第一章 近独立粒子系统的最可几分布

--- 粒子运动状态的描述方法

* 统计物理学研究的对象是由大量的按照一定的力学规律运动的子系统(粒子)所构成的体系。

* 粒子是指组成宏观物质系统的基本单元。例如：气体的分子、金属的离子或者电子、辐射场的光子等。

* 粒子的运动状态指其**力学运动状态**。遵从经典力学的运动规律称为经典描述；遵从量子力学的运动规律称为量子描述。

经典粒子服从经典力学运动方程：

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

$$i = 1,2,\ldots,r$$

量子粒子服从量子力学运动规律：

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

经典粒子服从牛顿力学、分析力学？

* 牛顿力学可以解决经典粒子的运动问题:

$$\begin{cases} m_i\ddot{x}_i = F_{x_i} \\ m_i\ddot{y}_i = F_{y_i}, \quad (i = 1,2,\ldots,N) \\ m_i\ddot{z}_i = F_{z_i} \end{cases}$$

牛顿力学用矢量形式建立运动基本方程（矢量力学）。在处理约束系统、变形体的动力学等问题时有些困难。

* 分析力学也可以解决经典粒子的运动问题（哈密顿方程）：

$$\begin{cases} \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \end{cases} \quad i = 1,2,\ldots,r$$

q_i 是粒子i的广义坐标，p_i是与之共轭的广义动量。

分析力学（标量力学）属于牛顿力学的范畴，但是又高于牛顿力学。

牛顿力学、分析力学？

- 牛顿力学用力、加速度等矢量表示质点运动规律，着眼于体系内每个质点受到的力及其产生的效果。
- 分析力学通过动能、势能等标量表示运动规律，并能将着眼点由质点转为体系整体（能量是标量，是体系的整体性质）。

对于保守力学体系，力可以从势函数得到。如果定义一个Lagrange函数如下:

$$L = L(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N; \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \ldots, \dot{x}_N, \dot{y}_N, \dot{z}_N)$$
$$= T(\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \ldots, \dot{x}_N, \dot{y}_N, \dot{z}_N) - V(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N)$$

＝动能－势能

$$\begin{cases} m_i \ddot{x}_i = F_{x_i} \\ m_i \ddot{y}_i = F_{y_i}, \ (i = 1,2,\ldots,N) \\ m_i \ddot{z}_i = F_{z_i} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial x_i} \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial y_i}, \quad (i = 1,2,\ldots,N) \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{z}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial z_i} \end{cases}$$

Lagrange运动方程

$$\begin{cases} \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial x_i} \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial y_i}, \quad (i = 1,2,\ldots,N) \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial L}{\partial \dot{z}_i} = \dfrac{\partial L}{\partial z_i} \end{cases}$$

所谓完整约束是指约束方程中不存在速度的约束:

$$F_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N;t) = 0 \qquad i = 1,2,\cdots m$$

自由度的数目取决于体系受到的独立的完整约束的个数（f = 3N－m），因为每个独立的完整约束都会降低1个自由度。

Lagrange运动方程的优点是：不仅仅局限于笛卡儿坐标系，可以推广到任意坐标系。为此，引入广义坐标、广义速度

广义坐标：足以能够确定体系内质点位置的任意一组独立参量。用符号q_i（i=1, 2, …, f）表示。有时候也称为独立坐标。广义坐标的数目与体系的自由度相等。

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i(q_1,q_2,\cdots q_f;t) \qquad i = 1,2,\cdots N$$

Lagrange运动方程

广义速度是广义坐标对时间的微商:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}$$

Lagrange运动方程可以用广义坐标、广义速度表示:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}\ ,\ (i = 1,2,\ldots,f)$$

完整保守体系的力学运动状态可以用Largrange变量（时间、广义坐标、广义速度）完全描述。Hamilton提出，同样可以用时间、广义坐标及其共轭广义动量描述。

共轭广义动量的定义:

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},\ (i = 1,2,\ldots,f)$$

$$\begin{cases} \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \end{cases} \quad i = 1,2,\ldots,\mathrm{f}$$

