

统计物理

统计物理的基本思想

宏观上的一些物理量是组成系统的大量分子
进行无规运动的一些微观量的统计平均值

宏观量

实测的物理量 如 P T V 等

微观量 无法直接测量的量

组成系统的粒子(分子、原子、或其它)
的质量、动量、能量等等

解决问题的一般思路

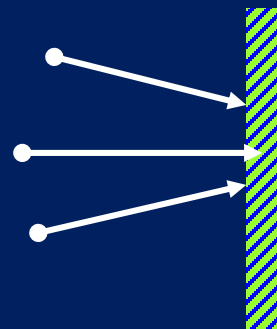
- 从单个粒子的行为出发
- 大量粒子的行为--- 统计规律

统计的方法

例如：微观认为宏观量 P 是大量粒子碰壁的平均作用力

先看一个
碰一次 $f_i = \frac{dI_i}{dt}$

再看
集体 $P = \frac{\sum_i f_i}{A}$



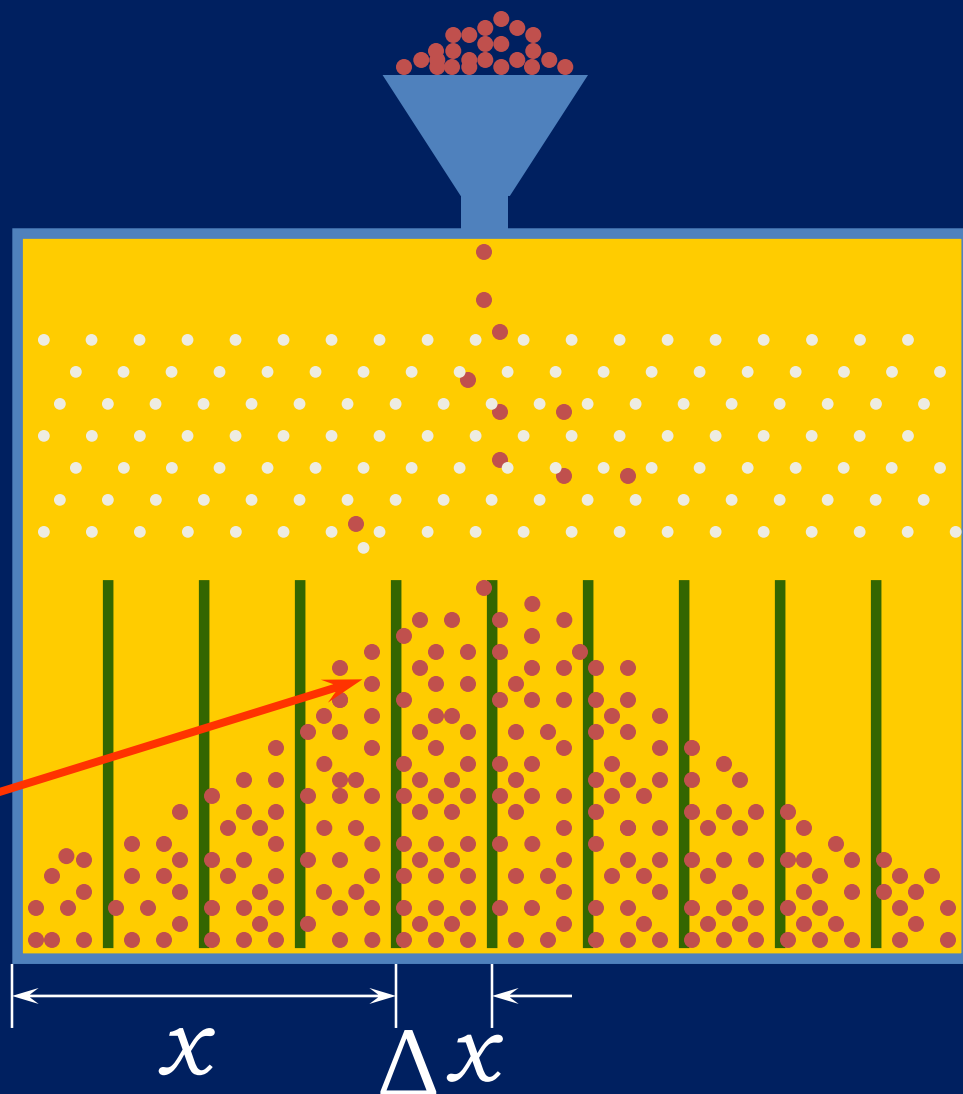
统计规律性：

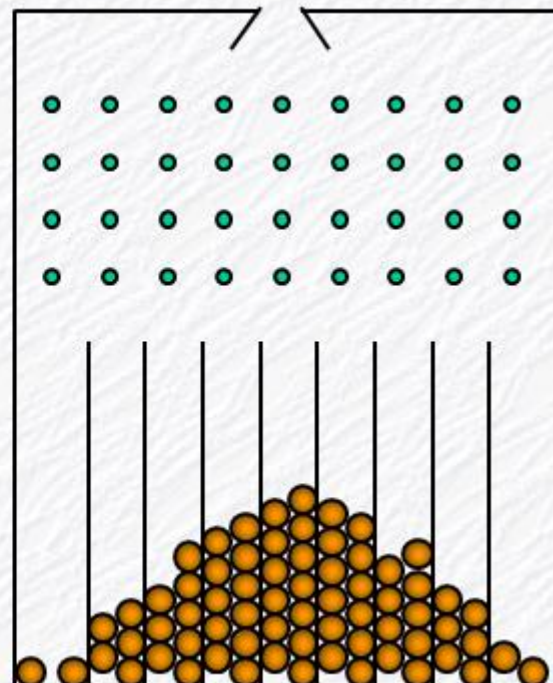
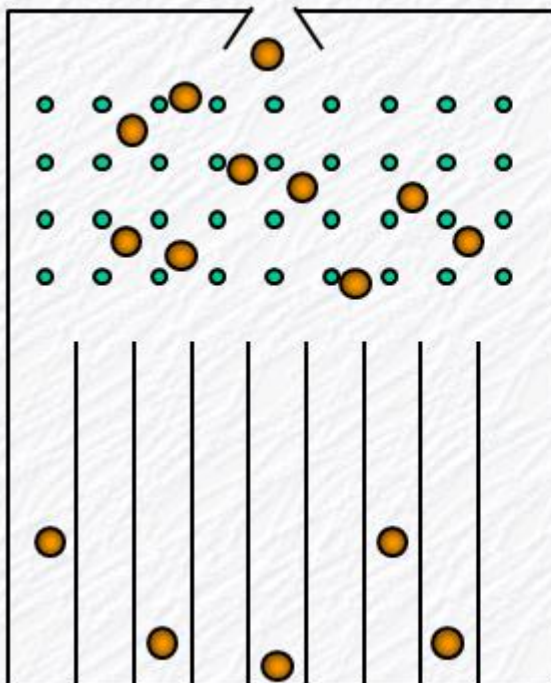
- 大量随机事件从整体上表现出来的规律性
- 统计规律性具有涨落性质

伽耳顿板演示

小球落入其中一格是一个偶然事件
大量小球在空间的分布服从统计规律

小球数按空间位置 x 分布曲线





统计规律

在一定的宏观条件下 大量偶然事件在整体上表现出确定的规律

统计规律必然伴随着涨落

涨落

对统计平均值 的偏离现象

涨落有时大 有时小 有时正 有时负

例如：伽耳顿板实验中 某坐标 x 附近 Δx 区间

内分子数为 ΔN 涨落的幅度： $\sqrt{\Delta N}$

统计物理的基本概念

基本出发点：微观性质和质点力学

基本原理：大量微观粒子系统的状态演化由概率大小决定

基本假定：等概率假设

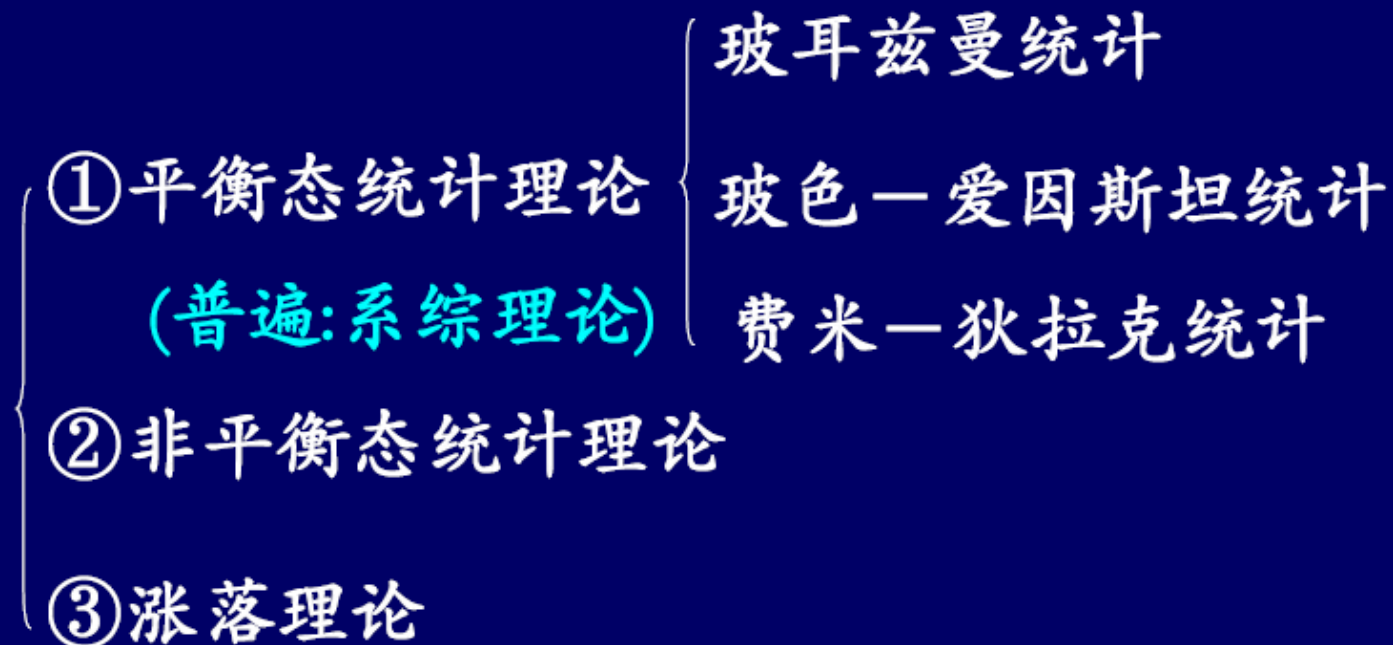
基本方法：概率统计分析

- 整个统计物理只有一条基本假定

第一性定理(等概率原理)

