一定条件下，经典统计是一个极好的近似。

本章内容：**经典描述；量子描述；三种分布函数及相应的微观状态数。**

§6.1 粒子运动状态的经典描述

遵守经典力学运动规律的粒子，称为经典粒子。

1. 具有“颗粒性”：有一定的质量、电荷等性质。

2. 轨道运动：满足牛顿定律。给定初时刻的 $\vec{r}$、$\vec{p}$ ，可确定其运动轨迹（确定性描述）。经典粒子可以被“跟踪”。

3. 可以分辨：经典全同粒子可以分辨。

具有完全相同属性（质量、电荷、自旋等）的同类粒子称为全同粒子。

4. 能量是连续的：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。

一、μ 空间（相空间）：粒子位置和动量构成的空间

经典力学：确定一个粒子的运动状态用 $\vec{r}$ 和 $\vec{p}$。

自由度 $r=1$（曲线上运动）：x 和 p_x 描述其状态；

$r=3$（3D空间中运动)：x, y, z 和 p_x, p_y, p_z 描述状态。

若粒子有内部运动，则 r 更大。如双原子分子$\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$

一般地，设粒子的自由度为 r， 其力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1、q_2、…q_r 和相应的 r 个广义动量 p_1、p_2、…p_r 共 $2r$ 个量的值确定。粒子能量 ε：

$$\varepsilon=\varepsilon\left(q_1, q_2, \cdots, q_r ; p_1, p_2, \cdots, p_r\right)$$

总之，微观粒子运动状态的经典描述是采用粒子的坐标和动量共同描述的方法。

用单粒子的广义坐标和广义动量 $q_1, q_2, \ldots q_r$； $p_1, p_2, \ldots p_r$ 为直角坐标构成 $2r$ 维空间，**称为粒子相空间（即 μ 空间）**。

例如：单原子分子 $r=3$ ，μ 空间是6维。

刚性双原子分子 $r=5$，μ空间是10维的。

粒子在某时刻的力学运动状态（q_1、…p_r ）可用 μ 空间中的一个点表示，称为粒子运动状态的代表点。

μ空间中的代表点与粒子的运动状态一一对应。这样：

（1）μ 空间中的一个代表点表示粒子的一个状态，

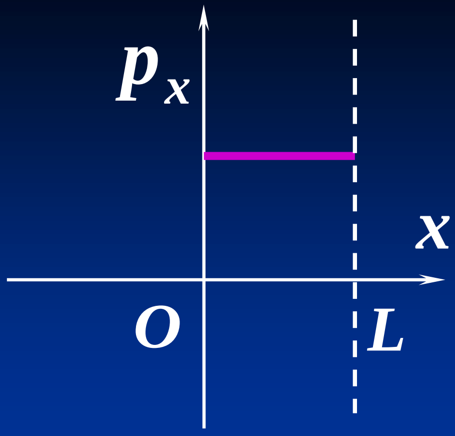
（2）当粒子运动状态随时间改变时，相应地代表点在 μ 空间中移动，描绘出一条轨迹称为**相轨道**（相迹）。

（3）N 粒子系统，需N个代表点描述系统的一个微观状态。

（4）μ 空间中的体积元：各轴上截取$dq_1, dq_2, \ldots, dq_r, dp_1, dp_2, \ldots, dp_r$，则围成 μ 空间中的体积元：

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

二、经典描述方法例子



1、自由粒子

不受外力作用的粒子（如理想气体分子、金属自由电子等），其能量

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

① **1*D*自由粒子：限制在长 *L* 范围内（线状材料等）；互相正交的 *x*、p_x 轴构成2*D*的*μ*空间。相轨道“——”等能面是一条直线。**

② **3*D*自由粒子：*r* = 3，设粒子处于体积 *V* 中。状态由 *x*、*y*、*z*、p_x、p_y、p_z 确定，*μ*空间是 6 维的。**

粒子能量：$\varepsilon = \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) / 2m$