Hamilton（正则）运动方程

Hamilton函数的定义如下:

$$H(q_i,p_i)\equiv\sum_{i=1}^{f}(p_i\dot{q}_i)-L=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}\dot{q}_i\right)-L=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial T}{\partial\dot{q}_i}\dot{q}_i\right)-L$$

$$=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial T}{\partial\dot{q}_i}\dot{q}_i\right)-T+V$$

对于稳定完整系统，其Hamilton函数就等于体系的机械能。

$$\frac{\partial H}{\partial p_i}=\dot{q}_i,\quad \frac{\partial H}{\partial q_i}=-\dot{p}_i,\quad (i=1,2,\ldots,f)$$

对称性诠释？

所谓“正则” （canonical）是指“变量的微商已经解出在方程的另一边”。

1、经典粒子运动状态的描述

* 服从经典力学运动规律的粒子（自由度为r），其任意时刻的运动状态可以用粒子的 r 个广义坐标：$q_1, q_2, q_3, \ldots, \ldots, q_r$，及与之共轭的 r 个广义动量，$p_1, p_2, p_3, \ldots, \ldots, p_r$，在该时刻的数值确定。因此，粒子的能量 ε 是广义坐标和广义动量的函数：

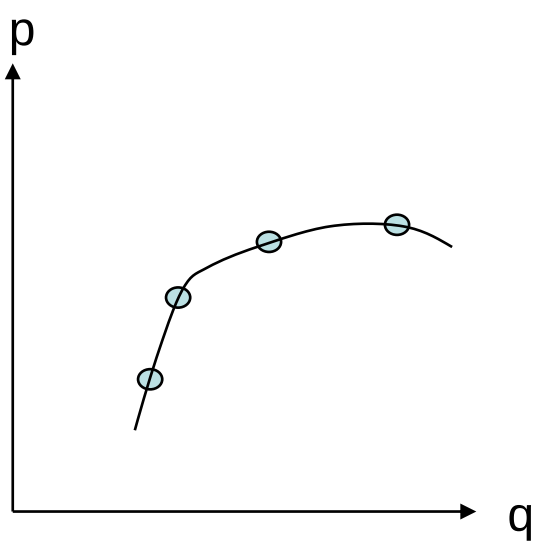
$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \ldots, \ldots, q_r;\ p_1, p_2, \ldots, \ldots, p_r)$$

* 当存在外场时，粒子的能量还是外场的函数：

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

1、经典粒子运动状态的描述

如果将粒子的 r 个广义坐标和 r 个广义动量构成一个2r 的概念空间，称之为μ-空间。则粒子在任何时刻的运动状态就可以用中μ-空间的一个点表示；这称为粒子运动状态的代表点。当粒子按照Hamilton方程运动时，代表点在μ-空间中移动，形成一条连续的轨道，称为相轨道。



$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},\ \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},\ i = 1,2,\ldots,r$$

