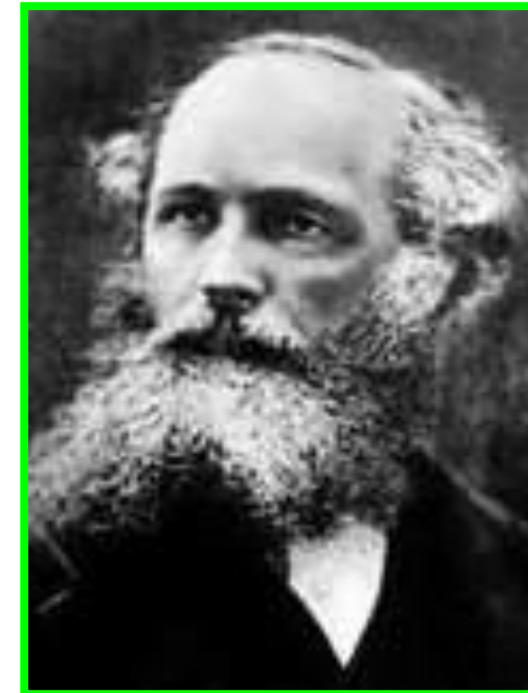
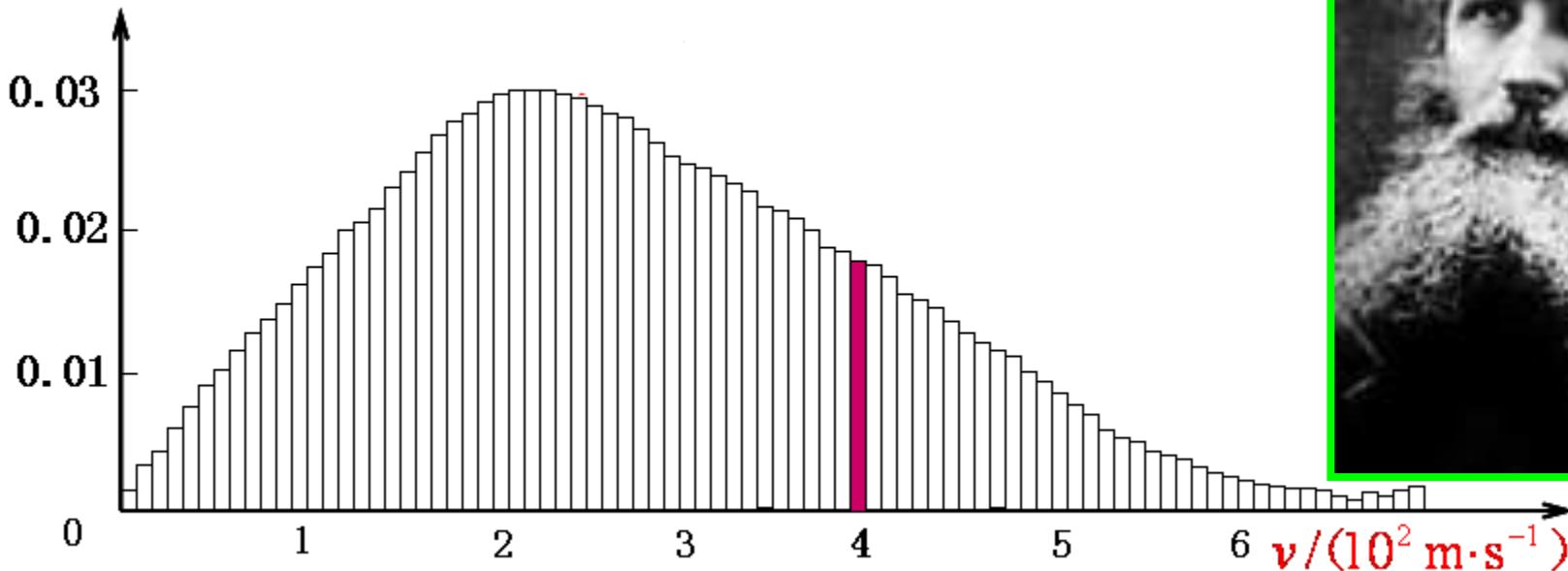


第六章 近独立粒子的最概然分布

1860年，麦克斯韦发表了《气体动力论的说明》，第一次用概率的思想，建立了麦克斯韦分子速度分布律。



经过推导，得到著名的麦克斯韦速度分布律为：

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

玻尔兹曼 (L. Boltzmann, 1844–1906)

在麦氏速度分布律的基础上，第一次考虑了重力对分子运动的影响，建立了更全面的玻尔兹曼分布律，建立了玻尔兹曼熵公式。



玻尔兹曼

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_K + \varepsilon_P)/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

1877 年玻尔兹曼进一步研究了热力学第二定律的统计解释，玻尔兹曼写道：“（热力学）第二定律是关于几率的定律，”在讨论热力学第二定律与几率的关系中，他证明熵与几率 W 的对数成正比。后来普朗克把这个关系写成

$$S = k \ln W$$

并且称 k 为玻尔兹曼常数。

§ 6.1 粒子运动状态的经典描述

1. 粒子的运动状态

粒子：指组成宏观物质系统的基本单元。

例如：气体中的分子；

金属中的离子和电子；

辐射场中的光子。

➤ 粒子的运动状态是指它的力学**运动**状态。

- ✓ 如果粒子遵从**经典力学**的运动规律，对粒子运动状态的描述称为**经典描述**；
- ✓ 如果粒子遵从**量子力学**的运动规律，对粒子运动状态的描述称为**量子描述**。

► 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。

2. 粒子的运动状态的经典描述

粒子的自由度数：能够完全确定质点空间位置的独立坐标数目。

自由度为 r 的一个微观粒子的微观运动状态由 r 个广义坐标和 r 广义动量确定：

广义坐标： $q_1, q_2, q_3, \dots, q_r$

广义动量： $p_1, p_2, p_3, \dots, p_r$

粒子的能量是广义坐标和广义动量的函数：

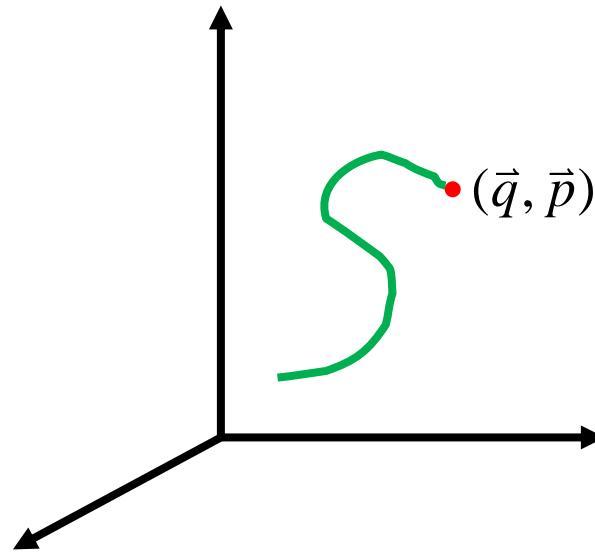
$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r)$$