- ✓ 1874年 Boltzmann : 宏观系统中各种微观状态出现的几率都是相同的. 条件: 孤立, 平衡

统计物理的主要内容



第六章

近独立粒子的最概然分布

1 粒子运动状态的经典描述

粒子的状态描述

粒子是指组成物质系统的基本单元。

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。

μ 空间

粒子的自由度数 r

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 $2r$ 个广义坐标和广义动量确定。

广义坐标: $q_1, q_2, q_3, \dots, q_r$

广义动量: $p_1, p_2, p_3, \dots, p_r$

粒子的哈密顿 $H = H(q_1 \dots q_r, p_1 \dots p_r, t)$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i}, \quad \text{where } i = 1, \dots, r.$$

μ 空间 — 由 $2r$ 个相互垂直的轴张成的 $2r$ 维的空间，其中 r 个轴代表广义坐标，另外 r 个轴代表广义动量。

μ 空间: $(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r)$

μ 空间中的一个点———粒子的一个微观态

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

【例1】自由粒子

理想气体分子、金属中的自由电子.....

◆一维空间运动的自由粒子

自由度 $r=1$, t 时刻, 状态 (x, p_x)

哈密顿量:
$$H = \frac{p_x^2}{2m}$$

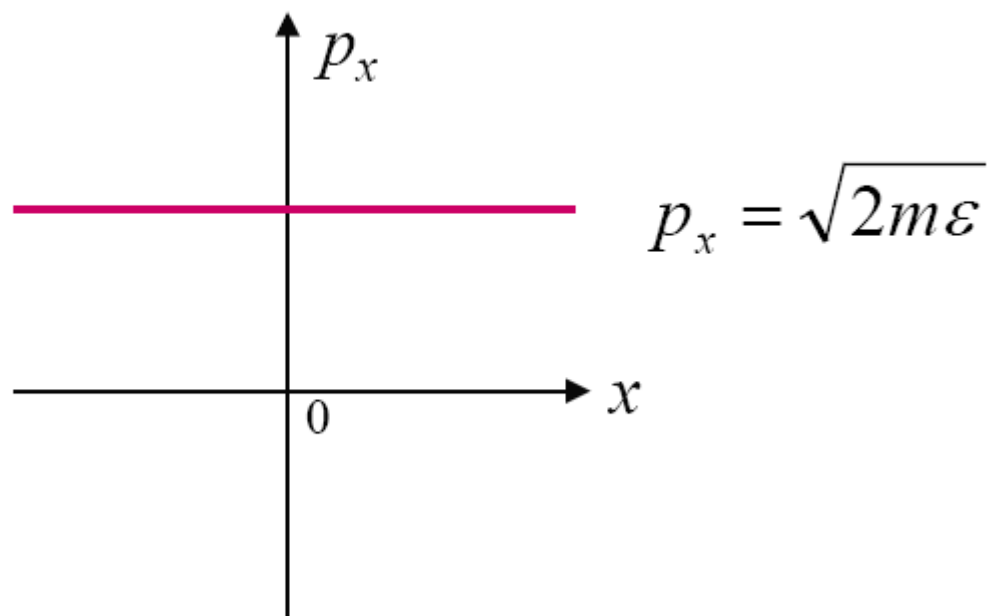
μ 空间: 由相互垂直的 x 轴及 p_x 轴张成的2维空间。

原则上:

粒子空间的活动范围: $-\infty < x < \infty$

粒子的动量大小范围: $-\infty < P_x < \infty$

等能面



等能面方程: $H = \frac{p_x^2}{2m} = \varepsilon$ (常量)

◆ 三维空间运动的自由粒子

自由度 $r=3$

t 时刻的运动状态: (x, y, z, p_x, p_y, p_z)

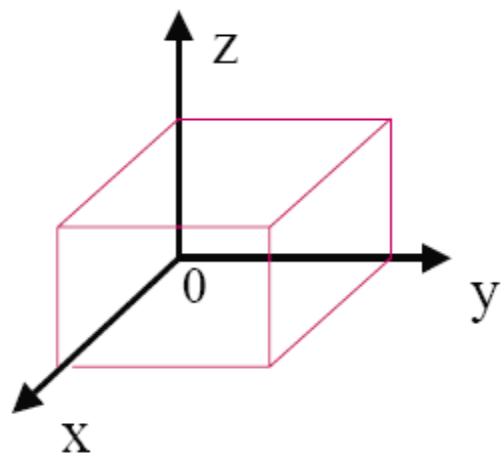
μ 空间:

由相互垂直的三根坐标轴 x 、 y 、 z 及

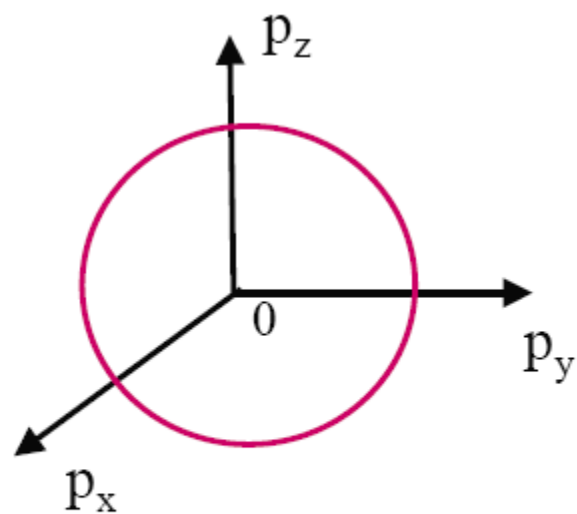
三根动量轴 p_x 、 p_y 、 p_z 张成的 6 维空间。

将 μ 空间分成两个三维的子空间

一个是坐标空间，一个是动量空间。



坐标空间



动量空间

等能面方程:

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

【例2】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。

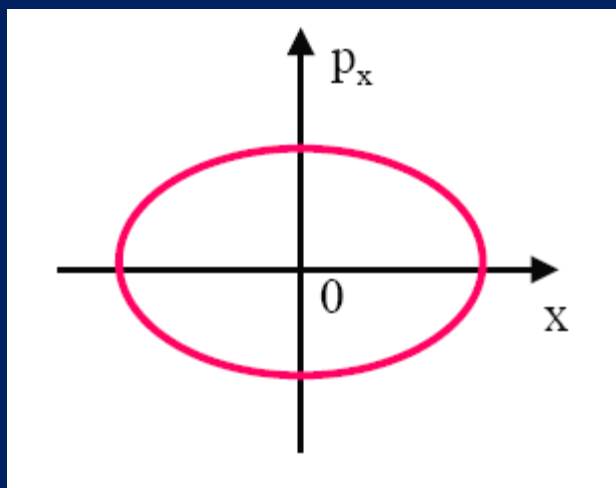
◆一维线性谐振子:

自由度 $r=1$, t 时刻运动状态 (x, p_x)

$$\text{Hamiltonian: } H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \right)$$

μ 空间: x, p_x 张成的二维空间



等能面方程 $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

整理得 $1 = \frac{p_x^2}{(\sqrt{2m\varepsilon})^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}\right)^2}$ (椭圆)

半长轴 $a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{2m\omega^2}}$ 半短轴 $b = \sqrt{2m\varepsilon}$

