第六章 近独立离子的最概然分布

第六章 近独立离子的最概然分布

第一节 粒子运动状态的经典描述

相空间描述

三维自由粒子

线性谐振子

三维转子

第二节 粒子运动状态的量子描述

基本量子理论

一维谐振子

转子

自旋角动量

自由粒子

第三节 粒子微观状态&等概率原理

三种不同的微观系统

等概率原理

第六节 分布和微观状态

数学准备

玻尔兹曼量子统计

费米分布、玻色分布

三个分布的关系

第一节 粒子运动状态的经典描述

相空间描述

自由度为r的粒子,在任一时刻的运动状态,可由r个广义坐标和对应的r各广义动量确定:

$$q_1,q_2,\cdots,q_r$$
 p_1,p_2,\cdots,p_r

由此我们可以得到能量对应的2r个参数的函数

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

得到一个µ空间:一个具体而特殊的相空间由r个广义坐标和r个广义动量组成的2r维空间

三维自由粒子

$$egin{aligned} Position: x(t), y(t), z(t) \ Mometum: \ p_x = m\dot{x} \,, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z} \ Energy: arepsilon = rac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \end{aligned}$$

线性谐振子

对于没有摩擦力,弹性系数为k的弹簧满足如下条件

$$egin{aligned} w = 2\pi f = \sqrt{rac{k}{m}} &
ightarrow & arepsilon = rac{p^2}{2m} + rac{k}{2}x^2 \ & = rac{p^2}{2m} + rac{1}{2}mw^2x^2 \end{aligned}$$

由此我们可以得到有关p、x的方程

$$rac{p^2}{2marepsilon} + rac{x^2}{rac{2arepsilon}{mw^2}} = 1$$

由此我们可以得到一个一维线性谐振子的µ空间:

我们可以得到椭圆的相关参数:

$$a=\sqrt{rac{2arepsilon}{mw^2}} \qquad b=\sqrt{2marepsilon} \qquad S=\pi ab=rac{2\piarepsilon}{w}$$

由此我们可以得到不同的谐振子能量对应着不同的等能椭圆

三维转子

我们将上面的三维描述转换为球坐标描述

$$egin{aligned} x &= r \sin heta \cos arphi \ y &= r \sin heta \sin arphi &
ightarrow & Condition: \dot{r} &= 0 &
ightarrow & arepsilon &= rac{1}{2} m (r^2 \dot{ heta}^2 + r^2 \sin^2 heta \dot{arphi}^2) \ z &= r \cos heta \end{aligned}$$

由此我们可以引进共轭的角动量(定义rxp),以及转动惯量l(l=mr2)

$$egin{aligned} p_{ heta} &= m r^2 rac{d heta}{dt} \ p_{arphi} &= m r^2 \sin^2 heta rac{darphi}{dt} \end{aligned} \qquad o \qquad arepsilon = rac{1}{2I} (p_{ heta}^2 + rac{1}{\sin^2 heta} p_{arphi}^2) \end{aligned}$$

由此我们就得到三维转子的广义坐标和广义动量表示

● 讨论1: 遇到二体问题时, 我们可以引入约化质量来将双体系统换成单体系统

$$m_{\mu} = rac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad
ightarrow \qquad rac{d^2 (\overrightarrow{r_2} - \overrightarrow{r_1})}{dt} \cdot rac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \overrightarrow{F_{21}}$$

如此我们就能得到任意的单体、双体转子的能量表示了

● 讨论2:在没有外力作用情况下,我们根据L=r×p是一个守恒量,所以粒子的运动必定是在垂直 L的平面内进行的,我们假定选择Z轴作为L方向,那么指点的运动必在xy平面内,这个时候我 们可以得到一种特殊情况的简单表达

$$egin{array}{ccc} heta=rac{\pi}{2} \ p_{ heta}=0 \end{array} \hspace{0.5cm}
ightarrow \hspace{0.5cm} arepsilon=rac{p_{arphi}^2}{2I}=rac{L^2}{2I}$$

第二节 粒子运动状态的量子描述

基本量子理论

• 德布罗意波

德布罗意提出能量为ε,动量为p的自由粒子联系着圆频率为w,波矢为k的平面波,由此我们成为德布罗意波,它们的关系可以表示为:

$$oldsymbol{arepsilon} = oldsymbol{\hbar} \omega \ oldsymbol{p} = oldsymbol{\hbar} oldsymbol{k}$$

上面的关系成为德布罗意关系,适用一切微观粒子。其中普朗克常量满足如下关系

$$\hbar=rac{h}{2\pi}$$

普朗克常量的值如下所示,其量纲为(时间)·(能量)=(长度)·(动量)=(角动量)