如果有外场，粒子的能量还是外场的函数。

- **μ 空间** ——用单粒子的广义坐标和广义动量 $q_1, q_2, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r$ 为直角坐标构成的 $2r$ 维空间，

$$\mu \text{ 空间: } (q_1, q_2, q_3, \dots, q_r; p_1, p_2, p_3, \dots, p_r)$$

μ 空间中的一个点——粒子的一个运动状态；
 μ 空间中的轨迹——粒子运动状态随时间的演化。



- **代表点：** μ 空间中的点称为粒子的代表点
- **相轨迹：**随着时间变化，代表点在 μ 空间描出的曲线
- N 粒子系统，需 N 个代表点描述系统的一个微观状态
- **体积元：**各轴上截取 $dq_1, dq_2, \dots, dq_r, dp_1, dp_2, \dots, dp_r$ ，则围成 μ 空间中的体积元：

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

3. 例子

①一维空间运动的自由粒子

➤ 自由度： 1

➤ μ 空间维数： 2

广义坐标： $q = x$, 广义动量： $p = p_x = m\dot{x}$

➤ 能量：

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

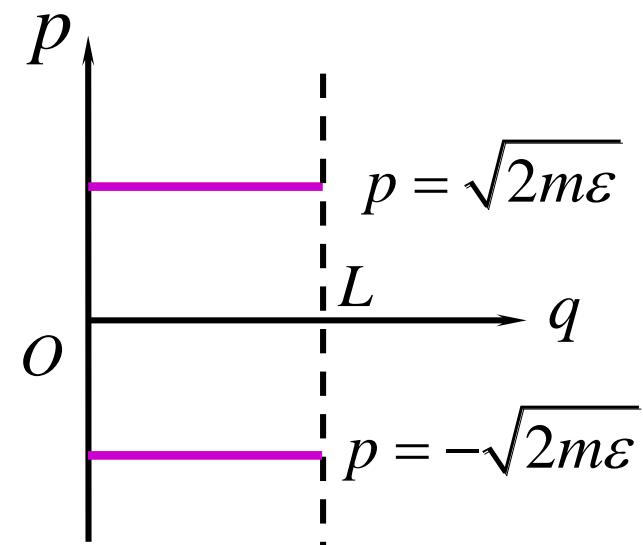
➤ 等能面方程：

$$p = \pm \sqrt{2m\varepsilon}$$

等能面是一条直线

➤ 相空间体积（能量小于或等于 ε ）：

$$\Omega = 2L\sqrt{2m\varepsilon} = \sqrt{8m\varepsilon} L$$



②三维空间运动的自由粒子

➤自由度: 3

➤ μ 空间维数: 6

广义坐标: $q_1 = x$

$q_2 = y$

$q_3 = z$

广义动量: $p_1 = p_x = m\dot{x}$

$p_2 = p_y = m\dot{y}$

$p_3 = p_z = m\dot{z}$

➤能量:

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

➤等能面:

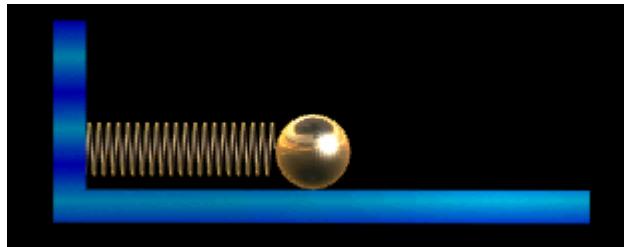
$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\varepsilon$$

等能面是动量空间半径为 $\sqrt{2m\varepsilon}$ 的球面。

➤相空间体积 (能量小于或等于 ε) :

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

③线性谐振子



质量为 m 的粒子在弹性力 $f = -kx$ 作用下，将在原点附近作圆频率 $\omega = \sqrt{k/m}$ 的简谐振动，称为线性谐振子。

气体中双原子分子的振动，晶体中的原子或离子在平衡位置附近的振动均可看作是简谐运动。

➤自由度： 1

➤ μ 空间维数： 2

广义坐标： $q = x$ ， 广义动量： $p = p_x = m\dot{x}$

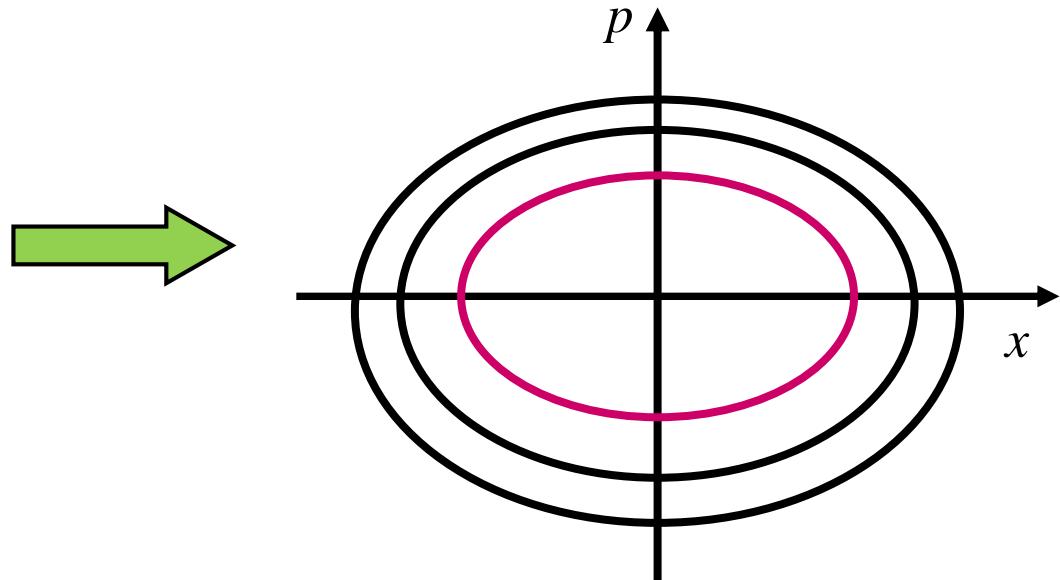
➤能量：

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

➤等能面方程:

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

等能面是一个椭圆



$$\text{半长轴: } a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$$

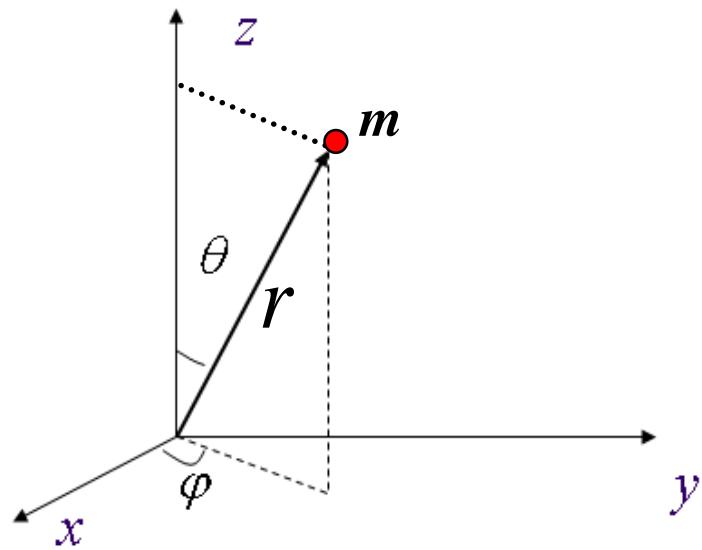
$$\text{半短轴: } b = \sqrt{2m\varepsilon}$$