2 粒子运动状态的量子描述

微观粒子普遍具有波粒二象性（粒子性与波动性）

德布罗意关系：

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

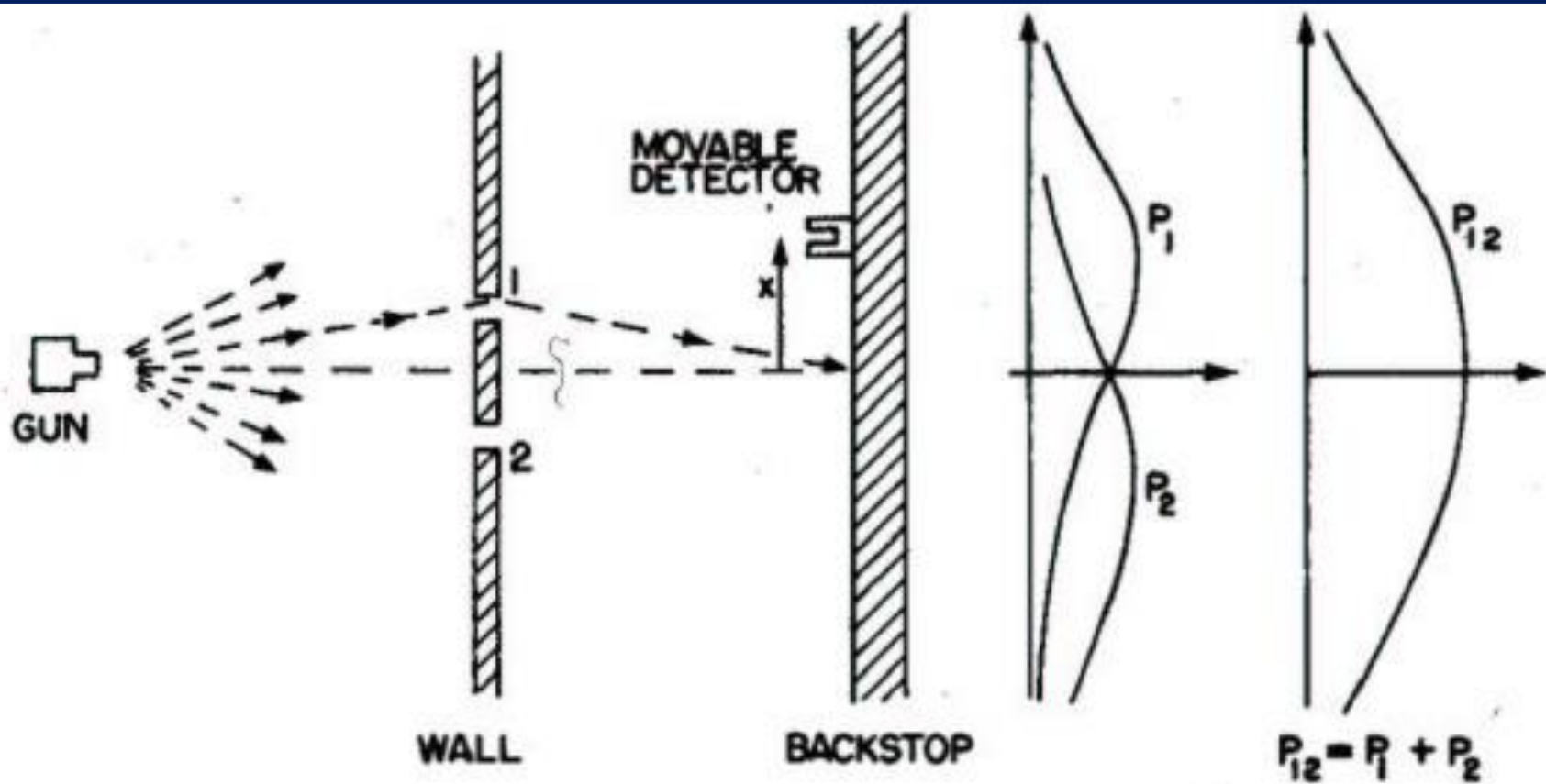
不确定关系：

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

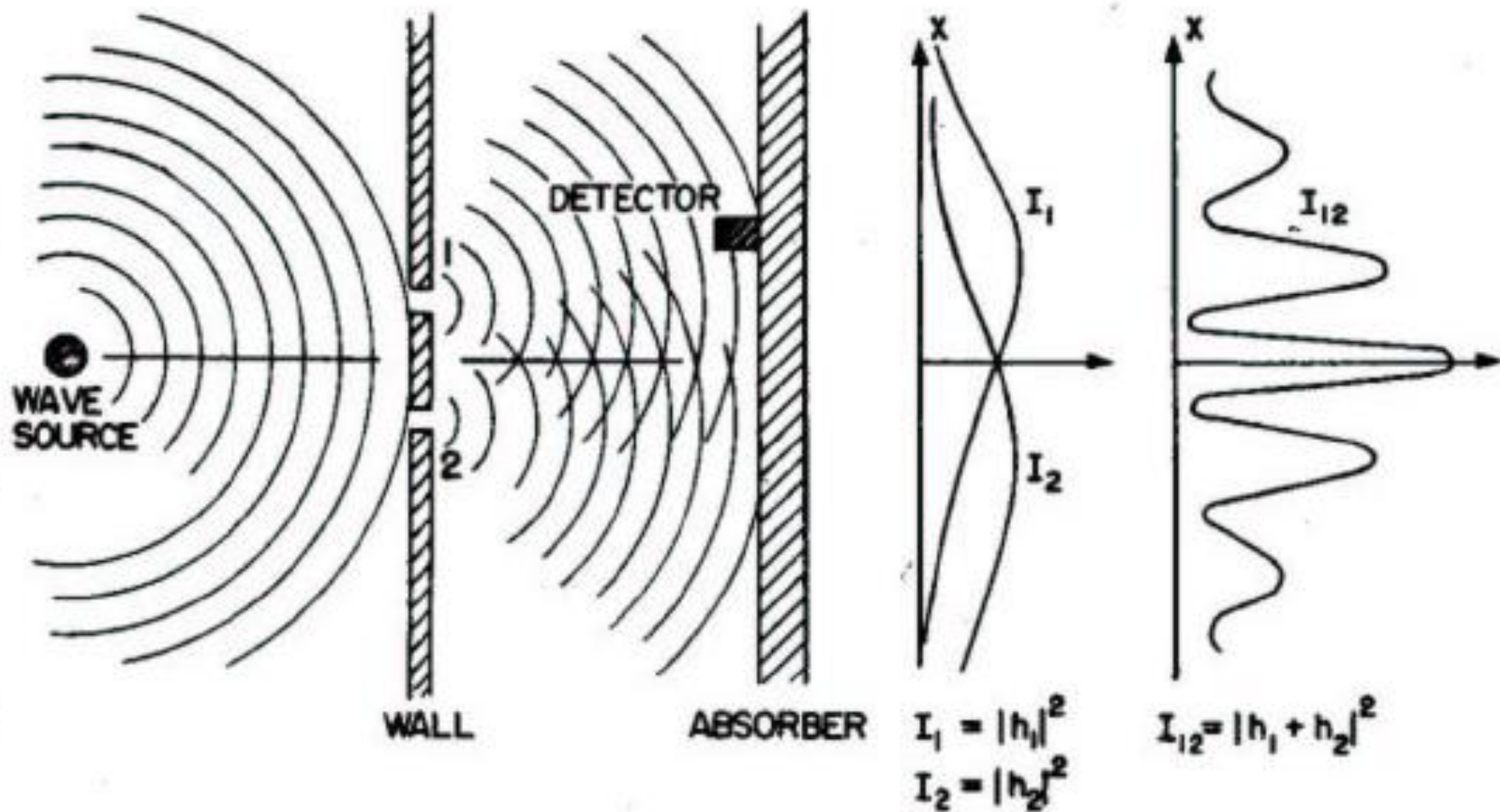
其中

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

称为普朗克常数。



波的非相干叠加



波的相干叠加

微观粒子不可能同时有确定的动量和坐标，这生动地说明微观粒子的运动不是轨道运动。微观粒子的运动状态不是用坐标和动量来描述的，而是用波函数或量子数来描述的。

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

微观粒子的能量是不连续的,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。如果一个能级只有一个量子态，该能级称为非简并的。

μ 空间 (描述粒子微观态的相空间)

自由度为 r 的粒子: r 个量子数

粒子的哈密顿 $H=H(\{r \text{ 个量子数}\})$

普朗克常数

量纲：[时间]·[能量]=[长度]·[动量]=[角动量]

这样一个物理量通常称为作用量，因而普朗克常数也称为基本的作用量子。这个作用量子常作为判别采用经典描述或量子描述的判据。

当一个物质系统的任何具有作用量纲的物理量具有与普朗克常数相比拟的数值时，这个物质系统就是量子系统。反之，如果物质系统的每一个具有作用量纲的物理量用普朗克常数来量度都非常大时，这个系统就可以用经典力学来研究。

例一、自旋 (Uhlenbeck-Goudsmit)

电子、质子、中子等粒子具有内禀的角动量，称为自旋角动量 \vec{S} ，其平方的数值等于 $S^2 = S(S+1)\hbar^2$ ， S 称为自旋量子数，可以是整数或半整数。电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 。

自旋量子数和自旋角动量在其本征方向的投影确定自旋角动量的状态。以 z 为本征方向， S_z 的可能值为

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = S, S-1, \dots, -S$$

以 m 表示电子质量， $-e$ 表示电子的电荷，原子物理课中给出电子的自旋磁矩 $\vec{\mu}$ 与自旋角动量 \vec{S} 之比

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

当存在外磁场时，自旋角动量的本征方向沿外磁场方向。以 z 表示外磁场方向， B 表示磁感应强度，则电子自旋角动量在 z 方向的投影为

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

则自旋磁矩在 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

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

例二、线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子的能量可能值为

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

所有能级等间距，间距均为 $\hbar\omega$ 。
能级为非简并。

例三、转子

ω

转子的能量

$$\varepsilon = \frac{M^2}{2I}$$

量子理论要求

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$M_z = m\hbar, m = -l, -l+1, \dots, l$$

所以：

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

基态非简并，激发态简并，简并度： $2l+1$

例四、自由粒子

一维自由粒子

考虑处于长度为 L 的一维容器中自由粒子的运动状态。周期性边界条件要求对粒子可能的运动状态，其德布罗意波长 λ 满足

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

$$\text{又: } k_x = \frac{2\pi}{\lambda}$$

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

代入德布罗意关系式: $p_x = \hbar k_x$

$$\therefore p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$$

因此，一维自由粒子的量子数：1个 n_x

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

基态能级为非简并，激发态为二度简并。

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

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

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

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

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

量子数：**3**个

$$n_x, n_y, n_z$$

能量的可能值为

$$\varepsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^3}$$

基态能级为非简并，第一激发态为**6**度简并。

相格及微观状态数

(1) 在微观体积下，粒子的动量值和能量值的分离性很显著，粒子运动状态由三个量子数表征。

能量值决定于

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

对于

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \quad n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$$