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \mathbf{J \cdot s}$$
$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \mathbf{J \cdot s}$$

- 波粒二象性
 - 一个微观粒子不可能同时具有确定的动量和坐标

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

一维谐振子

圆频率为w的线性谐振子,能量的可能值为

$$arepsilon_n=\hbar\omega\left(n+rac{1}{2}
ight),\quad n=0,1,2,\cdots$$

n是表征线性谐振子的运动状态和能量的量子数,分离的能量成为能级,其能级差取决于振子的圆频 率

转子

根据经典理论中, 转子的能量可以表示为:

$$arepsilon = rac{L^2}{2I}$$
 其中, $L = oldsymbol{r} imes oldsymbol{p}, I = mr^2$

在经典理论中L可取任意值,量子理论中只能取分立值,

$$L^2=l(l+1)\hbar^2, \quad l=0,1,2,\cdots \qquad
ightarrow \qquad arepsilon_l=rac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l=0,1,2,\cdots$$

而对应同一个L,在其本征方向的投影(假设为z)Lz只能取2l+1个分立值:

$$L_z = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \cdots, l$$

粒子能量可以取多个分立的不同能级,同一能级对应着多个分立的投影值,即一个能级的量子态数,即简并度。由此转子运动状态由I、m两个量子数表征

自旋角动量

- 物理量:
 - o n (主量子数)
 - I (轨道角动量量子数)
 - s (自旋角动量量子数)
 - o ml (轨道磁量子数)
 - ∘ ms (自旋磁量子数)

对于粒子的量子态描述与之前一致, 在此重新给出:

$$S^2=S(S+1)\hbar^2 \ S_z=m_s\hbar, \quad m_s=-S, -S+1, \cdots, S$$

- 当s取值为半奇数,为费米子,如电子、质子、中子,其中电子的s=1/2
- 当s取值为整数,为玻色子,如光子、介子

以下着重讨论电子的自旋角动量和自旋磁矩:

? ?

自由粒子

• 一维情况

假设粒子处于长度为L的一维容器中,我们采用驻波条件/周期性边界条件可以得到:

$$L=\left| n_{x}
ight| \lambda,\quad\left| n_{x}
ight| =0,1,2,\cdots$$

其中德布罗意波的波长λ的整数倍为容器长度,根据波的传播我们可以得到波矢,代入德布罗 意关系可以得到动量

$$egin{align} k_x &= rac{2\pi}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \ p_x &= rac{2\pi \hbar}{L} n_r, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \ \end{cases}$$

由此我们可以得到一维粒子能量分立值:

$$arepsilon_{n_x}=rac{p_x^2}{2m}=rac{2\pi^2\hbar^2}{m}\cdotrac{n_x^2}{L^2},\quad n_x=0,\pm 1,\pm 2,\cdots$$

我们可以把情况推广到3维情况

• 3维自由粒子

$$egin{aligned} p_x &= rac{2\pi\hbar}{L} n_x, & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \ p_y &= rac{2\pi\hbar}{L} n_y, & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \ p_z &= rac{2\pi\hbar}{L} n_z, & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \end{aligned}$$

其中nx,ny,nz分别为三维粒子运动状态的量子数,得到分立的能量可能值为:

$$arepsilon = rac{1}{2m}ig(p_{x}^{2}+p_{y}^{2}+p_{z}^{2}ig) = rac{2\pi^{2}\hbar^{2}}{m}rac{n_{x}^{2}+n_{y}^{2}+n_{z}^{2}}{L^{2}}$$

由公式我们不难得到当L较小即粒子局限在围观大小的空间内运动,能量和动量分立值是显著的,能级取决于量子数的平方和,而量子状态取决于各个量子数的取值

$$e.\,g.$$
 比如在 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=1$ 的能级下,存在 6 个量子态,分别是 $n_x=n_y=0,n_z=\pm 1$; $n_x=n_z=0,n_y=\pm 1$; $n_x=\pm 1$, $n_y=n_z=0$

在上面的例子中,能级存在6个量子状态,所以我们称简并度为6

● 宏观尺度 在宏观尺度考虑例子运动,我们得到三维状态下应该为微分表示

$$\mathrm{d}n_x = rac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_x \qquad \mathrm{d}n_y = rac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_y \qquad \mathrm{d}n_z = rac{L}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p_z$$

由此我们可以在V=L3的空间范围内

$$[(p_x
ightarrow p_x + dp_x), (p_y
ightarrow p_x + dp_y), (p_z
ightarrow p_x + dp_z)]$$

对应的自由量子态数应该为

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \left(rac{L}{2\pi\hbar}
ight)^3\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = rac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