➤相空间体积（能量小于或等于 ε ）：

$$\Omega = \iint dx dp_x = \pi \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} \sqrt{2m\varepsilon} = \frac{2\pi\varepsilon}{m}$$

④ 转子

双原子分子绕其质心的转动可看作转子。可将二体问题约化为单体问题，考虑质量为 m 的质点A被具有固定长度的轻杆系于原点O时所做的运动：



➤ 质点在直角坐标下的能量：

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

用球坐标描述质点的位置

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



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

所以转子的能量为

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

考虑质点和原点的距离保持不变 $\dot{r} = 0$ ，于是：

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

➤自由度：2 ➤ μ 空间维数：4

广义坐标： $q_1 = \theta$ ($0 \sim \pi$), $q_2 = \varphi$ ($0 \sim 2\pi$)

广义动量： $p_1 = p_\theta = mr^2 \dot{\theta}$, $p_2 = p_\varphi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}$

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

没有外力的作用下，转子的总角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是一个守恒量，它的大小和方向都不随时间改变。适当选择坐标，可以使得角动量方向在z轴方向，因此位矢 \vec{r} 在x-y平面内：

$$\theta = \pi/2 \Rightarrow p_\theta = mr^2\dot{\theta} = 0$$

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

z 方向的角动量：

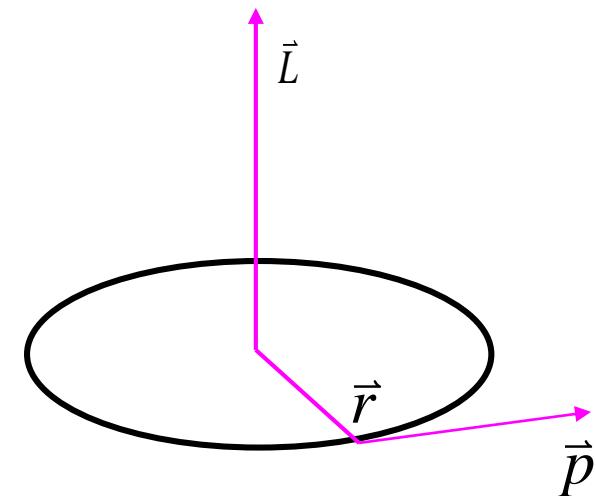
$$L_z = xp_y - yp_x = m(x\dot{y} - y\dot{x})$$

$$= mr^2 [\cos^2 \varphi \dot{\phi} + \sin^2 \varphi \dot{\phi}]$$

$$= mr^2 \dot{\phi}$$

$$= p_\phi$$

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



§ 6.2 粒子运动状态的量子描述

1. 粒子的波动性

► 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。 ε 、 p 与 ω 、 k 存在满足德布罗意关系

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad p = \hbar k, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