*很明显，粒子在相空间中的运动轨迹或者说相轨道受到上式的约束。

经典粒子运动状态描述的几个例子

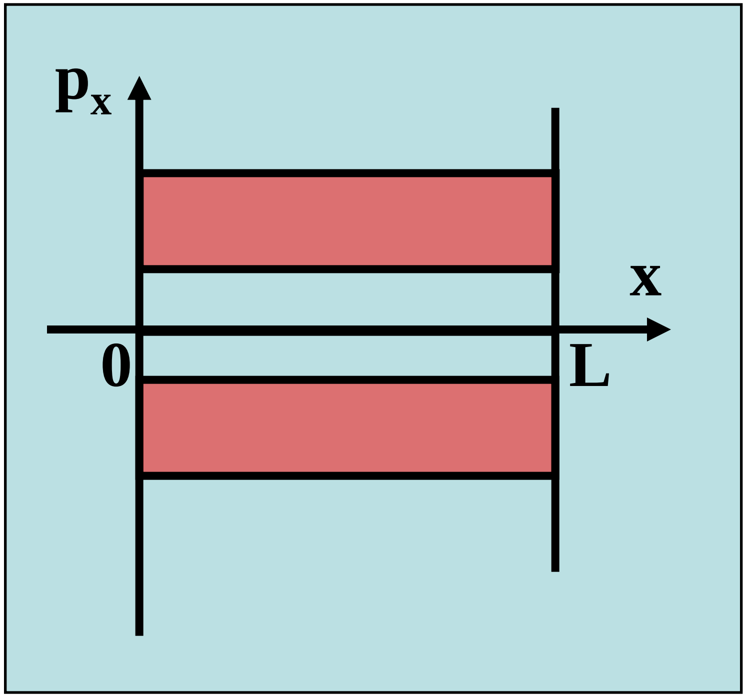
1、自由粒子

自由粒子是不受力的作用而作自由运动的粒子。在不存在外场时，理想气体的分子或者金属中的自由电子都可以看成是自由粒子。粒子在三维空间中自由运动时，自由度为 3 。如果不考虑相对论效应，它的能量用右式表示:

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

式中，m 是粒子的质量，p_x，p_y，p_z是粒子的3个广义动量，x，y，z是与之共轭的3个广义坐标。这个粒子的μ-空间是一个6维空间。粒子的相轨道是一条直线（为什么？）。

最简单的情况：一维自由粒子



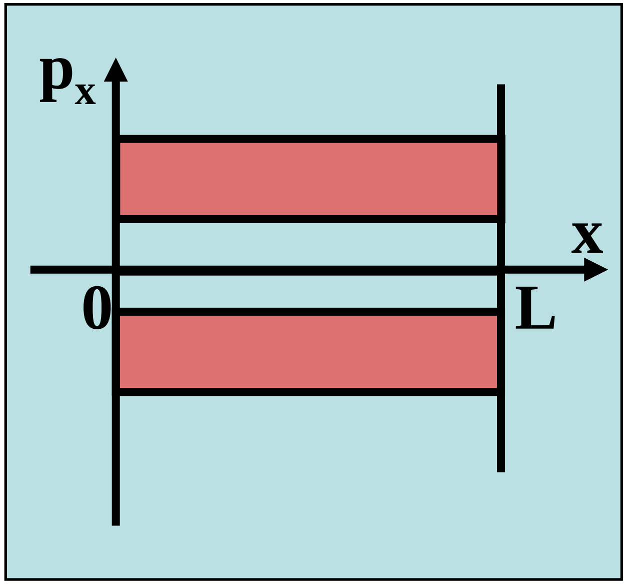
可以用x和p_x表示粒子的坐标和动量。

假设粒子运动的容器长度为L，则x可以取从0到L的任意值；p_x可以取从+∞到- ∞的任意值。粒子的运动状态（x，p_x）可以用μ-空间在上述范围中的一点表示。当粒子的初始动量已知时，粒子的相轨道是一条直线。

我们应当指出的是，p_x可以取从+∞到- ∞的任意值。也就是说，对于1维自由粒子，其能量的取值是连续的：原则上从0到+∞ 。

$$\dot{x}=\frac{\partial H}{\partial p_x},\ \dot{p}_x=-\frac{\partial H}{\partial x}=0 \Rightarrow x=\frac{(p_x)_0}{m}\cdot t+x_0,\quad p_x=(p_x)_0=constant$$

一维自由粒子的可能运动状态：



μ-空间中的一个点代表粒子的一个运动状态，则在某一范围内的运动状态数目应该是对应空间的体积。

能量在$\varepsilon \to \varepsilon + \Delta\varepsilon$范围内，粒子运动状态对应的μ-空间应该是两个长方形。

$$\Delta S = 2 \cdot L \cdot \sqrt{2m} \cdot \left(\sqrt{\varepsilon + \Delta\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon} \right)$$