有六个量子态与之对应，

$$(1,0,0)$$

$$(0,1,0)$$

$$(0,0,1)$$

$$(-1,0,0)$$

$$(0,-1,0)$$

$$(0,0,-1)$$

所以该能级为六度简并，而基态为非简并。

(2) 在宏观体积下，粒子的动量值和能量值是准连续的，这时往往考虑在体积 $V = L^3$ 内，在一定的动量范围内的自由粒子量子态数。

求 $V = L^3$ 内在 P_x 到 $P_x + dP_x$ ， P_y 到 $P_y + dP_y$ ， P_z 到 $P_z + dP_z$ 间的自由粒子的量子态数。

在 $V=L^3$ 内, P_x 到 P_x+dP_x , P_y 到 P_y+dP_y , P_z 到 P_z+dP_z 间可能的 P_x , P_y , P_z 的数目为

$$\begin{aligned}dn_x &= \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \\dn_y &= \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y \\dn_z &= \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z\end{aligned}$$

在 $V=L^3$ 内, 符合上式的量子态数:

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

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

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

粒子在 μ 空间某个区域的总微观状态数 W 为

$$W = \frac{\Omega}{h^r}$$

Ω 代表粒子可及区域的相体积

【例1】 三维空间自由粒子等能面所包围的微观态数

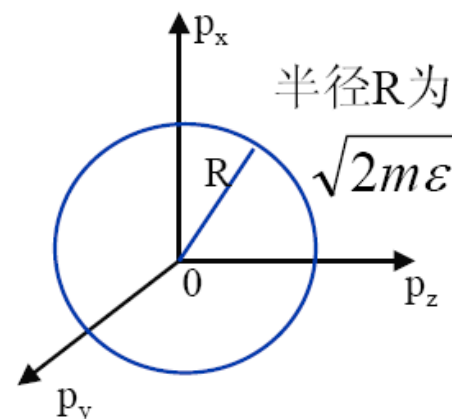
解:

第一步:求等能面所包围的相体积 Ω

等能面方程为:

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

$$\begin{aligned}\Omega &= \int_{H \leq \varepsilon} d\omega = \iiint_V dx dy dz \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z \\ &= V \cdot \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2m\varepsilon})^3 \\ &= \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon)^{3/2}\end{aligned}$$



其中:
$$\begin{aligned}\iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z &= \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{1}{3} p^3 \Big|_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} \cdot 2\pi \cdot \cos \theta \Big|_\pi^0 \\ &= \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2m\varepsilon})^3\end{aligned}$$

第二步: 求等能面所包围的微观状态数

$$W = \frac{\Omega}{h^3} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{2m\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}$$

【例2】求一维线性谐振子等能面所包围的微观态数

解:

$$\text{等能面方程: } \varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

等能面是一长半轴为 $\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$, 短半轴为 $\sqrt{2m\varepsilon}$ 的椭圆。

等能面所包围的相体积就是椭圆的面积

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

$$W = \frac{\Omega}{h} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega h}$$

态密度

定义：单位能量间隔内的微观状态数。记做： $D(\varepsilon)$

计算：按以下三步骤进行

- (1) 计算等能面所围的相体积 $\Omega(\varepsilon)$;
- (2) 计算 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 能量间隔内的相体积 $d\Omega(\varepsilon)$
- (3) 计算 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 能量间隔内的微观状态数 dW

$$dW = g \frac{d\Omega(\varepsilon)}{h^r} = D(\varepsilon)d\varepsilon$$

其中 g 是粒子内部自由度所带来的简并度。

[例1] 求三维空间自由粒子的态密度。

解:

能量表达式为
$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$(1) \Omega = \iiint_V dx dy dz \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi V (2m \varepsilon)^{3/2}$$

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

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

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

[例2] 求一维线性谐振子态密度

解:

能量表达式为
$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$(1) \quad \Omega = \pi ab = \frac{2\pi}{\omega} \varepsilon$$

$$(2) \quad d\Omega = \frac{d\Omega}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\omega} d\varepsilon$$

$$(3) \quad dW = \frac{d\Omega}{h} = \frac{2\pi}{\omega h} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\therefore D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\omega h}$$

$$a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{2m\omega^2}}$$

$$b = \sqrt{2m\varepsilon}$$

3 系统微观运动状态的描述

一.全同粒子与近独立粒子

1) 全同粒子

具有完全相同属性的同类粒子

2) 近独立粒子

粒子之间的相互作用很弱

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

二.系统微观运动状态的描述

1) 可分辨（可跟踪的经典轨道运动）

系统的微观状态：组成系统的所有N个粒子的运动状态，由Nr个广义坐标和Nr个广义动量描述。

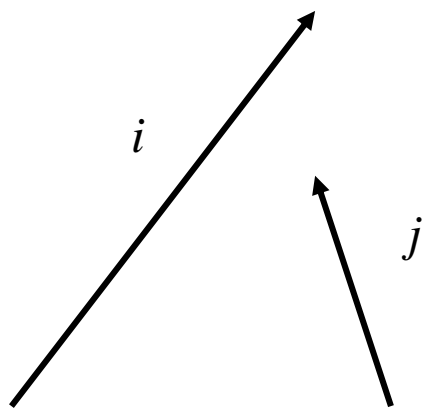
$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i}, \quad \text{where } i = 1, \dots, Nr.$$

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）。

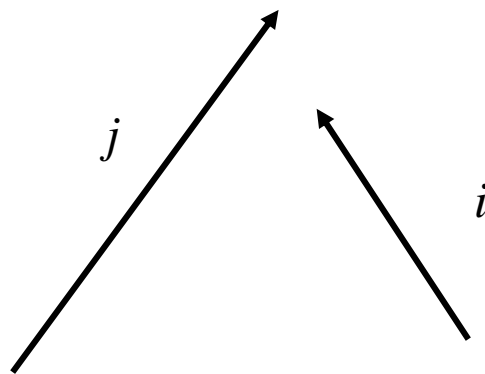
如果在含有多个全同粒子的系统中，将两个粒子的运动状态加以交换，交换前后，系统的微观状态是不同的。

$$i(q'_{i1}, q'_{i2}, \dots, q'_{ir}, p'_{i1}, p'_{i2}, \dots, p'_{ir})$$

$$j(q''_{j1}, q''_{j2}, \dots, q''_{jr}, p''_{j1}, p''_{j2}, \dots, p''_{jr})$$



交换前



交换后

$$j(q'_{i1}, q'_{i2}, \dots, q'_{ir}, p'_{i1}, p'_{i2}, \dots, p'_{ir})$$

$$i(q''_{j1}, q''_{j2}, \dots, q''_{jr}, p''_{j1}, p''_{j2}, \dots, p''_{jr})$$

2) 描述方式

单个粒子的经典运动状态，由 r 个广义坐标 r 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

$$q_{i1}, q_{i2}, \cdots, q_{ir}, p_{i1}, p_{i2}, \cdots, p_{ir}$$

这 $2rN$ 个变量来确定。

用 μ 空间中 N 个点描述

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，那么如果交换两个代表点在 μ 空间的位置，相应的系统的微观状态是不同的。

3) 玻色子与费米子

a) 费米子:

自旋量子数为半整数的基本粒子或复合粒子。如：电子、质子、中子等。

b) 玻色子:

自旋量子数为整数的基本粒子或复合粒子。如：光子、 π 介子等。

c) 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。

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

d) 泡利不相容原理:

对于含有多个全同近独立的费米子的系统中，一个个体量子态最多能容纳一个费米子。

费米子遵从泡利不相容原理，即在含有多个全同近独立费米子的系统中，占据一个个体量子态的费米子不可能超过一个，而玻色子构成的系统不受泡利不相容原理的约束。费米子和玻色子遵从不同的统计。

4) 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, 且处在一个个个体量子态上的**粒子数不受限制**的系统。

玻色系统:

由**不可分辨**的全同近独立的玻色粒子组成, 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**的系统。

费米系统:

由**不可分辨**的全同近独立的费米粒子组成, 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**的系统。

设系统由两个粒子组成，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？

对于定域系统可有**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

经典统计物理学

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。

量子统计物理学

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。

两者在原理上相同，区别在于系统微观状态描述。

4 等概率原理

宏观状态和微观状态的区别

宏观状态：平衡状态下由一组参量表示，如 N 、 E 、 V 。

微观状态：由广义坐标和广义动量或一组量子数表示。

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。

等概率原理:

对于处在平衡态的孤立系统，系统的各个可能的微观状态出现的概率是相等的。既然这些微观状态都同样满足具有确定 N 、 E 、 V 的宏观条件，没有理由认为哪一个状态出现的概率更大一些。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合理的**基本假设**。该原理不能从更基本的原理推出，也不能直接从实验上验证。它的正确性由从它推出的各种结论与客观实际相符而得到肯定。

小结

- 我们讲述了用统计方法来处理大量微观粒子运动而引起的宏观效应的一个例子，也就是伽尔顿板演示。通过这个例子，我们阐述了：统计物理的出发点虽然是组成系统的大量微观粒子，处理的方法却不是从直接描述微观粒子的运动方程出发。