动量子空间的半径：$p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} = \sqrt{2m\varepsilon}$

相空间的体积（动量小于p时）

$$\Omega = \iiint dxdydz \iiint dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3}\pi V(2m\varepsilon)^{3/2}$$

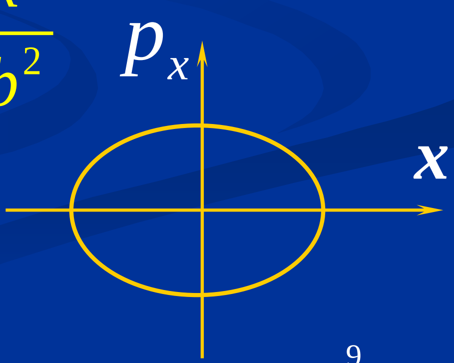
等能面（在动量子空间中）是半径为的 $\sqrt{2m\varepsilon}$ 球面。

2、线性谐振子

质量为 m 的粒子在力 $f = -kx$ 作用下的一维简谐振动（如双原子分子；晶体中格点上的原子、离子等）。

自由度为 1，某时刻粒子状态为（x, p_x）。μ空间为二维。若给定振子的能量 ε， 运动轨迹由如下方程确定：

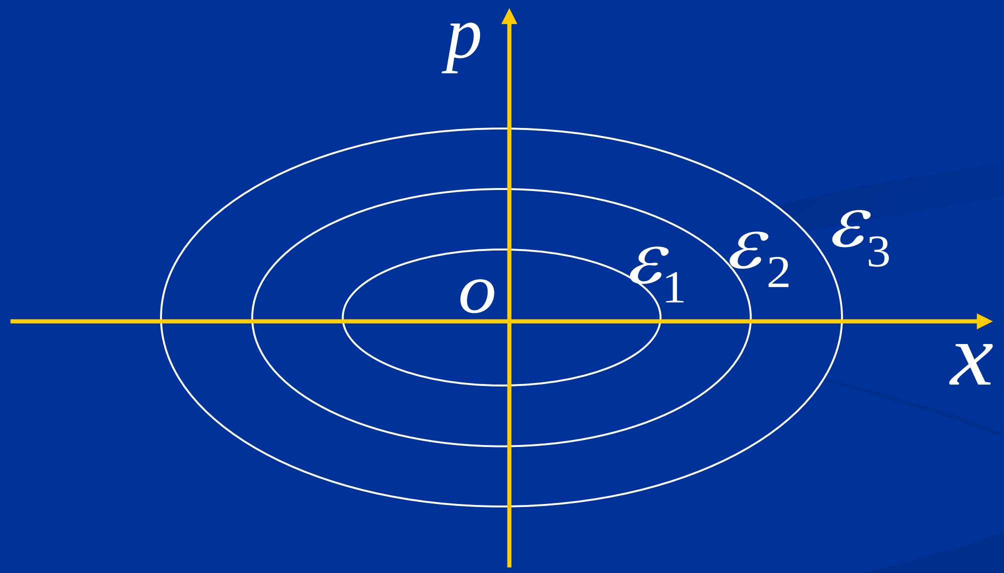
$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \qquad 1 = \frac{p_x^2}{2m\varepsilon} + \frac{m\omega^2}{2\varepsilon}x^2 = \frac{p_x^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2}$$