$$\approx \sqrt{\frac{2mL^2}{\varepsilon}} \cdot \Delta\varepsilon$$

经典粒子运动状态描述的几个例子

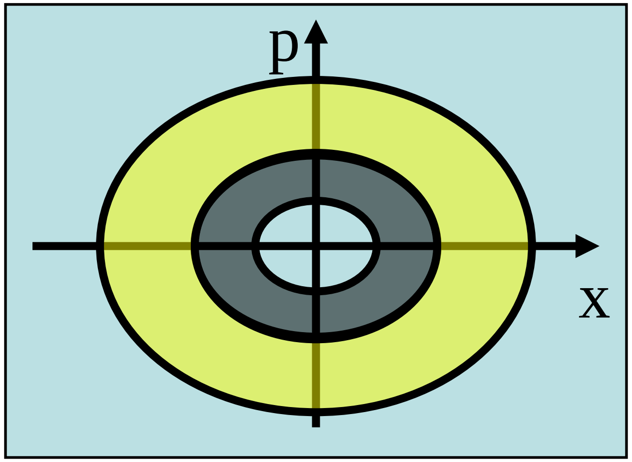
2、一维线性谐振子

其自由度为1。在任意时刻振子的运动位置和动量应该满足右式的约束。

其中，m是振子的质量，A是弹性常数，ω是振动的圆频率。

谐振子的<u>μ-空间</u>是由x和p组成的二维空间。振子的运动相轨道受右式限制，是一个椭圆。注意能量的取值没有限制。ε可以从0到+∞内连续取值。

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

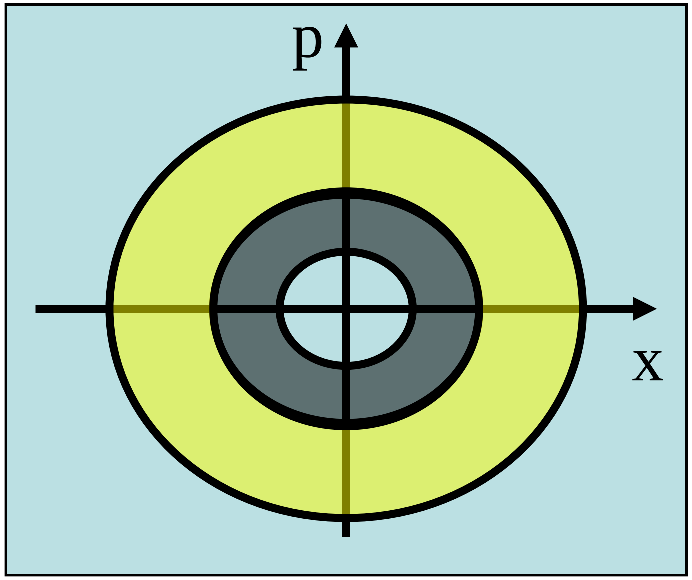


$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\left(\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}\right)} = 1$$

一维谐振子的可能运动状态数目：

考虑能量在ε→ε＋Δε范围内，一维谐振子的μ－空间体积为两个椭圆的面积差。

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon}+\frac{x^2}{\left(\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}\right)}=1$$



$$s=\pi\cdot ab=\pi\cdot\sqrt{2m\varepsilon}\cdot\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}=\frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$$

$$\Delta S=S(\varepsilon+\Delta\varepsilon)-S(\varepsilon)=\frac{2\pi\cdot\Delta\varepsilon}{\omega}$$

经典粒子的运动状态的描述：

注意：

对于服从经典力学规律的微观粒子，其能量取值是连续的，其运动状态可以用坐标和共轭动量精确描述。其运动是轨道运动，可以用μ-空间中的一条相轨道描述。

对于三维自由粒子，其μ－空间是6维的。其相轨道也是一条直线。如果将这个6维空间分解为3个2维子空间，就可以理解了。

请回去思考这个问题：

在物理学中，Hamilton函数以及它的微商必须是单值连续函数。根据Hamilton方程，经过相空间中任何一点的相轨道只能有一个（因为轨道方向完全由 q_i，p_i决定）。所以，当自由粒子从不同的初态出发运动时，在相空间中的代表点就沿着不同的相轨道运动。这些相轨道要么完全重合，要么互不相交。

经典粒子组成的近独立体系的运动状态的描述：

注意：

对于服从经典力学规律的微观粒子，其能量取值是连续的，其运动状态可以用坐标和共轭动量精确描述。其运动是轨道运动，可以用μ-空间中的一条相轨道描述。

经典粒子的一个特质是：其运动是连续的轨道运动；其运动是可以被追踪的。所以，经典粒子是可以被分辨的。对于近独立粒子体系，一个粒子的任意时刻的运动状态可以用一个点描述，则N个经典粒子的组成的体系的运动状态可以用N个点描述。

2、量子粒子运动状态的描述

＊ 微观粒子（光子、电子、质子、中子乃至原子、分子等等）普遍地具有波粒二象性：既有波动性又有粒子性。所以，粒子的位置和动量不能同时准确测量。微观粒子本质上应该服从量子力学运动规律。