统计物理对系统的可能的微观运动状态所出现的概率作一个假设——等概率原理，从这个假设出发，计算系统的宏观性质。

- 我们引入了 μ 空间来描述微观粒子的运动状态，一个有 r 个自由度的微观粒子所对应的 μ 空间由其 r 个广义坐标 $q_1, q_2, q_3, \cdots q_r$ 和 r 个广义动量 $p_1, p_2, p_3, \cdots p_r$ 所构成，空间维度为 $2r$ 。

自由度 r

(1) 经典粒子：能够完全确定粒子空间位置的独立坐标数目

(2) 量子粒子：描述粒子量子态的完备量子数

对于宏观体积下的微观粒子，粒子的能级分布非常密集，粒子的动量值和能量值是准连续的。为此，我们常把 μ 空间分割成相体积为 h^r 的体积元，即相格。

经典粒子的一个微观状态 $\longleftrightarrow \mu$ 空间中的一个经典相格

量子粒子的一个微观状态 $\longleftrightarrow \mu$ 空间中的一个量子相格

- 我们介绍了系统微观状态的描述，组成系统的所有粒子的微观状态就对应着系统的一个微观状态。

描述系统的微观状态，有一个非常重要的概念，即要**区别对待三种不同的微观粒子**，即可分辨的经典粒子，不可分辨但不受泡利不相容原理所限制的玻色子，以及不可分辨但受泡利不相容原理所限制的费米子。

用 μ 空间来描述，

N 个**定域（玻尔兹曼）**粒子组成的系统的微观态 \longleftrightarrow μ 空间的 N 个**点**（或者说 μ 空间的粒子数分布）+ 每个粒子的标号

N 个**玻色**子组成的系统的微观态 \longleftrightarrow μ 空间的每个**相格**的粒子分布

N 个**费米**子组成的系统的微观态 \longleftrightarrow μ 空间的每个**相格**的粒子分布（每个相格的粒子数最多1个）

- 等概率假设对系统所有可能出现的微观态的出现概率作了假设。对于孤立系统的处于平衡态的系统，其所对应的所有可能的状态等权出现。这个假设既适用于经典系统，也适用于量子系统。

我们将把等概率原理应用到近独立系统，推导出三种重要的统计分布，即玻尔兹曼分布、玻色-爱因斯坦分布、以及费米分布。

5 分布与微观状态数

5.1 宏观态、分布与微观状态

考虑近独立粒子组成的孤立系统

宏观态是指具有一定的粒子数 N 、能量 E 和体积 V 的平衡态

如果用 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$ 表示单粒子的能级, $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$ 表示相应能级的简并度, 用 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ 来标记能级上的粒子数, 这样一组称为一个‘粒子在不同能级上的’分布, 简称分布。可用 $\{a_l\}$ 表示系统的一个分布。

分布要满足两个约束条件:

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

给定了一个分布，只能确定处在每一个能级上的粒子数，它与系统的微观状态是两个性质不同的概念。

要确定**微观状态**：

玻尔兹曼系统的微观状态：

“每个能级 ε_l 上每个简并态上的粒子数分布 + 粒子的标号顺序”

玻色系统的微观状态：

“每个能级 ε_l 上每个简并态上的粒子数分布”

费米系统的微观状态：

“每个能级 ε_l 上每个简并态上的粒子数分布”（每一个量子态的粒子数目不超过一个）

- **例1** 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 2^4

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)

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

(3) 对应的微观态

D₁: 0011, 0101, 1001, 1010, 1100, 0110

D₂: 0001, 0010, 0100, 1000

D₃: 0111, 1101, 1011, 1110

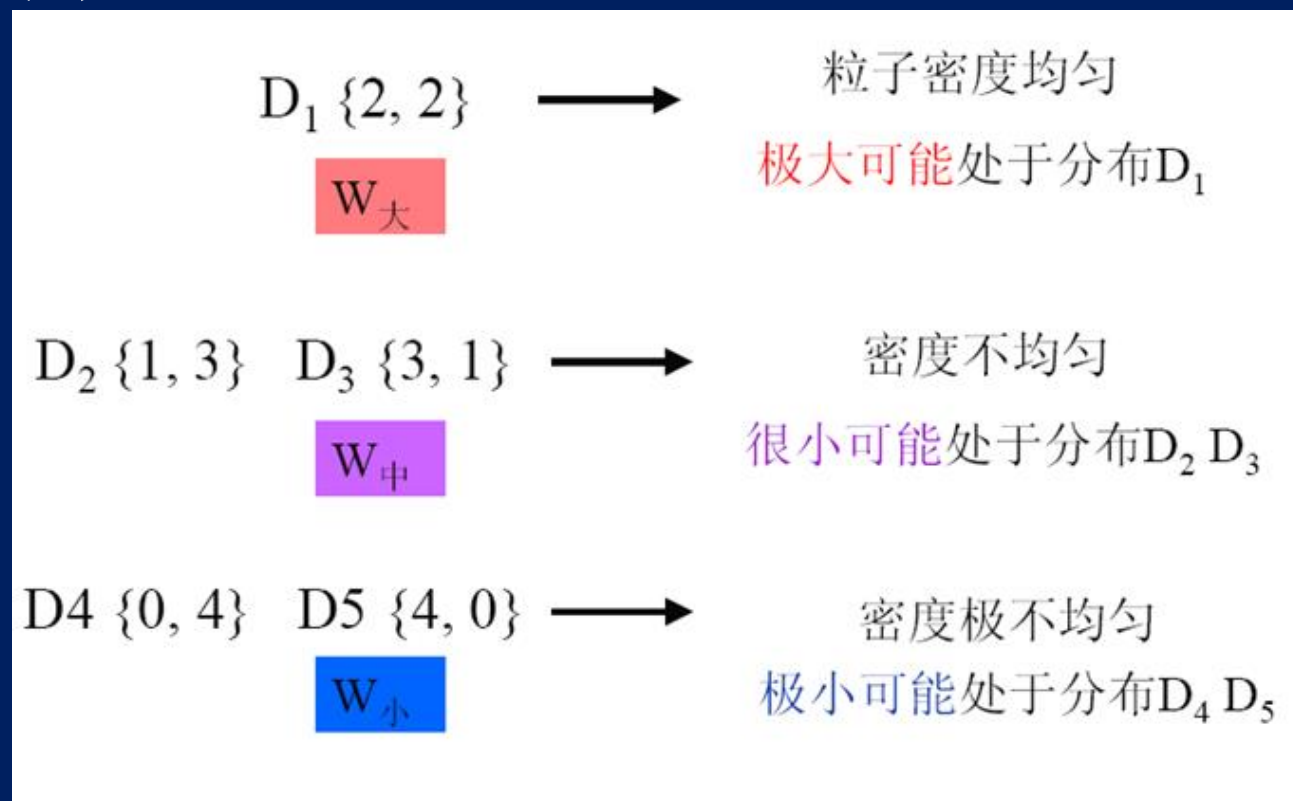
D₄: 0000

D₅: 1111

微观状态数:

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

(4)



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 $\xrightarrow{\text{每个分布}}$ 许多系统的微观状态

如果粒子数很多呢？

- **例2** 假定有6个近独立的玻色子，单个粒子的能级为 $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ ，且各能级为非简并，系统的总能量为 3ε 。问系统相应的微观状态数有多少？

解：

(1) 各能级可能的粒子数分布为（未写出的能级粒子数为0）

3, 3, 0, 0,

4, 1, 1, 0,

5, 0, 0, 1,

由于玻色子不可分辨，且这里的能级非简并，上面的分布数也就是微观状态数，即微观状态数为 3。

对于非简并的量子系统：

1个宏观态 $\xrightarrow{\text{对应着}}$ M 个能级粒子数分布 $\xrightarrow{\text{对应着}}$ M 个系统的微观状态

5.2 分布的微观状态数

I. 玻耳兹曼系统

能级分布: $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

微观状态: 每个能级 ε_l 上每个简并态上的粒子数分布 + 粒子的标号顺序

(1) 考虑给定的一个能级 ε_0 , 给定 a_0 个粒子在 ω_0 个简并态上的分布

例:

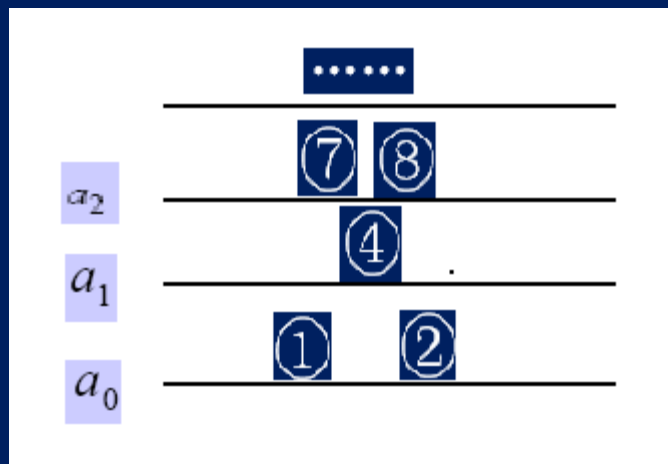


第一个粒子放入 ε_0 能级有多少种放法: w_0
第二个粒子放入 ε_0 能级有多少种放法: w_0
... ..
第 a_0 个粒子放入 ε_0 能级有多少种放法: w_0

$\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{第一个粒子放入 } \varepsilon_0 \text{ 能级有多少种放法: } w_0 \\ \text{第二个粒子放入 } \varepsilon_0 \text{ 能级有多少种放法: } w_0 \\ \dots \dots \dots \\ \text{第 } a_0 \text{ 个粒子放入 } \varepsilon_0 \text{ 能级有多少种放法: } w_0 \end{matrix}} \right\} w_0^{a_0}$