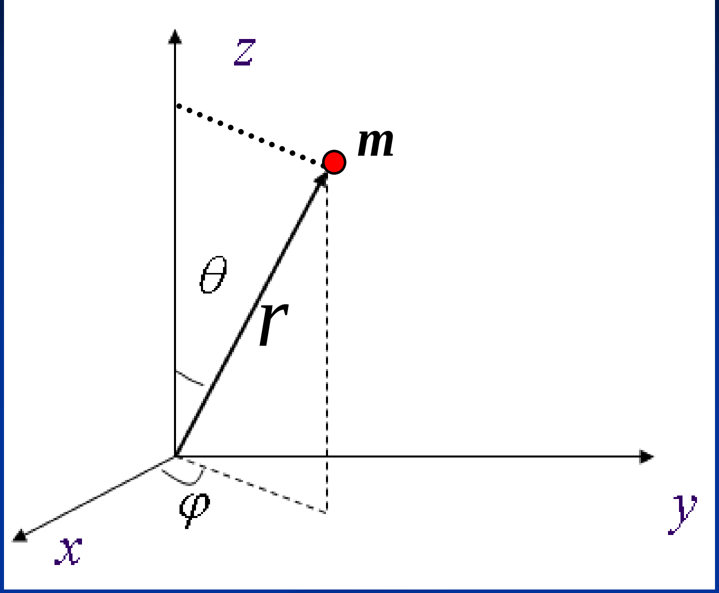
两个半轴长度 $a = \sqrt{2m\varepsilon}$ $\quad b = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$

即相空间中的**等能面**为椭圆。其面积为

$$S = \pi ab = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$$



3、转子　质量为 m 的质点绕O点转动（设半径不变）



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

(r, θ, φ) 描述质点的位置

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

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

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

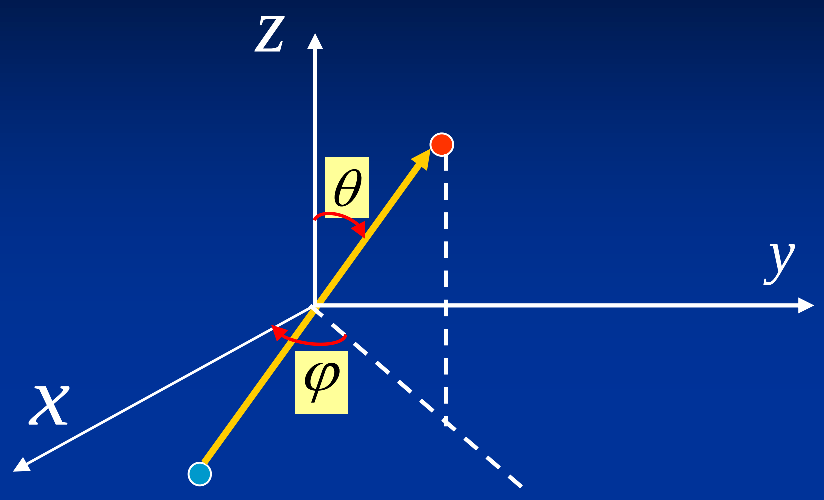
与 θ, φ 共轭的动量　$p_\theta = mv_\theta r = m \cdot r\dot{\theta} \cdot r = mr^2\dot{\theta}$

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

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

其中转动惯量 $I = mr^2$

两体或多体绕质心的转动也可看成一个转子



多体能量为

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

平面转子：

$$\theta = \pi/2 \qquad p_\theta = 0 \qquad p = p_\varphi \qquad \varepsilon^r = \frac{p^2}{2I}$$

§ 6.2 粒子运动状态的量子描述

一、粒子微观运动状态的量子描述

1、波粒二象性

德布罗意于1924年提出，一切微观粒子都具有波粒二象性(中子衍射)。ε、p 与ω 、k 存在德布罗意关系

$$\varepsilon = \hbar\omega \qquad \vec{p} = \hbar\vec{k} \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

h—普朗克常数，它的量纲是

[时间]·[能量]=[长度]·[动量]=[角动量]

常称为作用量子——经典描述或量子描述的判据。

2、不确定关系（测不准原理）

微观粒子的坐标和动量不可能同时具有确定的值。

用Δq 表示粒子坐标的不确定值，Δp 表示动量不确定值，

则 $\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ 或 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

3、波函数描写态

微观粒子的 $\vec{r}$ 和 $\vec{p}$ 不能同时具有确定值——不是轨道运动。用波函数描述状态：$|\psi(\vec{r},t)|^2$ 表示 t 时刻 $\vec{r}$ 处粒子出现的概率密度。