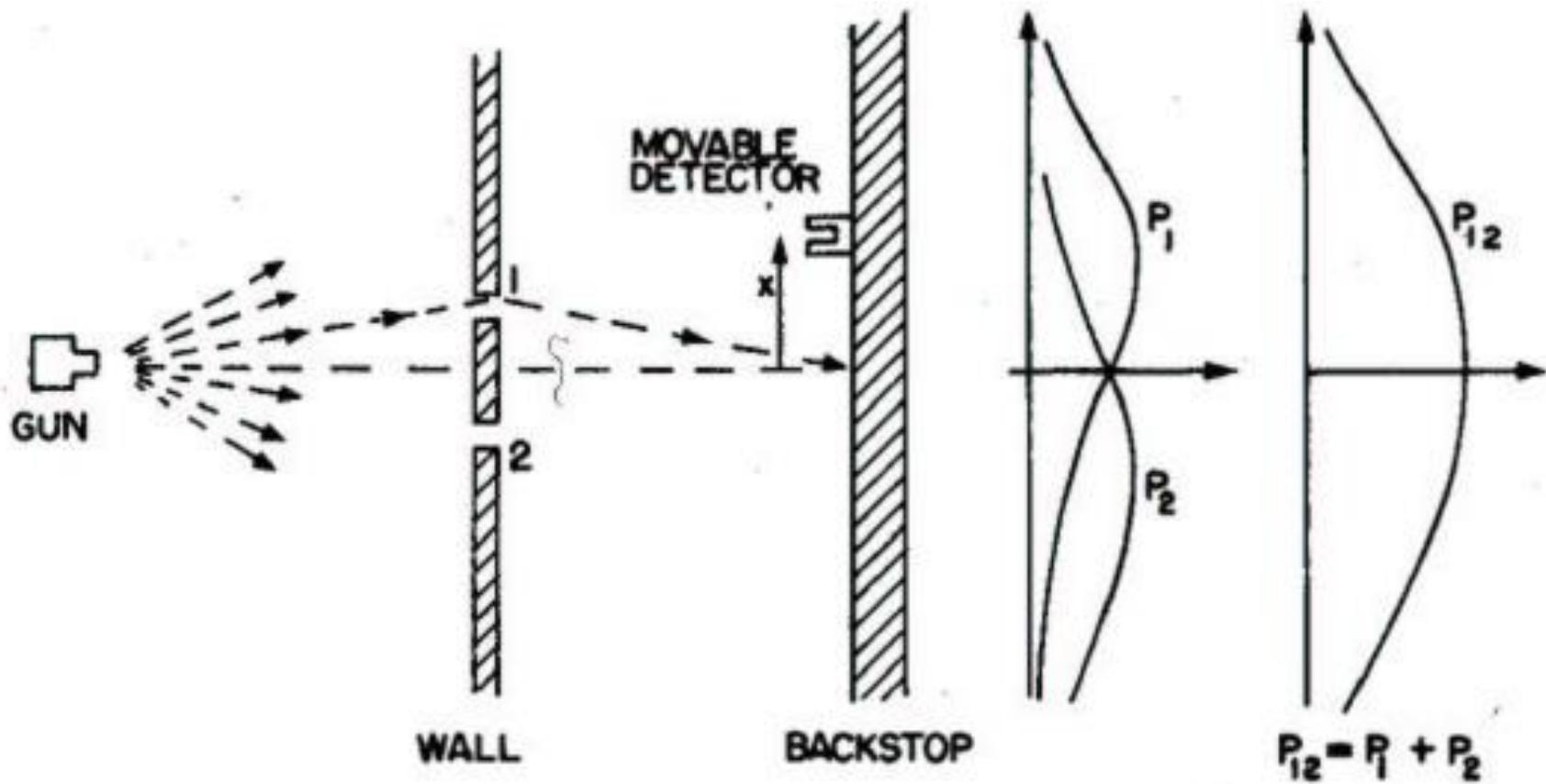
h —普朗克常数，它的量纲是：

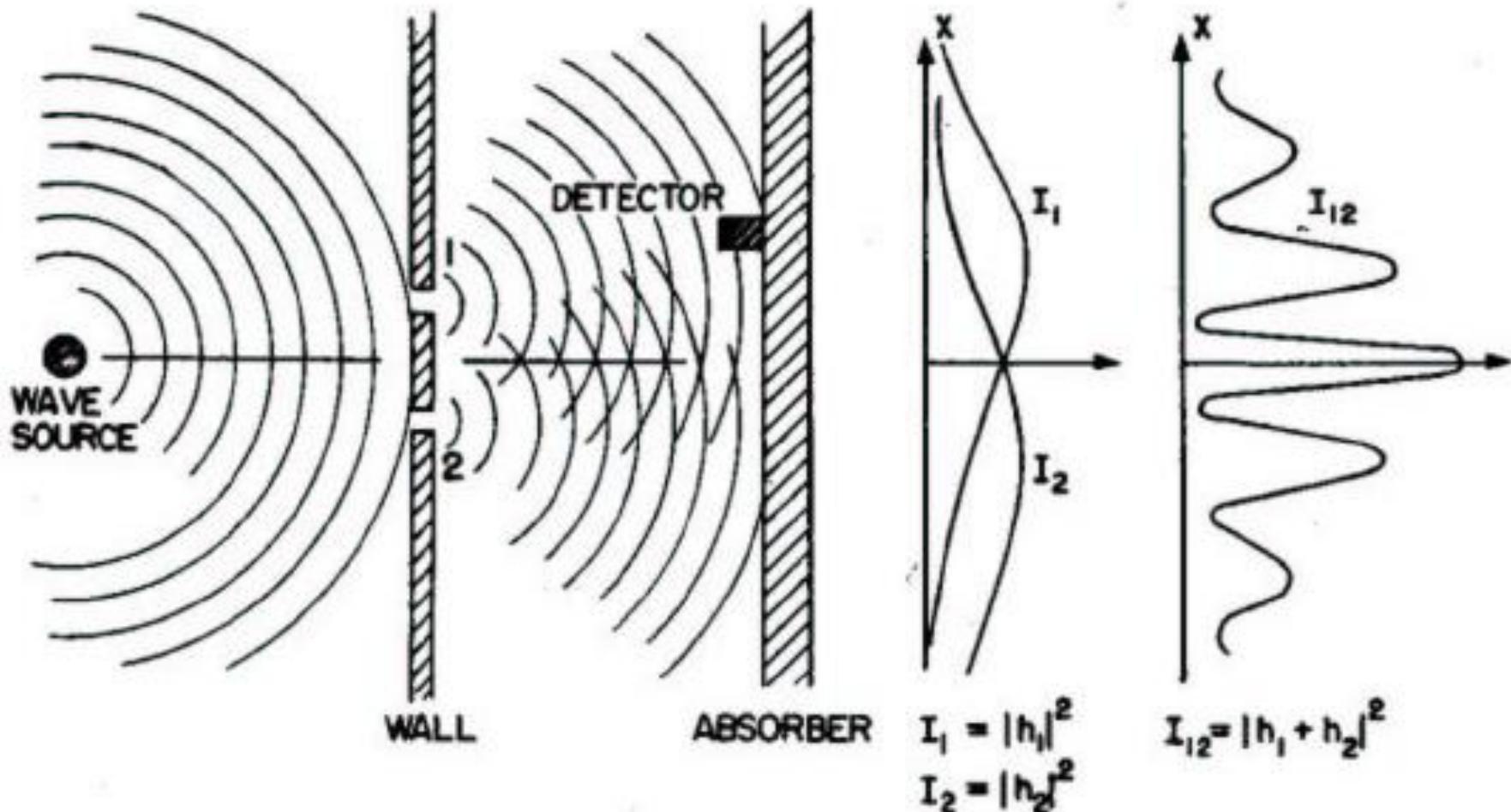
$$[\text{时间}] \cdot [\text{能量}] = [\text{长度}] \cdot [\text{动量}] = [\text{角动量}]$$

► 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,

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





波的相干叠加

➤ 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。

➤ 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。

- ✓ 微观粒子的能量是不连续的, 分立的能量称为能级。
- ✓ 如果一个能级的量子态不止一个, 该能级就称为简并的。
- ✓ 一个能级的量子态数称为该能级的简并度。
- ✓ 如果一个能级只有量子态, 该能级称为非简并的。

➤ 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。

2. 量子描述例子

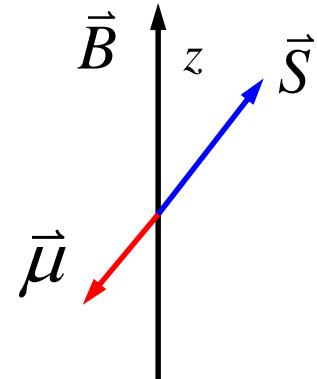
①外场中的电子自旋

电子(质子、中子等)具有内禀角动量(自旋)和内禀磁矩,关系为:

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

沿磁场方向

$$\mu_z = -\frac{e}{m} S_z$$



自旋角动量在空间任意方向上的投影(比如说z轴)只能取两个值:

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ 称为自旋(磁)量子数}$$

所以电子在外磁场中的能量为

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

即描写外场中的电子自旋状态只需要一个量子数 m_s , 它取两个分立值 $\pm 1/2$

②线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子的能量可能值为

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

所有能级等间距，间距均为 $\hbar\omega$ ，每一个能级都是非简并的，即简并度为1。

③转子

转子的能量

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

量子理论要求: $\vec{L}^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$

固定 l ，角动量在空间任意方向上（比如说 z 轴）的投影:

$M_z = m\hbar, m = -l, -l+1, \dots, l, \quad m$ 称为磁量子数

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

- 转子的运动状态由 l 和 m 两个量子数表征
- 基态非简并，激发态简并，简并度: $2l+1$

④一维自由粒子：

考虑自由运动的粒子被限制在边长为 L 的一维容器中,采用周期性边界条件, 其德布罗意波长 λ 满足:

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

$$\because k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

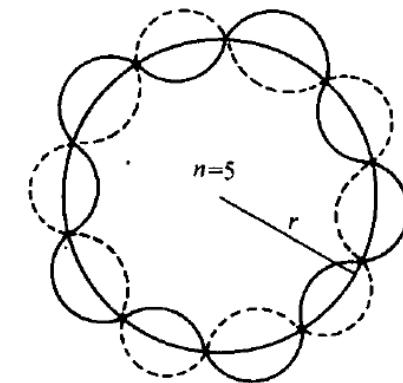
代入德布罗意关系式, 可得

$$p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad \text{——动量只能取分立的值}$$

✓ n_x 的符号: 正号表示正向传播, 负号表示反向传播

由此得到能量

$$\mathcal{E}_{n_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_x^2 \quad \text{——能量也是分立的}$$

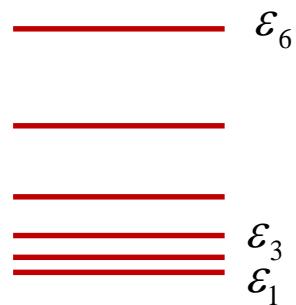


$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad \varepsilon_{n_x} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_x^2, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

几点说明：

- ① 用一个量子数 n_x 就可以确定粒子的动量、能量。
- ② 各能级的简并性： $n_x = \pm 1$ 是不同状态 → 基态能级为非简并，激发态为二度简并。
- ③ 能级间隔大小与 m 、 L^2 成反比

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



- ✓ 显然，若 $L \rightarrow \infty$ 时， $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$ ，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。

⑤三维自由粒子：

假设此粒子限制在一个边长为 L 的方盒子中运动，仿照一维粒子的情形，该粒子在三个方向动量的可能值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