任一能级的微观状态数为： $w_l^{a_l}$ ，则总共有： $\prod_l w_l^{a_l}$

(2) 考虑不同能级的粒子数的可分辨性



$$C_N^{a_0} C_{N-a_0}^{a_1} C_{N-a_0-a_1}^{a_2} \cdots C_{N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1}}^{a_l}$$

$$= \frac{N!}{a_0!(N-a_0)!} \cdot \frac{(N-a_0)!}{a_1!(N-a_0-a_1)!} \cdots \frac{(N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1})!}{a_l!(N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1}-a_l)!}$$

$$= \frac{N!}{\prod_l a_l!}$$

因而总的微观态数为

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

另一种考虑方式为：如果将N个粒子进行任意的交换，相当于对它们进行全排列，有N! 种排列方式，但必须扣除在同一能级上各个粒子之间的交换数目即： $\prod_l a_l!$ ，所以对定域系统一个给定的分布 $\{a_l\}$ ，系统所具有的微观态数目

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

II. 玻色系统

能级分布: $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

微观状态: 每个能级 ε_l 上每个简并态上的粒子数分布

考虑给定的一个能级 ε_0 , 给定 a_0 个粒子在 ω_0 个简并态上的分布

用一个编号的方格表示一个简并态, 每一个编号的方格后跟一个空的方格, 空格中可以放入粒子(圆点), 圆点数表示空格前的编号方格代表的简并态上的粒子数目。

1		2	○○	3	○○○	4	○○	...
---	--	---	----	---	-----	---	----	-----

固定简并态的排序(图中1, 2, 3, 4,), 则圆点在空格中的不同的集体分布的数目即为系统的微观状态数。

可以这样计算能级 ε_0 上的微观态数：

将最左方固定为量子态 **1**（方格**1**），然后计算其它编号小方格和小圆圈的可能组合数，为 $(a_0 + w_0 - 1)!$

1		i	○○	j	○○○	k	○○	...
---	--	----------	----	----------	-----	----------	----	-----

由于粒子的不可分辨性，应扣除粒子之间的相互交换数 $a_0!$ ；编号小方格的顺序必须固定，所以应再除以其它编号小方格（简并态）的相互交换数 $(w_0 - 1)!$ ，所以微观态数为 $(\omega_0 + a_0 - 1)! / a_l! (\omega_0 - 1)!$

✓ 为什么编号小方格的顺序必须固定？

1		i	○○	j	○○○	k	○○	...
1		j	○○○	i	○○	k	○○	...

左侧两行给出相同的微观态

将各个能级的结果相乘，就得到玻色系统的微观状态数：

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

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

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

III. 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 ω_l 的个量子态，相当于从 ω_l 个量子态中挑出 a_l 个来为粒子所占据，可能的方式数目

$$\omega_l! / a_l! (\omega_l - a_l)!$$

将各能级的结果相乘，就得到费米系统与分布相应的微观状态数：

$$\omega_l! / a_l! (\omega_l - a_l)!$$

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

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

5.3 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

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有能级}),$$

称为满足**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。

此时有：

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

$$= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l}{a_l!}$$

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

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

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

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

在玻色和费米系统中, a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态时本来是存在关联的, 但在满足经典极限条件的情形下, 由于每个量子态上的粒子数远小于1, 粒子间的关联可以忽略。这时,

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

全同性原理的影响只表现在因子 $1/N!$ 上。

5.4 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和广义动量确定，相应于 μ 空间中的一个代表点。系统在某一时刻的运动状态由 N 个粒子的坐标和动量决定，相应于 μ 空间的 N 个点。

由于 q 和 p 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，我们将 q 和 p 分成大小相等的小间隔，使 $\Delta q \Delta p = h_0$ ， h_0 是一个小量，对于具有 r 个自由度的粒子，

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

相应于 μ 空间中的一个相格。假使 h_0 足够小，就可以由粒子运动状态代表点所在的相格确定粒子的运动状态。处在同一相格的代表点，代表相同的运动状态。

h_0 越小描述越精确，经典力学 h_0 任意小，量子力学限制其最小值为普朗克常量。

现将 μ 空间划分为许多体积元 $\Delta\omega_l$ ，以 ε_l 表示运动状态处在 $\Delta\omega_l$ 内的粒子所具有的能量， $\Delta\omega_l$ 内粒子的运动状态数为

$$\Delta\omega_l / h_0^r$$

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

体 积 元:

$$\Delta\omega_1, \Delta\omega_2, \dots, \Delta\omega_l, \dots$$

能级:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$$

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：

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

微观状态 Ω

玻耳兹曼系统

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

玻色系统

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

费米系统

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

经典系统

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

6 玻耳兹曼分布

6.1 最概然分布

根据玻尔兹曼的等概率原理，对于处于平衡态的孤立系统，所有微观态的出现几率是相等的。从能级的分布 $\{a_l\}$ 来说，能够使微观态数目取最大值的那一组分布出现的几率也最大，因为它对应于最多的微观代表态。

当然，这个极值是在一定约束条件下的极值。具体的说，当体系具有固定的粒子数、能量，即当满足

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

时，使得系统微观态数目取极大值的分布，称为系统的**最概然分布**（也称作最可几分布）。

6.2 玻耳兹曼分布的推导

玻耳兹曼分布是玻耳兹曼系统的最概然分布。

微观状态数 Ω 取极值 $\delta\Omega = 0$,
在数学上等同于

$\delta \ln \Omega = 0$ (注: 考虑到 Ω 中有阶乘, 所以采用 $\ln \Omega$ 简化)

$$\ln \Omega = \ln \left[N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} \right] = \ln N! + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l \ln a_l!$$

斯特林 (Stirling) 公式:

$$\ln m! = m(\ln m - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$$

当 m 足够大时,第二项与第一项相比可以忽略.
这时

$$\begin{aligned} \ln m! &= m(\ln m - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi m) \\ &\approx m(\ln m - 1) \end{aligned}$$

- 证明 $\ln m! = m(\ln m - 1)$
(其中 m 是远大于 1 的整数)

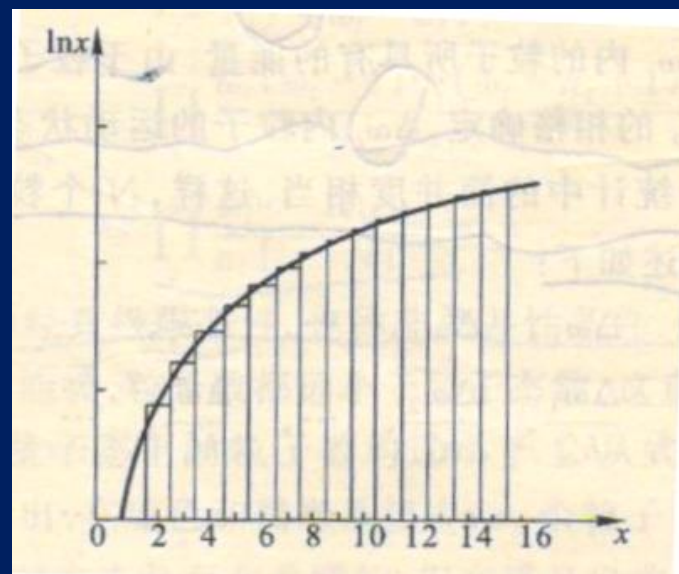
证明:

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

上式右方等于右图中一系列矩形面积之和。各矩形宽为 1，高分别为 $\ln 1, \ln 2, \dots, \ln m$ 。当 m 远大于 1 时，矩形面积之和近似等于曲线 $\ln x$ 下的面积。

所以

$$\ln m! \approx \int_1^m \ln x dx = [x \ln x - x]_1^m \approx m(\ln m - 1)$$



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

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

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l (\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

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

两边关于 a_l 求变分,

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln a_l \delta a_l - \sum_l \delta a_l + \sum_l \delta a_l \ln \omega_l$$

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

但这些 a_l 不完全是独立的, 必须满足约束条件:

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

则 δa_l 必须满足:

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

为求在此约束条件下的最大值，使用拉格朗日乘数法，取未定因子为 α 和 β 分别乘以上面两式，有

$$\alpha \delta N = \sum_l \alpha \delta a_l = 0 \quad \beta \delta E = \sum_l \beta \delta a_l \varepsilon_l = 0$$

从 $\delta \ln \Omega = 0$ 中减去前两式

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

则有：

$$\ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0$$

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

此即玻尔兹曼分布

意义：最概然分布时在能量为 ε_l 能级上的粒子数。

玻尔兹曼分布中 α 和 β 分别由下面条件决定

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

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

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

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

α 和 β 分别由下面条件决定

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

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

说明

(1) $\ln \Omega$ 取极大值的条件不仅要求 $\delta \ln \Omega = 0$,

同时要求 $\delta^2 \ln \Omega < 0$

证明:

对 $\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right) \delta a_l$ 关于 a_l 再求变分, 有

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

(注意: 变量是 a_l 不是 δa_l)

所以满足取极大值的条件。

(2) 最概然分布 = 平衡时的分布?