4、状态的分立性

量子力学中，微观粒子的运动状态称为量子态。它由一组量子数来表征，其数目等于粒子的自由度数。

状态所对应的力学量（如能量 ε 等）不连续——状态量子化。

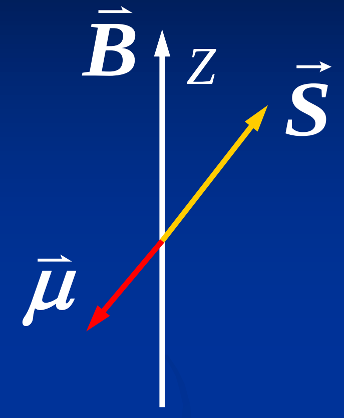
电子轨道——电子出现概率最大的地方。

5、全同性原理

全同粒子不可分辨，任意交换一对粒子不改变系统状态。

二、量子描述例子

1、外场中的电子自旋



电子自旋产生磁矩

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{m}\vec{S}$$ $\vec{S}$ 为自旋角动量

沿磁场方向 $$\mu_z = -\frac{e}{m}S_z$$

而 $$S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$$ （自旋方向取向量子化）

所以 $$\mu_z = \mp\frac{e\hbar}{2m}$$ $$\varepsilon = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \pm\frac{e\hbar}{2m}B = m_s\frac{e\hbar B}{m}$$

即外场中的电子自旋状态只需要一个量子数 $\boldsymbol{m_s}$ 即可描写其状态，它取两个分立值 $\pm\frac{1}{2}$

2、自由粒子

（1）一维自由粒子：

自由运动的粒子被限制在边长为 L 的一维容器中。波函数要满足一定的边界条件，采用周期性条件，即

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

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

量子数 $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

正号表示正向传播

负号表示反向传播

所以 $p_x = \hbar k_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x$ 即动量只能取分立的值。

能量 $\varepsilon=\dfrac{p_x^2}{2m}=\dfrac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}n_x^2$ 能量也是分立的。

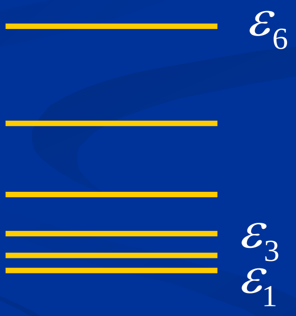
表明：① 用一个量子数就可以确定粒子的动量、能量。

② 粒子状态是分立的——能级。

③ 各能级的简并性：$\boldsymbol{n_x}$=±1是不同状态 ——简并。

④ 能级间隔大小与$\boldsymbol{L}$、$\boldsymbol{m}$成反比。

$$\Delta\varepsilon_n=\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(2n+1)$$



显然，若$\boldsymbol{L}\to\infty$时，$\Delta\,\boldsymbol{\varepsilon}\to\boldsymbol{0}$，即能量此时是连续的。故粒子在宏观尺度上量子效应不显著，可用经典方法描述。

（2）三维自由粒子：

设自由粒子在边长为L的方盒子中运动。粒子的运动满足薛定谔方程。由周期性边界条件得

$$p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \qquad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \qquad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$

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

量子态即由三个量子数来确定。状态是量子化的。

对于一定的能量 ε，可包含多个量子态——能级简并。

简并性讨论：

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$\left.\begin{aligned} n_x = n_y = 0 \qquad & n_z = \pm 1 \\ n_x = n_z = 0 \qquad & n_y = \pm 1 \\ n_y = n_z = 0 \qquad & n_x = \pm 1 \end{aligned}\right\} \text{六状态能量同为} \quad \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

经典粒子的动量和能量是连续的，而在量子描述中，动量和能量是分立的，这是局域在有限空间范围粒子的特性。

3、线性谐振子

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

- 用一个量子数 n 描述状态；
- 各能级都是非简并的，即每个能级只有一个量子态；
- 能级间隔相同：$\hbar\omega$；
- 存在零点能，即n=0时能量非零。