量子数： 3个 n_x, n_y, n_z

能量的可能值为

$$\varepsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}$$

能量值决定于： $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ ——能级简并较复杂

例如对于： $\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}$, $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ ，有六个量子态与之对应

$$\begin{cases} n_x = \pm 1, & n_y = n_z = 0, \\ n_y = \pm 1, & n_x = n_z = 0, \\ n_z = \pm 1, & n_y = n_x = 0 \end{cases}$$

该能级为六度简并，而基态为非简并。

3. 自由粒子的微观状态数

考虑粒子在宏观大小的容器内 $V=L^3$ 运动，显然， p_x 与 n_x 是一一对应的，而且相邻两个 n_x 相差为 1，因此在 p_x 到 $p_x + dp_x$ 的范围内，可能的 p_x 的数目为：

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

同理在 p_y 到 $p_y + dp_y$ 的范围内，可能的 p_y 的数目为：

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

在 p_z 到 $p_z + dp_z$ 的范围内，可能的 p_z 的数目为：

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

因此在容器 $V=L^3$ 内，动量在 p_x 到 $p_x + dp_x$ ， p_y 到 $p_y + dp_y$ ， p_z 到 $p_z + dp_z$ 的范围内，自由粒子的量子态数为

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

● 利用不确定关系解释

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

微观粒子的运动必须遵守不确定关系，不可能同时具有确定的动量和坐标，所以量子态不能用 μ 空间的一点来描述，如果确实需要沿用广义坐标和广义动量来描述量子态，那么一个状态必然对应于 μ 空间中的一个体积元，而不是一个点，这个体积元称为**量子相格**。

✓ 自由度为1的粒子，相格大小为普朗克常数：

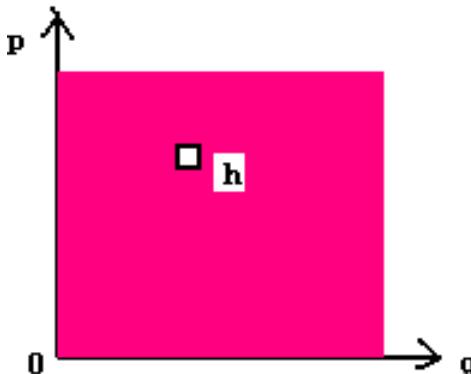
$$\Delta q \Delta p \approx h$$

✓ 如果自由度为 r ，相格大小为

$$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h^r$$

✓ 在 μ 空间体积元 $d\omega$ 内粒子可能的状态数为

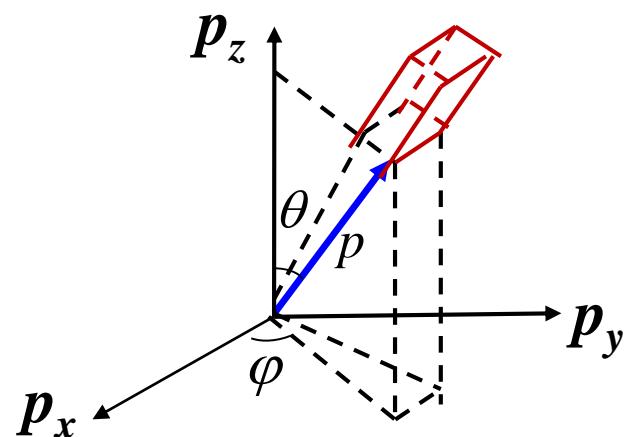
$$\frac{d\omega}{h^r} = \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r}$$



➤ 动量空间中采用球坐标

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

→ $dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$



➤ 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：

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

➤ 以能量形式表示

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

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

体积 V 内，能量在 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 的范围内，自由粒子可能的量子态数为

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

$D(\varepsilon)$ 表示 ε 附近单位能量间隔内的状态数，称为**态密度**。

- 以上计算适用于非相对论性的粒子
- 以上讨论**没有考虑自旋**，如果粒子的**自旋不为零**，比如电子自旋为 $1/2$ ，光子自旋为 1 ，由于自旋角动量在动量方向上的投影有两个可能值，也就是说，有两个不同的状态，因此**上面的量子态数公式需乘以2**：

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

例题1：求一个二维自由粒子的运动范围的面积为 A ，求态密度的表达式

解：在 $\vec{x} \rightarrow \vec{x} + d\vec{x}$, $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + d\vec{p}$ 范围内可能的微观状态数为：

$$\frac{1}{h^2} dp_x dp_y dx dy$$

在面积 A 中， $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + d\vec{p}$ 内可能的微观状态数为：

$$\frac{1}{h^2} dp_x dp_y \iint_0^L dx dy = \frac{A}{h^2} dp_x dp_y$$

在 A 内， $p \rightarrow p + dp$ 范围内可能的微观状态数为：

$$\frac{A}{h^2} pdp \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{2\pi A}{h^2} pdp \quad \varepsilon = p^2 / 2m$$

$$= \frac{2\pi Am}{h^2} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon \quad md\varepsilon = pdp$$

$D(\varepsilon)$ 称为态密度，对于自由电子，考虑自旋，状态数需对上面各式乘2。

$$= \frac{4\pi Am}{h^2} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

回顾

➤ 热力学流与动力的一般关系

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

或者

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \hat{L} \bullet X$$

✓ 局域熵产生率: $\Theta = \sum_k J_k X_k = \sum_k L_{kl} X_k X_l > 0$

➤ 昂萨格倒易关系 $L_{ik} = L_{ki}$

➤ **μ 空间** ——用单粒子的广义坐标和广义动量 $q_1, q_2, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r$ 为直角坐标构成的 $2r$ 维空间,

$$\mu \text{ 空间: } (q_1, q_2, q_3, \dots, q_r; p_1, p_2, p_3, \dots, p_r)$$

➤ 在 μ 空间体积元 $d\omega$ 内粒子可能的状态数为

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

➤ 态密度： $D(\varepsilon)$ 表示 ε 附近单位能量间隔内的状态数，称为**态密度**

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

§ 6.3 系统微观运动状态的描述

1. 基本概念：全同粒子与近独立粒子

- ✓ 全同粒子系统：由具有完全相同属性（相同的质量、自旋、电荷等）的同类粒子所组成的系统，例如自由电子气体。
- ✓ 近独立粒子系统：粒子之间的相互作用很弱，因而可以忽略粒子之间的相互作用，将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和。（如理想气体：近独立的粒子组成的系统）

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad N \text{为系统的粒子总数}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(q_i, p_i; \text{外场参量})$$

我们现在只讨论近独立的全同粒子构成的系统（适用于第六、七、八章内容）

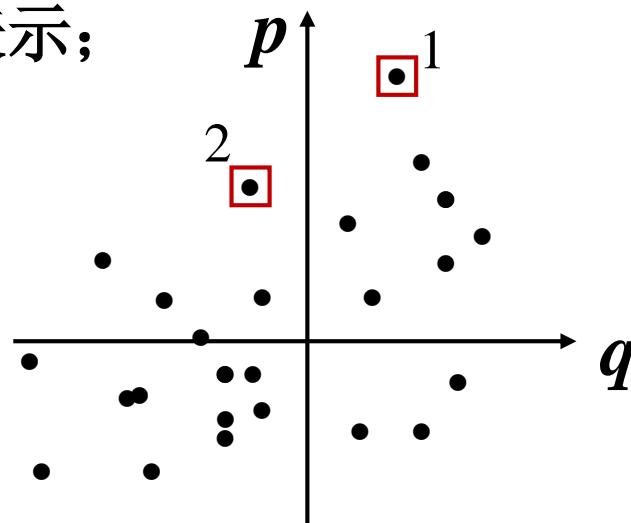
2. 系统微观运动状态的经典描述

单个粒子的经典运动状态，由 r 个广义坐标和 r 个广义动量来描述，当组成系统的 N 个粒子在某一时刻的运动状态都确定时，也就确定了整个系统的在该时刻的运动状态。因此确定系统的微观运动状态需要