根据一维的不确定度关系我们可以推导得到µ空间下的不确定度关系,一个状态必然对应µ空间的一个体积,我们称为一个相格,其相格大小即为:

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

同理我们表示动量空间, 我们可以表达如下形式, 我们给出二维和三维的球坐标空间微分表示:

$$egin{aligned} p_x &= p\cos heta \ p_y &= p\sin heta \end{aligned} \qquad o \qquad dp_x dp_y = pdpd heta \end{aligned}$$

$$\left\{egin{aligned} p_x &= p\sin heta\cosarphi \ p_y &= p\sin heta\sinarphi &
ightarrow \ p_z &= p\cos heta \end{aligned}
ight.
ight. ext{} o dp_x dp_y dp_z = p^2\sin heta dp d heta d heta$$

由此我们将上面的结论代入可以得到

$$dn=rac{V}{h^3}p^2\sin{ heta}dpd heta darphi$$

由此我们可以对 θ 和 ϕ 进行积分得到V内的微观状态数为:

$$n=rac{4\pi V}{h^3}p^2dp$$

我们根据动量和能量的关系, 可以得到微分关系

$$dp = m imes (2marepsilon)^{2/3} darepsilon \qquad
ightarrow rac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} arepsilon^{12} darepsilon = D(arepsilon) darepsilon$$

D(e)表示单位能量间隔内的可能状态数,成为态密度,适用条件:三维,自由粒子,无自旋

• 态密度

设粒子能量在e到e+de的量子态数为dN,则

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}$$

表示粒子能量在附近单位能量间隔范围的量子态数

- 常见粒子能态密度
 - 长度为L直线上运动粒子

$$D(arepsilon) = rac{2L}{h} \Big(rac{m}{2}\Big)^{1/2} arepsilon^{-1/2}$$

。 面积为L^2中的平面运动粒子

$$D(arepsilon) = rac{2\pi L^2}{h^2} m$$

∘ 能量ε=p^2/2m的自由粒子在V中态密度

$$D(arepsilon) = rac{2\pi V}{h^2} (2m)^{3/2} arepsilon^{1/2}$$

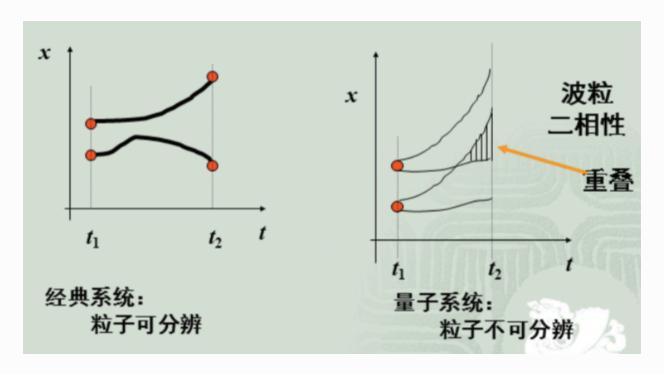
ο 能量为ε=CP的自由粒子

$$D(arepsilon) = rac{4\pi V}{(ch)^2}arepsilon^2$$

第三节 粒子微观状态&等概率原理

三种不同的微观系统

- 全同粒子: 质量、电荷、自旋等固有性质完全相同的粒子, 比如电子、质子
- 全同性原理:全同粒子在同样条件下的行为时完全相同的,用一个粒子去替代不引起任何物理 效应
 - 。 同类玻色子、同类费米子分别组成的系统均服从全同性原理



● 玻尔兹曼系统

- o 对于经典理论的两个粒子交换将导致系统微观状态的改变,我们常用玻尔兹曼经典统计 描述
- o 经典粒子系统 ——> 玻尔兹曼系统, 微观状态 ——> 力学状态
- o 对于3个量子态, AB可分辨, 共得到9种微观状态

量子态1	量子态2	量子态3
АВ		
	АВ	
		АВ
А	В	
В	А	
	А	В
	В	А
А		В
В		А

• 泡利不相容原理

对于全同费米子系统,不能有二个及以上的费米子,处于同一个量子态,即同一个系统中,不可能有二个及以上的电子有完全相同的一组量数描述(n.l.ml,ms)

• 推论:一个能级上最多容纳两个电子,自旋向上、自旋向下

• 费米子系统

自旋量子数为半整数的微观粒子,比如电子、u子、质子、中子 由奇数个费米子构成的复合粒子

- 全同费米子是不可分辨的
- 遵守泡利不相容:每个量子态只有一个粒子
- 粒子不可分辨, 粒子数受限

量子态1	量子态2	量子态3
А	А	
	А	А
А		А

• 玻色子系统

自旋量子数为整数的微观粒子, 如光子、π介子;