＊ 1924年，法国物理学家de Brogile提出，能量为ε ，动量为p的自由粒子联系着圆频率为ω，波矢为κ的平面波，称为物质波或者de Brogile波：

$$\varepsilon = \hbar\omega,\ \ \vec{p} = \hbar\vec{\kappa},\ \ \kappa = 2\pi / \lambda$$

如 Δq→0，则动量完全不确定，即：Δp → ∞ 。反之亦然。因此，量子力学中微观粒子的运动不是轨道运动，不能用坐标和共轭动量来描述；在量子力学中微观粒子的运动状态称为量子态，用一组量子数描述，量子数的数目与粒子的自由度相同。

波粒二象性的一个重要结果是：粒子不能同时具有确定的坐标和动量。坐标和动量的不确定值Δq和Δp满足以下公式：

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

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$$

注意：

在量子力学中微观粒子的运动不是轨道运动，不能用坐标和共轭动量来描述；

在量子力学中微观粒子的运动状态称为量子态，用一组量子数描述，量子数的数目与粒子的自由度相同。

	经典力学	量子力学
物质观	粒性世界（质点）	波性世界（波点）
状态描述	时间、广义坐标、广义动量 (t, q_i, p_i)	波函数$\psi(t;x_1,x_2,\ldots,x_N)$、或者一组完备的量子数
运动方程	Hamilton方程等（结合初值求解）	Schrödinger方程（结合初值或边界条件求解）
运动特征	轨道运动、决定论 一切物理量连续变化 任何物理量可以同时准确测量 相对静止的粒子有意义，此时能值为0 全同粒子可以分辨	概率分布 物理量是量子化的或者连续的，但都与h有关 测不准原理 静止的波无意义（零点能） 全同粒子不可区分

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

（一）自旋状态

考虑一个电子，质量为m，电荷为-e，外磁场沿z方向，磁感应强度为B，则电子的磁矩与外磁场的相互作用的哈密顿量为：

$$H = -g\mu_B BS_z$$

式中，g=2 是电子的g-因子；μ_B 是玻尔磁子；S_Z 是自旋角动量在Z方向上的投影，它只能取两个分立值：± ½。

（二）一维线性谐振子

考虑一个质量为m，圆频率为ω的谐振子，其能量的表达式为：

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega;\ n = 0,1,2,\ldots$$

其中，n 是描述线性谐振子的运动状态和能量的量子数。谐振子的能量是分立的，能级是等间距的；能级间的距离取决于圆频率的大小。

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

（三）一维自由粒子

假设粒子在长度为L的容器中运动，容器壁是不可穿透的。采用周期性边界条件，容器的长度L应该等于粒子de Brogile 波的波长的整数倍。

$$L=|n_x|\lambda,\ |n_x|=0,1,2,\ldots$$

根据波矢与波长的关系，以及波动的两个传播方向，可以求得波矢的可能值。

$$k_x=\frac{2\pi}{L}n_x,\ n_x=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

这样，一维自由粒子的动量和能量的可能值则分别为：

$$\begin{cases} p_x=\dfrac{2\pi\hbar}{L}n_x \\ \varepsilon_{n_x}=\dfrac{2\pi^2\hbar^2}{m}\bullet\dfrac{n_x^2}{L^2} \end{cases},\ n_x=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

粒子的能量是量子化的。对应于一个能量本征值，有两个量子态。因此，能级是简并的，简并度为2。

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

这样，一维自由粒子的动量和能量的可能值则分别为：

$$\begin{cases} p_x = \dfrac{2\pi\hbar}{L} n_x \\ \varepsilon_{n_x} = \dfrac{2\pi^2\hbar^2}{m} \bullet \dfrac{n_x^2}{L^2} \end{cases}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

粒子的能量是量子化的。对应于一个能量本征值，有两个量子态。因此，能级是简并的，简并度为2。

！！！ 粒子的能级与粒子的质量、容器的大小，以及量子数的大小有关。

当粒子的质量很大，运动空间的范围很大，量子化现象表现的不明显。例如：m=2×10^{-27} kg，L=10^{-2} m，粒子的能级间距近似为10^{-36} J，相对于室温下粒子热运动能量（约10^{-21} J）很小。因此，可以认为**能级准连续**。

$$\Delta\varepsilon_{n,n+1} = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{2\pi\hbar^2}{m \cdot L^2} \cdot (2n+1)$$