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

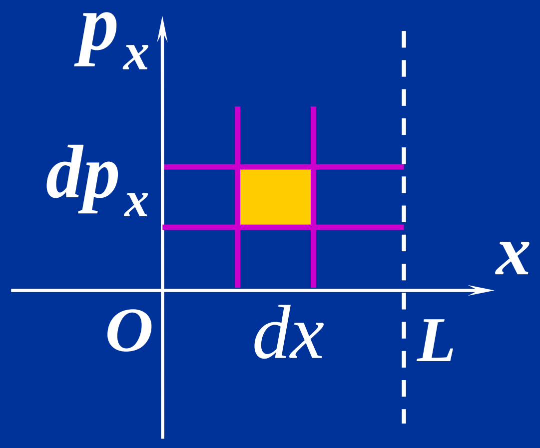
μ 空间中的体积元为：$d\omega = dq_1\, dq_2 \ldots dq_r \cdot dp_1\, dp_2 \ldots dp_r$

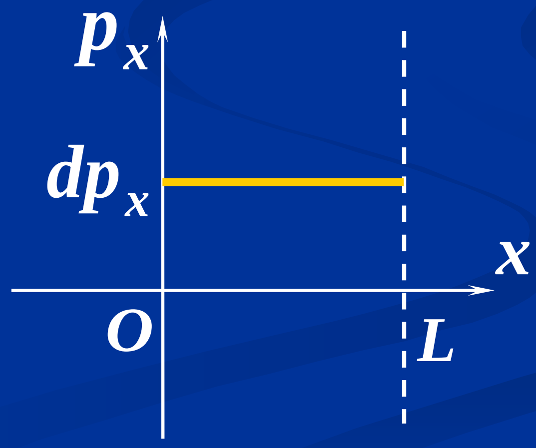
如：1D：相体积 $dxdp_x$

若对坐标不加限制，则成为 Ldp_x

3D：相体积 $dxdydzdp_xdp_ydp_z$

若对坐标不加限制，则成为 $Vdp_xdp_ydp_z$





在宏观大小的容器内，粒子的动量、能量已变得准连续。但原则上仍有量子数的概念。这时如何考虑自由粒子的量子态数？

由 $p_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x \qquad p_y = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_y \qquad p_z = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_z$

有 $dn_x = \dfrac{L}{2\pi\hbar} dp_x \qquad dn_y = \dfrac{L}{2\pi\hbar} dp_y \qquad dn_z = \dfrac{L}{2\pi\hbar} dp_z$

故在 **V** 中，粒子的动量在间隔 $p_x \to p_x + dp_x$ ，$p_y \to p_y + dp_y$ $p_z \to p_z + dp_z$ 范围内的量子态数为

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

利用不确定关系解释

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

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \approx h \qquad \Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_r \cdot \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_r \approx h^r$$

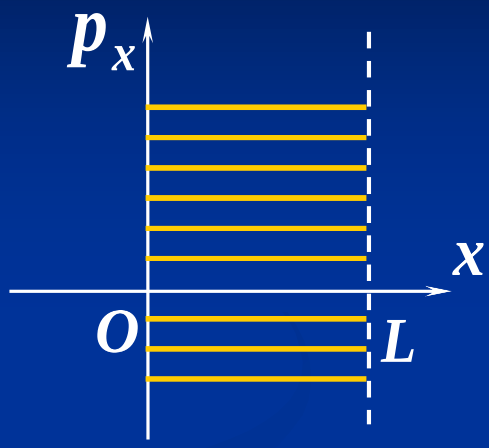
叫做**相格**：表示粒子的一个状态在 μ 空间中占有的体积。则上式可理解为：相体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 内具有的量子态数为相体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 比上相格。