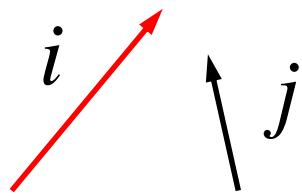
$$q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{ir}; p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{ir} (i = 1, 2, \dots, N)$$

这 $2Nr$ 个变量来确定。

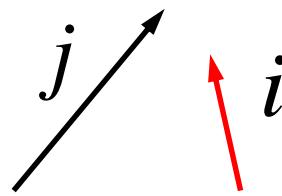
- ✓ 一个粒子在某时刻的力学运动状态可以在 μ 空间中用一个点表示；由 N 个全同粒子组成的系统在某时刻的微观运动状态可以在 μ 空间中用 N 个点表示；



✓ 全同粒子是可以分辨的（因为经典粒子的运动是轨道运动，原则上是可以被跟踪的）。如果在含有多个全同粒子的系统中，将两个粒子的运动状态加以交换，交换前后，系统的微观状态是不同的。



交换前

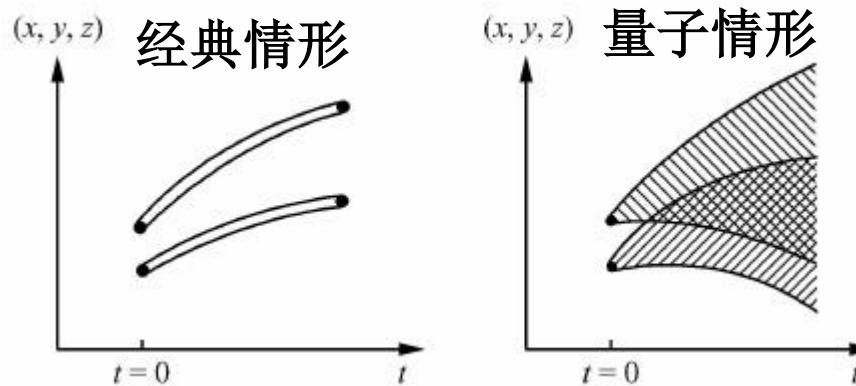


交换后

任一粒子的状态发生变化，则整个系统的微观状态发生变化。

3. 系统微观运动状态的量子力学描述

- 全同粒子是不可分辨的：交换任何一对粒子不改变整个系统的微观状态。



但定域系粒子可辨（定域系——粒子位置被限定）

- 量子力学如何描述系统的微观粒子运动状态？

全同的粒子可以分辨 \rightarrow 确定每一粒子的量子态
(定域系统)

全同的粒子不可分辨 \rightarrow 确定每一个量子态上的粒子数
(非定域系统)

✓ 每一粒子的量子态用一组量子数表征（如自由粒子 n_x, n_y, n_z ）

● 玻色子与费米子

- **费米子**: 自旋量子数为半整数的基本粒子或复合粒子, 例如: 电子、质子、中子等。
- **玻色子**: 自旋量子数为整数的基本粒子或复合粒子, 例如: 光子、 π 介子等。
- **复合粒子的分类** : 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是玻色子, 由奇数个费米子构成的复合粒子是费米子。

例如: 1H 原子、 2H 核、 4He 核、 4He 原子为玻色子

2H 原子、 3H 核、 3He 核、 3He 原子为费米子

- **泡利不相容原理**: 对于含有多个全同近独立费米子的系统, 占据一个个体量子态的费米子不可能超过一个。
- ✓ 玻色子构成的系统不受泡利不相容原理的约束。

- 玻耳兹曼系统、玻色系统、费米系统

➤ **玻耳兹曼系统:**由可分辨的全同近独立粒子组成，例如：**定域子系统是玻耳兹曼系统**

特点：处在一个个体量子态上的粒子数不受限制；粒子可分辨，即经典情形。

➤ **玻色系统:**由不可分辨的全同近独立的玻色粒子组成，例如：光子气体

特点：不受泡利不相容原理的约束，即处在同一个个体量子态上的粒子数不受限制。

➤ **费米系统:**由不可分辨的全同近独立的费米粒子组成，例如：电子气体

特点：受泡利不相容原理的约束，即处在同一个个体量子态上的粒子数最多只能为**1**个粒子。

例题2: 设系统由2个粒子组成，粒子的个体量子态有3个，如果这两个粒子分属玻耳兹曼系统、玻色系统、费米系统时，试分别讨论系统各有那些可能的微观状态？

解：对于玻尔兹曼系统（定域系统）可有**9**种不同的微观状态：

	量子态1	量子态2	量子态3
1	AB		
2		AB	
3			AB
4	A	B	
5	B	A	
6		A	B
7		B	A
8	A		B
9	B		A

对于玻色系统，可以有**6**种不同的微观状态。

	量子态1	量子态2	量子态3
1	AA		
2		AA	
3			AA
4	A	A	
5		A	A
6	A		A

对于费米系统，可以有**3**个不同的微观状态。

	量子态1	量子态2	量子态3
1	A	A	
2		A	A
3	A		A

分属玻耳兹曼系统、玻色系统和费米系统的2个粒子占据3个量子态给出的微观状态数

粒子类别	量子态1	量子态2	量子态3
玻耳兹曼系统	A	B	
		A	B
			A
	A	B	
	B	A	
		A	B
		B	A
	A		B
	B		A
玻色系统	A	A	
		A	A
			A
	A	A	
		A	A
	A		A
费米系统	A	A	
		A	A
	A		A

§ 6.4 等概率原理

1. 宏观状态和微观状态

- ✓ 宏观状态：系统的热力学状态。平衡状态下用少数几个宏观参数即可确定系统的宏观态，如总粒子数 N 、总能量 E 、体积 V 。
- ✓ 微观状态：系统的力学状态。
 - 在经典描述中，系统由 $2Nr$ 个广义坐标和广义动量描述
 - 在量子描述中，确定系统每一个粒子的量子态（定域系统），或者确定每一个量子态上有多少个粒子（非定域系统）
- ✓ 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。

为了研究系统的宏观性质，没必要也不可能追究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**。

2. 等概率原理

玻耳兹曼(Boltzmann)在十九世纪70's提出了著名的等几率原理

等概率原理：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几率是相等的。

- ✓ 由于自然界中实际上不存在与外界完全没有任何相互作用的严格的孤立系统，应当认为系统的能量是在

$$E \sim E + \Delta E, \quad \frac{\Delta E}{E} \ll 1$$

- ✓ 对于处于平衡状态下的孤立系统，系统的宏观状态由 N 、 E 、 V 确定，但系统的微观状态数是大量的，并且发生着复杂的变化，在相同的宏观条件下，没有理由认为哪一个状态出现的概率更大一些，很自然认为，这些微观状态应当是平权的。
- ✓ 等概率原理是统计物理学中的一个基本假设，是平衡态统计物理学理论的基础。不能直接从实验上验证。它的正确性在于从它推出的各种结论上的正确性。