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

（四）三维自由粒子
在边长为a，b，c的容器中运动的三维自由粒子，其动量和能量的可能值如下：

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{a} n_x,\ n_x = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{b} n_y,\ n_y = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{c} n_z,\ n_z = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$$

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \bullet \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

假设容器为边长为L的立方体，则粒子的能量可以表示为：

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

从上式可看出，三维自由粒子的运动状态由n_x、n_y、n_z三个量子数描述，能量是量子化的，能级取决于$(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$的数值。另外，粒子的能级是简并的，处在同一个能级的量子态不止一个。对应于第一能级有6个量子态，所以该能级的简并度为6。

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \bullet \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

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

同样地，三维自由粒子的量子效应取决于粒子的质量、容器的大小，以及量子数的大小。在量子数不太大的情况下，如果粒子在宏观容器中运动，则粒子的能级和动量值可以看成是准连续的，量子效应不明显。

自由粒子量子态数目的计算：

考虑粒子在体积为$V=L^3$的宏观容器中运动，粒子的动量和能量值可以看作是准连续的。我们估计一下动量在$p_x \to p_x+dp_x$，$p_y \to p_y+dp_y$，$p_z \to p_z+dp_z$的范围内自由粒子的量子态数目。

由粒子的动量跟量子数之间一一对应的函数关系，可求得在上述动量范围内粒子的量子态数目。

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

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

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

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

自由粒子量子态数目的计算：

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

$$\mu\text{—空间体积}=V dp_x dp_y dp_z$$

$$\Delta p \cdot \Delta q \approx h \Rightarrow \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \cdot \Delta q_1 \cdots \Delta q_r = h^r$$

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V_{\mu\text{—空间}}}{h^r}$$

上式可以从测不准原理理解ΔqΔp ≈ h。如果利用q和p来描述粒子的运动状态，则一个状态对应于μ-空间中的一个体积，称为一个相格。对于自由度为r的自由粒子，该相格的大小为h^r。在能量准连续的情况下，将μ-空间的体积$Vdp_x dp_y dp_z$除以该相格的大小，就得到了自由粒子在该范围内的量子态数目。

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

（五）刚性转子的能级

$$E=\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}=\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

$$I=\mu\cdot r_e^2=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\cdot r_e^2$$

对于每一个量子数J，存在着**2J+1**个量子数**m=-J, -J+1,…, J**。刚性直线转子的量子态可以用**J**、**m**两个量子数表述。其能级是（**2J＋1**）重简并的。

能级之间的能级间距为：

$$\Delta E_J=E_{J+1}-E_J=\frac{(J+1)\hbar^2}{I}$$

$$\frac{\Delta E_J}{E_J}=\frac{2}{J}$$

转子的能级是非均匀分布的；能级间距随着量子数J的增大而增大。但是当J很大时，能级可以看作是 准连续的。此时可以当作经典转子处理，而且其态密度为常数。

举例：量子粒子运动状态（量子态）的描述：

（六）分子的量子态

运动状态	量子数名称	符号
平动	平动量子数	n_x, n_y, n_z
转动	转动量子数 磁量子数	J m
振动	振动量子数	ν_x, ν_y, ν_z
原子中的电子	原子光谱项	S,P,D,F,G,…
分子中的电子	分子光谱项	$\Sigma,\Pi,\Delta,\Phi,\Gamma,\ldots$
电子自旋 核自旋	自旋量子数 核自旋量子数	m_s I

经典/量子粒子运动状态的描述：

对于服从经典力学规律的微观粒子，其能量取值是连续的，其运动状态可以用坐标和共轭动量精确描述。其运动是轨道运动，可以用μ-空间中的一条相轨道描述。

在量子力学中微观粒子的运动不是轨道运动，不能用坐标和共轭动量来描述；

在量子力学中微观粒子的运动状态称为量子态，用一组量子数描述，量子数的数目与粒子的自由度相同。