在 μ 空间体积元 $d\omega$ 内粒子可能的状态数为

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

例1、一维自由粒子

μ 空间是二维的，ε 一定时，相轨道是一条线段。



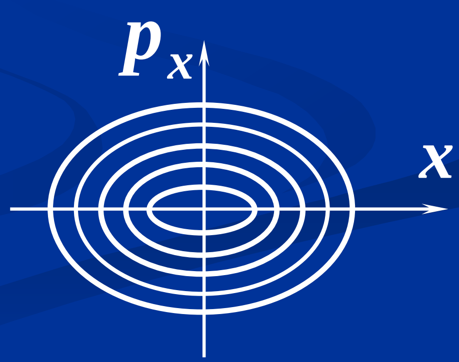
由 $p_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x$ ，量子化轨道把 μ 空间分成许多体积元，其体积为

$$(p_{n_x+1} - p_{n_x})L = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x + 1 - n_x)L = h$$

验证了上面结论。

例2、线性谐振子

μ 空间的等能面是椭圆，面积为 $\dfrac{2\pi\varepsilon}{\omega}$



能级为：$\varepsilon = \left(n + \dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, \cdots$

相邻两个状态之间所夹的面积为

$$\frac{2\pi}{\omega}\left(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n\right)=\frac{2\pi}{\omega}\left[\left(n+1+\frac{1}{2}\right)-\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]\hbar\omega=h$$

推广之：粒子的一个状态在μ空间中占有的体积为相格h^r

四、三维自由粒子的态密度

1D：相体积 $\mathbf{dxd}\boldsymbol{p}_x$,

若对坐标不限制，相体积 $\mathbf{Ld}\boldsymbol{p}_x$ 其中状态数 Ldp_x/h

3D：μ空间为6维, 相格大小为 $\boldsymbol{h}^3$, 下面分几种情况讨论：

1、直角坐标 $x\to x+dx \quad y\to y+dy \quad z\to z+dz$

$$p_x\to p_x+dp_x \qquad p_y\to p_y+dp_y \qquad p_z\to p_z+dp_z$$

组成的体积元 $dxdydzdp_xdp_ydp_z$ 内粒子的状态数为

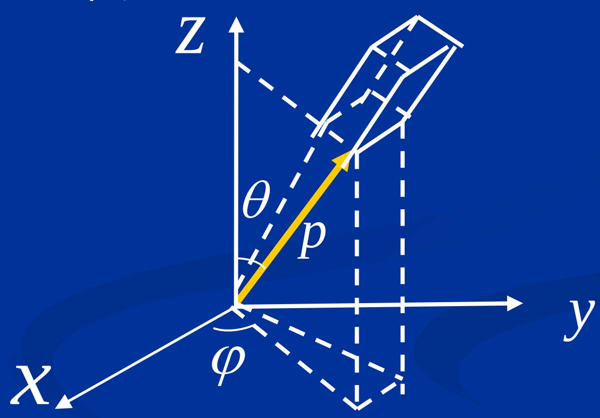
$$dxdydzdp_xdp_ydp_z/h^3$$

2、若对坐标不加限制，则在 V 中，动量范围 $p_x \to p_x + dp_x$ ，$p_y \to p_y + dp_y$ ，$p_z \to p_z + dp_z$ 内的状态数为

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

3、若动量空间中采用球坐标，(p, θ, φ) 描述质点的动量

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



则动量空间的体积元：

$$\Delta V = p \sin\theta d\varphi \times p d\theta \times dp = p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi$$

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

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

4、若对动量的方向不加限制，则在体积 V 内，动量绝对值在 p 到 p+dp 的范围内，自由粒子可能的状态数为：

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{Vp^2 \sin\theta dp}{h^3} d\theta = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

5、以能量形式表示

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

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

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

表示：在 V 内，在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 的范围内自由粒子可能的状态数。

D(ε) 表示 ε 附近单位能量间隔内的状态数，称为**态密度**。

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，还要考虑自旋的贡献。