§ 6.5 分布和微观状态

1. 分布

设有一个系统，由大量的近独立粒子构成，具有确定的 N 、 E 、 V ，对于确定的宏观状态下，如果系统的粒子按能级作如下排列：

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

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

粒子数： $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

把数列 $\{a_l\}$ 称为一个分布，它给出了每一个能级上的粒子数，满足限制条件

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

- ✓ 分布只表示每一个能级上有多少个粒子。一种分布包含大量的微观状态。
- ✓ 每一种不同的占据方式都是不同的微观运动状态。
- ✓ 对一个确定的分布，它相应的微观状态数是确定的。

2. 分布的微观状态数

(I) 玻耳兹曼系统(定域系统)

粒子可以分辨(可编号), 每个量子态上的粒子数不限。

①对于一个能级 ε_l , 给定 a_l 个粒子占据 ω_l 个简并量子态的占据方式数

第一个粒子放入能级 ε_l 有多少种放法: ω_l

第二个粒子放入能级 ε_l 有多少种放法: ω_l

...

第 a_l 个粒子放入能级 ε_l 有多少种放法: ω_l

$$\left. \begin{array}{l} \omega_l \\ \omega_l \\ \vdots \\ \omega_l \end{array} \right\} \omega_l^{a_l}$$

②各个能级都考虑在内, 系统总的占据方式数:

$$\prod_l \omega_l^{a_l}$$

③由于粒子可分辨, 能级之间粒子的交换是新的占据方式, 能级之间粒子的交换有

$$N! / \prod_l a_l !$$

种不同的交换方式。

所以分布 $\{a_l\}$ 包含的总微观状态数为

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

(II) 玻色系统的微观状态数

玻色系统的粒子不可分辨，每一个个体量子态能容纳的粒子个数不受限制。

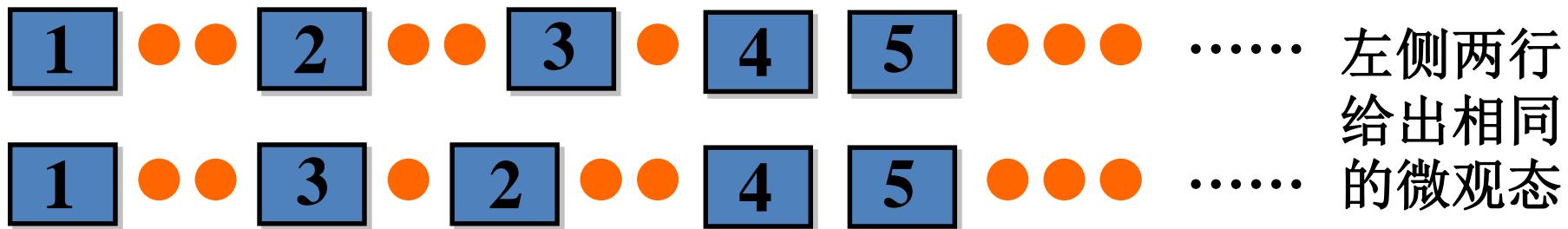
① a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态的占据方式数：用盒子  表示量子态，球  表示粒子。

规定：粒子占据左边的量子态，左端第一个为盒子



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 $(\omega_l + a_l - 1)!$
- 考虑到粒子的不可分辨性，交换 a_l 个粒子不产生新的状态： $a_l!$
- 交换 $(\omega_l - 1)$ 个量子态(注意最左端的量子态固定)也不产生新的微观状态： $(\omega_l - 1)!$



- 除以粒子的交换数和量子态的交换数，得可能的占据方式数

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

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：

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

(III) 费米系统的微观状态数

粒子不可分辨，每一个量子态最多能容纳一个粒子。

a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态，占据方式数为：从 ω_l 个量子态中选取 a_l 个量子态让 a_l 个粒子占据，即

$$C_{\omega_l}^{a_l} = \frac{\omega_l !}{a_l ! (\omega_l - a_l)!}$$

将各能级的结果相乘，得到费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为：

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

3. 经典极限条件

如果在玻色系统和费米系统中，任一能级上的粒子数均远小于该能级的量子态数，即：

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$$

(对所有能级)

则称满足**经典极限条件**，也称**非简并性条件**。

$$\rightarrow \Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l}{a_l!}$$

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

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} = \prod_l \frac{\omega_l (\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!}$$

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

即在**经典极限条件下**，

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

N!反映粒子全同性原理

4. 经典统计中的分布和微观状态数

经典力学中，粒子在某一时刻的运动状态由它的广义坐标 $q_1 \dots q_r$ 和广义动量 $p_1 \dots p_r$ 的值确定，相应于 μ 空间中的一个代表点。由于坐标和动量取值是连续的，粒子的微观运动状态都是不可数的。

为了计算微观状态数，处理如下

① 把 μ 空间各轴 q_i 和 p_i 分成大小相等的小间隔，使得

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

相应于 μ 空间中的一个相格。假使 h_0 足够小，其内各点的状态都可看作相同。

- 处于同一相格内的各代表点状态都相同。不同相格内代表点的状态不同。每个相格就是一个状态。
- 在一定的相体积内包含多少相格，则此体积中就有多少个力学运动状态（微观态）。
- 经典力学中 h_0 可以任意小；量子力学中 h_0 最小为 h 。

②再把 μ 空间按能量大小划分成许多能量层，每层体积分别为 $\Delta\omega_1$ 、 $\Delta\omega_2$ 、…、 $\Delta\omega_l$ 、…，每层内包含许多相格。

- 同一能层内各状态(代表点)的能量相同(能层很薄)，不同能层中各点的能量则不同，
- 某能量层的体积为 $\Delta\omega_l$ ，则此层内包含的相格数为。这些相格的状态不同，但具有相同的能量，故相当于量子描述中的简并度。

N 个粒子处在各 $\Delta\omega_l$ 的分布 $\{a_l\}$ 可表示为

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

能级: $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_l, \dots$

简并度: $\frac{\Delta\omega_1}{h_0^r}, \frac{\Delta\omega_2}{h_0^r}, \dots, \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

由于经典粒子可以分辨，处在一个相格内的粒子个数不受限制，所以经典系统遵从玻耳兹曼系统的统计规律，所以与分布 $\{a_l\}$ 相应的经典系统的微观状态数为：

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

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

例题3：一容器内有4个粒子A、B、C、D，容器被看作由**I**、**II**两个区域构成，粒子动量的不同被忽略，粒子的状态只由处于**I**,**II**两个区域来区分。试问系统可能的微观状态数有多少个？系统处于平衡态，两个区域的粒子分布有多少种可能？每种分布有多少微观态？

解：(1) 系统可能的微观状态数为

用**1**表示**I**区域，**0**表示**II**区域，所有的微观状态列出如下（四个数位分别表示A、B、C、D粒子）：

0000, 0001, 0010, 0011, 0100, 0101, 0110, 0111,
1000, 1001, 1010, 1011, 1100, 1101, 1110, 1111