例 (5.1节例1) : 4个粒子, 两个区域可能的分布

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

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

最概然分布 **D₁** 的微观态数目为 **6**, 占总的微观态数目的比例为 (用 Ω_p 代表最概然分布的微观态数)

$$\frac{\Omega_p}{\Omega} = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

所以这里不能以最概然分布来代表平衡时所有可能的分布。

当 $N \sim 10^{23}$ 时, Ω_P 出现的概率极大, 可以用 Ω_P 及其附近很小范围内的分布代表平衡时全部可能的分布。

例:

Ω_P 代表最可几分布对应的微观态数。

Ω 代表与最可几分布有些微偏离分布的微观态数。

$$\Omega = \Omega_P + \Delta\Omega$$

$$\ln \Omega = \ln \Omega_P + \delta \ln \Omega|_{\Omega_P} + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega|_{\Omega_P} + \cdots = \ln \Omega_P - \frac{1}{2} \sum_l a_l \left(\frac{\delta a_l}{a_l} \right)^2$$

设 $\frac{\delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ 仅偏离十万分之一

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_P} = -\frac{1}{2} N \cdot 10^{-10} \sim -10^{13} \quad (N \sim 10^{23})$$

$$\Omega = \Omega_P e^{-\frac{1}{2} \times 10^{13}} \rightarrow 0$$

$\frac{\delta a_l}{a_l}$ 越大, 则 Ω 越小。

$$\Omega = \Omega_p e^{-\frac{1}{2} \times 10^{13}} \rightarrow 0 ,$$

这说明粒子数很大时，与最可几分布非常接近的范围内的微观状态数很接近全部可能的微观状态数。根据等几率原理，处于平衡状态下的孤立系统，每一个可能的微观状态出现的概率相同。另外，非常接近最可几分布的范围内的物理测量与最可几分布时的测量非常接近。因此，如果忽略其他分布而认为平衡状态下粒子实质上处于最可几分布，由其所引起的误差应当可以忽略。

(3)

Stirling公式有一定近似范围（要求 $a_l \gg 1$ ），这个条件实际上往往并不满足，这是推导过程中的一个严重缺点，但它的结果是正确的，与以后用别法的结果相同。

(4) 以上理论可以推广到含有多个组元的情形。

经典统计中玻耳兹曼分布的表达式

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

α 和 β 分别由下面条件决定

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

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

7 玻色分布和费米分布

同理可以求出玻色系统和费米系统中粒子的最概然布。

对 $\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$ 两边取对数得：

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

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

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

两边关于 a_l 求变分,

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

但这些 a_l 不完全是独立的, 必须满足约束条件:

$$N = \sum_l a_l$$

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l$$

δa_l 则必须满足:

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$$

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

为求在此约束条件下的最大值，使用拉格朗日乘数法，取未定因子为 α 和 β 分别乘以上面两式，有

$$\alpha \delta N = \sum_l \alpha \delta a_l = 0$$

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

从 $\delta \ln \Omega = 0$ 中减去前两式得

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

则有：

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

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

即为玻色系统粒子的最概然分布，称为**玻色分布**。

α 和 β 分别由下面条件决定

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

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

同理，对费米系统

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

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

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

✓对玻色系统，左式为只需将 $(\omega_l - a_l)$ 改为 $(\omega_l + a_l)$

可导出费米分布为

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

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

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

玻色分布和费米分布分布也可表示为处在能量为 ε_s 的量子态 S 上的平均粒子数

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

α 和 β 分别由下面条件决定

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \mp 1}$$

$$E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \mp 1}$$

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。即满足经典极限条件的玻色(费米)系统遵从玻耳兹曼系统同样的分布。

由于 $e^\alpha \gg 1$, $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$ 对所有能级等价,

所以两者均称为经典极限条件, 或非简并性条件。

当满足经典极限条件时，微观状态数和分布退化的规律

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

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

9 定域与非定域

定域：束缚（被限制）在一定范围内。

定域粒子：被限制在一定范围内运动并可由位置来区别的粒子

定域系统：由定域粒子组成的系统。

例如晶体中的原子或离子在其平衡位置附近作微振动。

虽然就其量子本性来说是不可分辨的，但可以根据其位置而加以区分，在此意义下可以将定域粒子看作可以分辨的粒子。因此由定域粒子组成的系统遵从玻尔兹曼分布。

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**，前者为 $\Omega_{M.B}$ ，后者为 $\Omega_{M.B} / N!$

因此对于直接由分布函数导出的热力学量（如内能、物态方程），两者有相同的统计表达式；然而对于例如熵和自由能等与微观状态数有关的热力学量，两者有不同的表达式。

小结

本章初步介绍了统计物理的基本思想和研究方法。

本章的研究对象：近独立粒子组成的孤立平衡系统。

定义：

(1) 单粒子的运动状态

μ 空间描述： r 个广义位移与 r 个广义动量

相 格： h_0^r ($h_0 = h$ 为量子相格)

相体积元 Δw 的单粒子微观状态数： $\frac{\Delta w}{h_0^r}$

一个微观状态 \longleftrightarrow 一个相格

(2) 系统的微观状态：组成系统的所有粒子的微观状态

(a) 玻尔兹曼系统：可分辨的全同粒子

μ 空间的粒子数分布 + 每个粒子的标号

(b) 玻色系统

μ 空间的粒子数分布（不受泡利原理限制）

(c) 费米系统

μ 空间的粒子数分布（受泡利原理限制）

(d) 玻色系统与费米系统的经典极限（ μ 空间中每个能级的相格数远远大于该能级的粒子数）

μ 空间的粒子数分布（每个相格的平均粒子数很小）

(3) 系统的宏观状态与分布

宏观状态：由几个独立的热力学状态参量确定的热力学平衡状态（如 N 、 E 、 V ）。

分布：每个能级 ε_l 的粒子数 a_l ，记为 $\{a_l\}$ 。

一个宏观状态 \longleftrightarrow 很多分布

分布的微观状态数 Ω

玻耳兹曼系统

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

玻色系统

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

费米系统

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

经典系统

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

等概率原理

对于处在平衡态的孤立系统，系统的各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

最可几分布:

等概率原理 \longrightarrow 最可几分布 = 微观状态数最多的分布

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:

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

经典级限系统的分布:

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

关于最可几分布

N个可分辨粒子放入两个盒子中

A 盒中的粒子数 N_A , **B** 盒中的粒子数 N_B

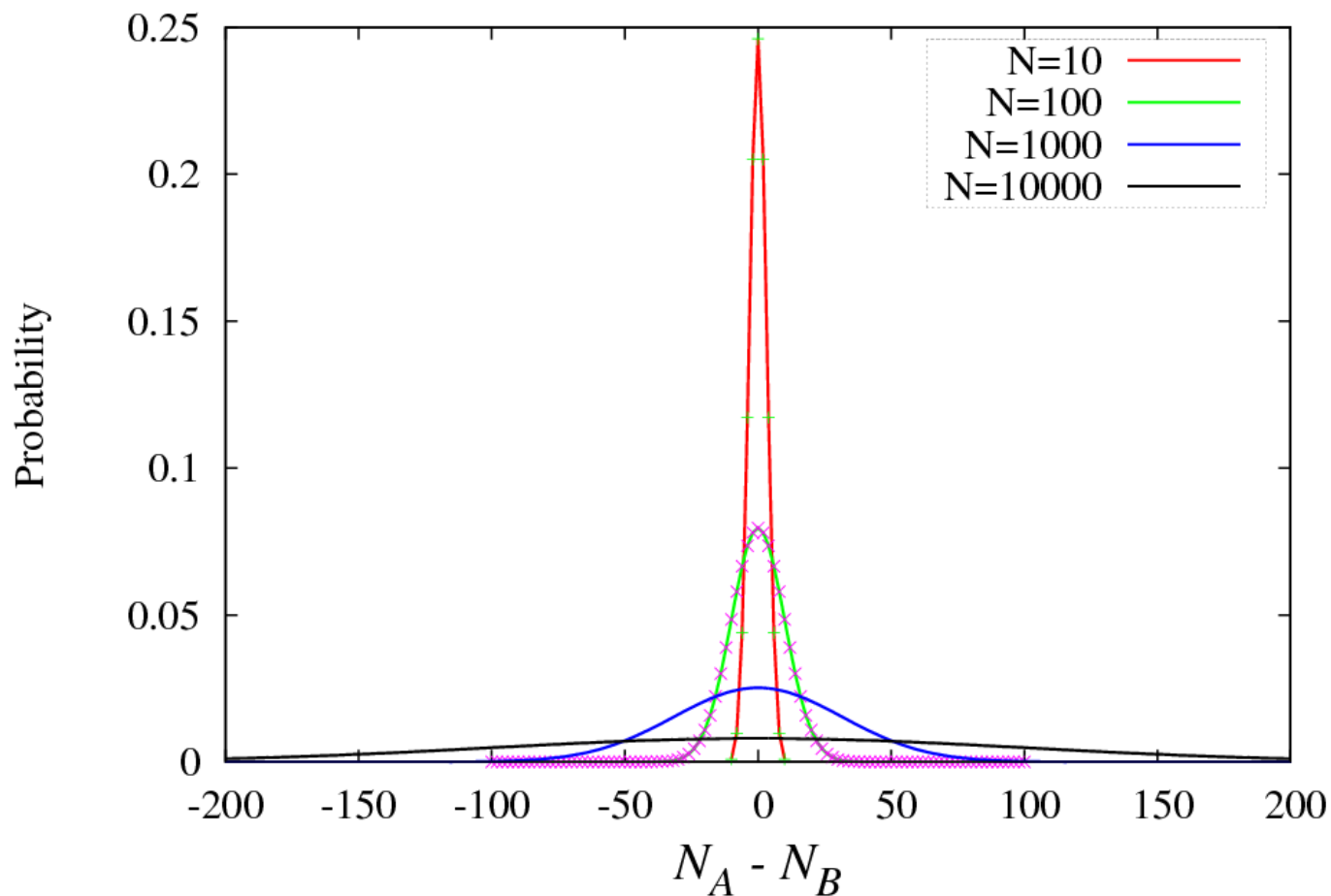
$$N_A = M \text{ 的概率为 } P(N_A = M) = C_N^M / 2^N = \frac{N!}{(N-M)!M!2^N}$$