由偶数个费米子构成的复合粒子

- 不遵守泡利不相容:每个量子态粒子数不受限
- 。 全同玻色子不可分辨
- 。 粒子不可分辨, 粒子数不受限, 共6种微观状态数

量子态1	量子态2	量子态3
AA		
	AA	
		AA
А	А	
	А	А
А		А

等概率原理

- 玻尔兹曼提出: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
- 该原理为平衡态统计物理的基础假设

第六节 分布和微观状态

数学准备

• 排列

$$P_n^m = rac{n!}{(n-m)!} = n imes (n-1) imes \cdots imes (n-m+1)
onumber \ n! = P_n^n = n imes (n-1) imes \cdots imes 1$$

组合

$$C_n^m=rac{P_n^m}{m!}=rac{n!}{m!(n-m)!}$$

• 近似

$$m >> 1, \hspace{1cm} lnm! pprox \int_1^m lnx \cdot dx = m(lnm-1)$$

玻尔兹曼量子统计

- 统计特点
 - 。 粒子可区分
 - 。 每个量子态的粒子数不限

$$egin{aligned} \Omega_{M,B} &= rac{N!}{a_1!(N-a_1)!} \cdot rac{(N-a_2)!}{a_2!(N-a_1-a_2)!} \cdot \cdot \cdot rac{(N-a_1-\cdots-a_{l-1})!}{a_l!(N-a_1-\cdots-a_l)!} \cdot w_1^{a_1} \cdot w_2^{a_2} \ &= rac{N!}{\Pi a_l!} \cdot \Pi w_l^{a_l} \end{aligned}$$

- 最概然分布(拉格朗日法)
 - 变分条件: 微观状态数最大, 对应最概然分布

$$\delta \ln \Omega = 0$$

○ 约束条件: 微观粒子数不变, 能量不变

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

• 构造拉格朗日乘子

$$\delta\Omega - lpha\delta N - eta\delta E = 0 \qquad o \qquad \lnrac{a_l}{w_l} + lpha + etaarepsilon_l = 0$$

● 麦克斯韦 — 玻尔兹曼分布

$$egin{aligned} a_l &= \omega_l \cdot e^{(-lpha - eta arepsilon_l)} \ N &= e^{-lpha} \cdot \sum_l (\omega_l \cdot e^{-eta w_l}) \ E &= e^{-lpha} \cdot \sum_l (arepsilon_l \cdot \omega_l \cdot e^{-eta w_l}) \end{aligned}$$

费米分布、玻色分布

玻色系统量子统计粒子不可分辨,一个量子态上粒子数目不受限制

$$\Omega_{B.E} = \prod_l rac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! \, (\omega_l - 1)!} \qquad o \qquad \ln \Omega_{B.E} = \sum_l \left(\omega_l + a_l
ight) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l$$

费米系统量子统计粒子不可分辨,一个量子态上只能有一个费米子

$$\Omega_{F.D} = \prod_{l} rac{\omega_{l}!}{a_{l} \left(\omega_{l} - a_{l}
ight)!} \hspace{0.5cm}
ightarrow \hspace{0.1cm} \ln \Omega_{F.D} = \sum_{l} \left[\omega_{l} \ln \omega_{l} - a_{l} \ln a_{l} - \left(\omega_{l} - a_{l}
ight) \ln \left(\omega_{l} - a_{l} + a_{l}$$

● 最大概然分布

$$a_l = rac{w_l}{e^{-lpha+etaarepsilon_l}\pm 1}$$

"+"为费米分布,"-"为玻色分布

三个分布的关系

$$a_l = rac{w_l}{e^{-lpha + eta arepsilon_l} + b}$$

- 当b=0时,为玻尔兹曼分布;当b=1时为费米分布,b=-1时为玻色分布
- 经典极限条件(非间并系统)

条件: 当一个能级上的粒子数远远小于能级的简并度(量子态数)

$$rac{a_l}{\omega_l} << 1 \qquad
ightarrow \qquad \Omega_{
m B.E.} pprox \Omega_{
m F.D.} pprox rac{\Omega_{
m M.B.}}{N!} \qquad
ightarrow \qquad e^lpha >> 1$$

当e/a足够大时,可以忽略b项,即玻色分布、费米分布就过渡到"玻尔兹曼分布

● 某些粒子,比如晶体中的原子或者粒子,不停在其平衡位置附近做微小振动,那么可以通过位置对他们进行分辨,这些粒子成为定域粒子,组成"定域系统",我们可以将他们作为"可分辨粒子"进行处理,近似用玻尔兹曼量子统计进行描述。