(2) 可能的分布为5种（括号内左侧表示**I**区域）

$D_1\{2, 2\}$, $D_2\{1, 3\}$, $D_3\{3, 1\}$,
 $D_4\{0, 4\}$, $D_5\{4, 0\}$

(3) 对应的微观态

$D_1 \{2, 2\}$: 0011, 0101, 1001, 1010, 1100, 0110

$D_2 \{1, 3\}$: 0001, 0010, 0100, 1000

$D_3 \{3, 1\}$: 0111, 1101, 1011, 1110

$D_4 \{0, 4\}$: 0000

$D_5 \{4, 0\}$: 1111

微观状态数:

$$W_1 = 6, \quad W_2 = W_3 = 4, \quad W_4 = W_5 = 1$$

对于这个系统，可以看到

1个宏观态 $\xrightarrow{\text{对应着}}$ 5种区域粒子数分布 $\xrightarrow{\text{每个分布}}$
多种系统的微观状态

如果粒子数很多呢？

§ 6.6 玻耳兹曼分布

- ✓ 微观状态数是分布 $\{a_l\}$ 的函数，可能存在这样一个分布，它使系统的微观状态数最多。
- ✓ 根据等概率原理，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是相等的，那么微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最可几分布（最概然分布）。
- ✓ 玻耳兹曼系统粒子的最概然分布——玻耳兹曼分布

1. 玻尔兹曼分布的推导

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

最可几分布是使 Ω 为极大的分布，取对数可得

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

斯特令公式: $\ln m! \approx m \ln m - m, \quad m \gg 1$

若假设 $N \gg 1, a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$, 应用斯特林公式可得到:

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

求最可几分布在数学上等价于求以 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ 为变量的多元函数 $\ln \Omega$ 的条件极值, 关于 a_l 求变分, $\ln \Omega$ 取极大值要求 $\delta \ln \Omega = 0$,

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

但是 $\{\delta a_l\}$ 不完全独立, 它们必须满足条件

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

应用求条件极值的拉格朗日未定乘子法，需引入两个拉格朗日乘子 α 和 β 乘以这两个约束条件，并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去，得：

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

→ $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ —— 麦克斯韦—玻耳兹曼分布

物理意义：最概然分布时在能量为 ε_l 能级上的粒子数。

拉氏乘子 α 、 β 由约束条件决定：

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad E = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

α 、 β 的物理意义（第七、八章）：

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

k 是玻尔兹曼常量

μ 是化学势

回顾

- **等概率原理**: 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几率是相等的。
- 如果系统的粒子按能级作如下排列

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

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

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

把数列 $\{a_l\}$ 称为一个分布, 它给出了每一个能级上的粒子数

- 分布的微观状态数

①玻耳兹曼系统(定域系统):

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

②玻色系统: $\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$

③费米系统: $\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$

➤ 经典极限条件，也称非简并性条件： $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$

在经典极限条件下， $\Omega_{B.E.} = \Omega_{F.D.} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$

$N!$ 反映粒子全同性原理

➤ 最可几分布 $\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$

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

玻耳兹曼分布也可表示为处在能量为 ε_s 的量子态上的平均粒子数

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

α 和 β 的值由约束条件决定

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

几点说明：

①玻耳兹曼分布下，微观状态数取极大值

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

对 $\ln \Omega$ 关于 a_l 再求变分，有

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

所以玻耳兹曼分布是对应微观状态数 Ω 最大的分布——最概然分布。

②最概然分布 = 平衡时的分布?

假设分布对玻耳兹曼分布的微观状态数有一偏离 Δa_l ($l=1,2,\dots$), 所对应的微观状态数为 $\Omega + \Delta\Omega$, 对其做泰勒展开:

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

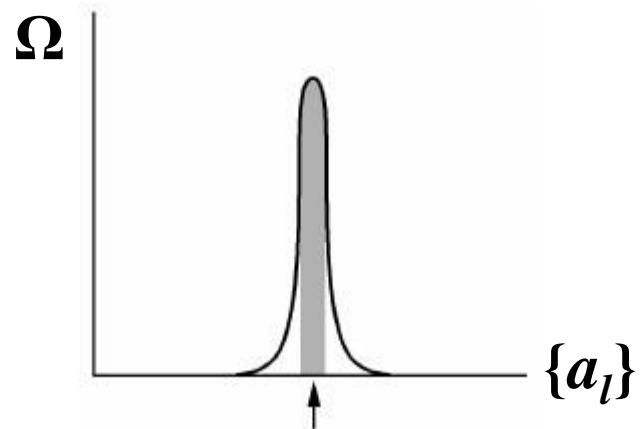
$\rightarrow \ln \frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}$

假设每一个能级对玻耳兹曼分布的相对偏离为 $\Delta a_l / a_l \sim 10^{-5}$, 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 $N=10^{23}$ 的宏观系统, 有

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-\frac{1}{2} \times 10^{13}} \rightarrow 0$$



可见，对宏观系统，在最概然分布处的微观状态数是一个非常尖锐的极大值。因此，**最概然分布接近于全部可能的微观状态数，完全可以代表系统平衡时真正的统计分布。**

③缺陷：只适用于近独立粒子；用到斯特令公式，即要求 $a_l \gg 1$ 。这个条件实际上往往并不满足，这是推导过程的一个严重缺点，但它的结果是正确的，与以后用系综理论得到的结果相同。

④以上理论可以推广到含有多个组元的情形

2. 经典统计中的玻耳兹曼分布

$$\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \longleftrightarrow \omega_l$$

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

物理意义：系统最概然分布时状态位于 $\Delta\omega_l$ 中的粒子数为 a_l

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

§ 6.7 玻色分布和费米分布

1. 玻色分布

对于玻色系统，给定分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为

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

根据等几率原理，包含微观状态数目最大的分布出现的概率最大，是系统的最概然分布。对 Ω 取对数可得

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

假设 $a_l \gg 1$, $\omega_l \gg 1$, 应用斯特林公式可得到：

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

使 Ω 为极大的分布，必使一次变分 $\delta \ln \Omega$ 为零

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

约束条件：

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

用拉氏乘子 α 和 β 乘以上面两式，并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去

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

则有：

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0 \quad \xrightarrow{\text{解得}} \boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}}$$

此式给出了玻色系统粒子的最概然分布，称为 **玻色分布**。拉氏乘子 α 和 β 由下面条件决定

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

同理，对费米系统

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

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

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

利用拉格朗日未定乘子法可导出费米分布为

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

拉氏乘子 α 和 β 满足

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

● 粒子按量子态的分布

能级 ε_l 上有 ω_l 个量子态，处在其中任何一个量子态s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：

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

α 和 β 分别由下面条件决定

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}, \quad E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}$$

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

如果参数 α 满足条件:

$$e^\alpha \gg 1$$

则玻色分布和费米分布过渡到玻耳兹曼分布, 由于

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \Leftrightarrow e^\alpha \gg 1$$

条件 $a_l \ll \omega_l$ 或者 $e^\alpha \gg 1$ 称为经典极限条件或者非简并性条件。满足经典极限条件的玻色(费米)系统遵从和玻耳兹曼系统同样的分布。

当满足经典极限条件时，微观状态数和分布退化的规律

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

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

- ✓ 定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的。