$$N_A - N_B = N_A - (N - N_A) = 2N_A - N$$

$N_A - N_B = M$ 的概率为

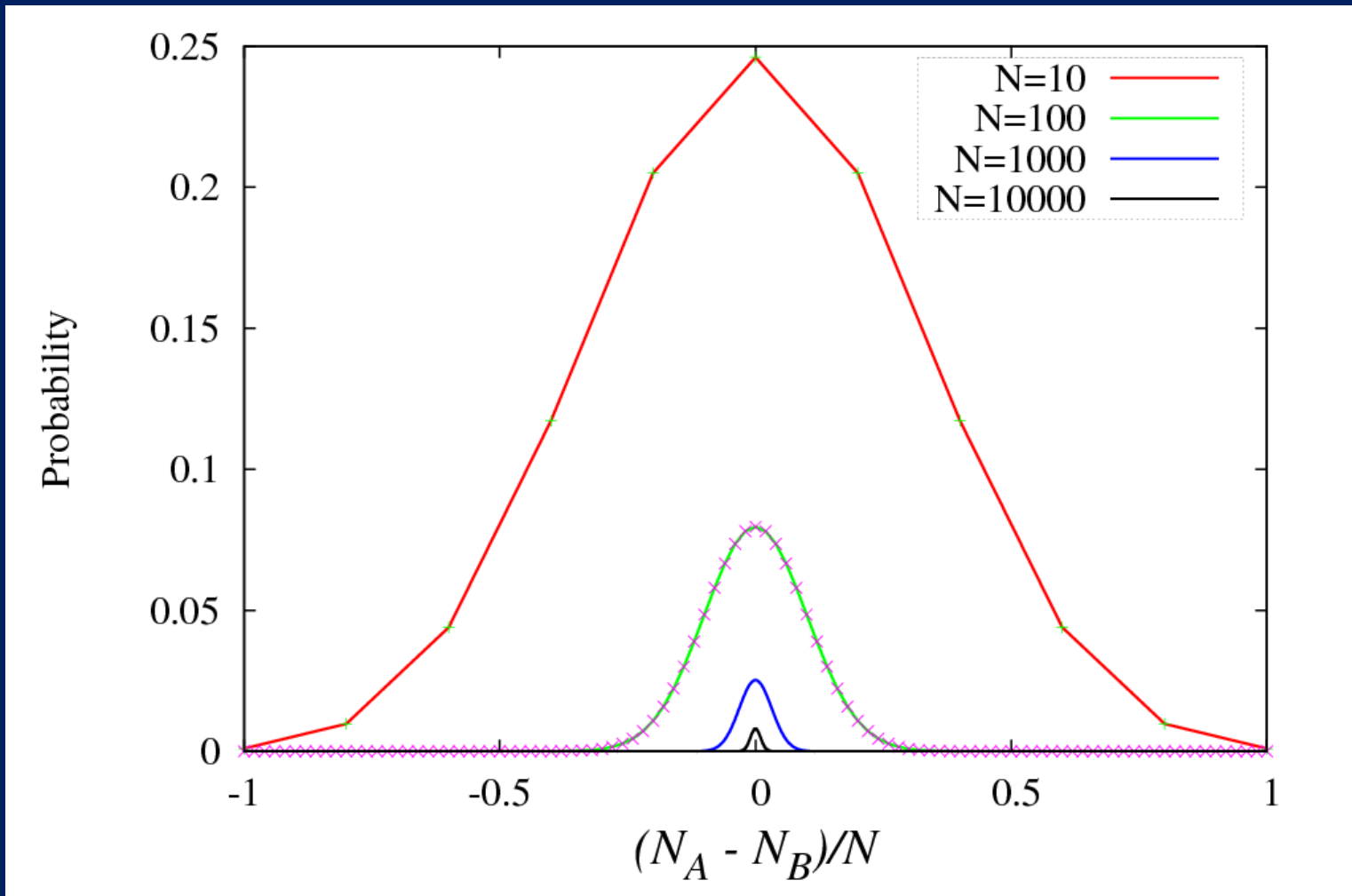
$$P(N_A - N_B = M) = C_N^{(M+N)/2} / 2^N$$

概率函数 $P(N_A - N_B)$



✓只在 $N_A - N_B$ 取整数时有意义

横坐标用 $(N_A - N_B) / N$ ，得到概率函数 $P[(N_A - N_B) / N]$



✓ 只在 $N_A - N_B$ 取整数时有意义

概率密度函数 $f[(N_A - N_B) / N]$

x 取值在 $x-0.5dx$ 到 $x+0.5dx$ 内的概率为 $f(x)dx$

$(N_A - N_B) / N$ 在 $(N_A - N_B - 1) / N$ 与 $(N_A - N_B + 1) / N$ 之间取值的概率为 $P[(N_A - N_B) / N]$

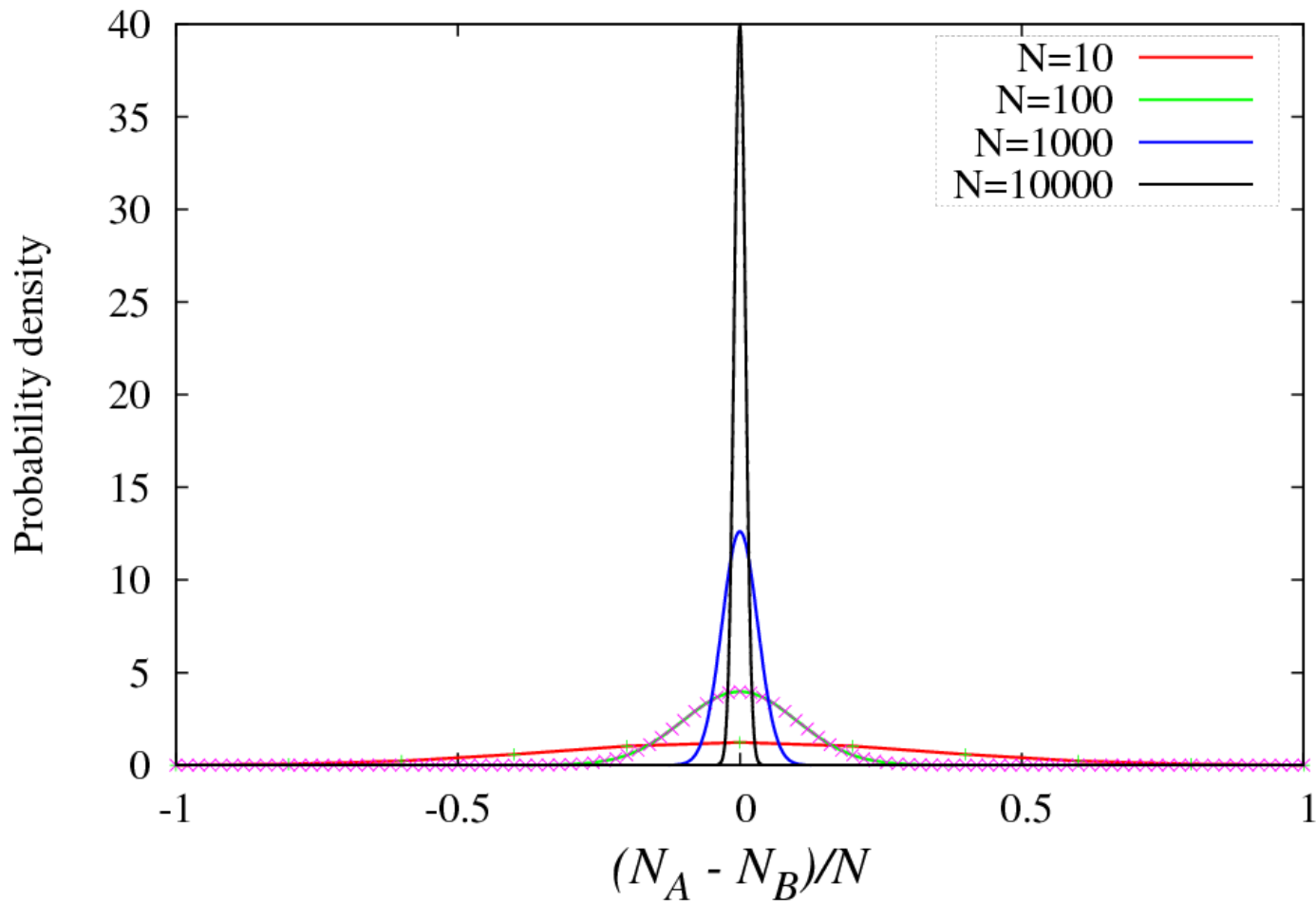
定义概率密度函数

$$\begin{aligned} f[(N_A - N_B) / N] &= P[(N_A - N_B) / N] / (2 / N) \\ &= NP[(N_A - N_B) / N] / 2 \end{aligned}$$

$$f(x) = f[(N_A - N_B) / N]$$

$$x \in [(N_A - N_B - 1) / N, (N_A - N_B + 1) / N)$$

概率密度函数 $f[(N_A - N_B) / N]$



✓按上页定义画出来的应是直方图，上图中的曲线是将 $N_A - N_B$ 为整数的点相连得到