

# 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：

$$q_1, q_2, \dots, q_r \quad p_1, p_2, \dots, p_r$$

由此我们可以得到能量对应的 $2r$ 个参数的函数

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

得到一个 $\mu$ 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

$$Position : x(t), y(t), z(t)$$

$$Mometum : p_x = m\dot{x}, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z}$$

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

## 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

$$w = 2\pi f = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 \\ = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}mw^2x^2$$

由此我们可以得到有关p、x的方程

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

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：

$$a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{mw^2}} \quad b = \sqrt{2m\varepsilon} \quad S = \pi ab = \frac{2\pi\varepsilon}{w}$$

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

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad \rightarrow \quad Condition : \dot{r} = 0 \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)$$

由此我们可以引进共轭的角动量(定义 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ), 以及转动惯量 $I(I=mr^2)$

$$\begin{aligned} p_\theta &= mr^2 \frac{d\theta}{dt} \\ p_\varphi &= mr^2 \sin^2 \theta \frac{d\varphi}{dt} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2)$$

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

$$m_\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \rightarrow \quad \frac{d^2(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}{dt^2} \cdot \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \vec{F}_{21}$$

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: 在没有外力作用下, 我们根据 $\mathbf{L}=\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是一个守恒量, 所以粒子的运动必定是在垂直 $\mathbf{L}$ 的平面内进行的, 我们假定选择Z轴作为 $\mathbf{L}$ 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

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\pi}{2} \\ p_\theta &= 0 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{p_\varphi^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

## 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 $\varepsilon$ , 动量为 $p$ 的自由粒子联系着圆频率为 $\omega$ , 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:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \hbar\omega \\ \boldsymbol{p} &= \hbar\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

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

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

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)

$$\begin{aligned}h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ \hbar &= 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}\end{aligned}$$

- 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 $\omega$ 的线性谐振子，能量的可能值为

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

$n$ 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：

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I} \quad \text{其中, } L = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}, I = mr^2$$

在经典理论中 $L$ 可取任意值，量子理论中只能取分立值，

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

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：

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

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l、m两个量子数表征

## 自旋角动量

- 物理量：
  - n（主量子数）
  - l（轨道角动量量子数）
  - s（自旋角动量量子数）
  - 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：

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2$$

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

- 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：

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

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

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

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

由此我们可以得到一维粒子能量分立值：

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

我们可以把情况推广到3维情况

- 3维自由粒子

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

其中 $n_x, n_y, n_z$ 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：

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

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

$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \quad dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y \quad dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

由此我们可以在 $V=L^3$ 的空间范围内

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

对应的自由量子态数应该为

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

根据一维的不确定度关系我们可以推导得到 $\mu$ 空间下的不确定度关系，一个状态必然对应 $\mu$ 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：

$$\begin{cases} p_x = p \cos \theta \\ p_y = p \sin \theta \end{cases} \rightarrow dp_x dp_y = p dp d\theta$$

$$\begin{cases} p_x = p \sin \theta \cos \varphi \\ p_y = p \sin \theta \sin \varphi \\ p_z = p \cos \theta \end{cases} \rightarrow dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$$

由此我们将上面的结论代入可以得到

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

由此我们可以对 $\theta$ 和 $\varphi$ 进行积分得到V内的微观状态数为：

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

我们根据动量和能量的关系，可以得到微分关系

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

$D(\varepsilon)$ 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 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 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

$$D(\varepsilon) = \frac{2L}{h} \left( \frac{m}{2} \right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}$$

- 面积为 $L^2$ 中的平面运动粒子

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi L^2}{h^2} m$$

- 能量 $\varepsilon=p^2/2m$ 的自由粒子在 $V$ 中态密度

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

- 能量为 $\varepsilon=cp$ 的自由粒子

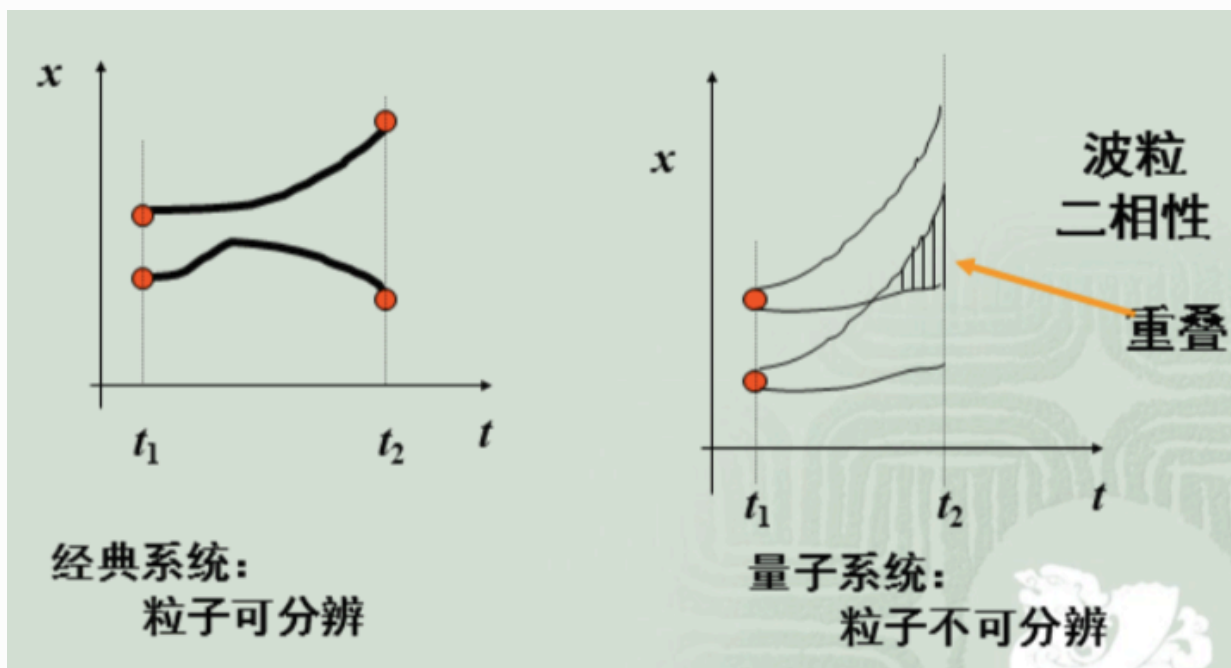
$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{(ch)^2} \varepsilon^2$$

## 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

- 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
- 经典粒子系统  $\longrightarrow$  玻尔兹曼系统，微观状态  $\longrightarrow$  力学状态
- 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
A B		
	A B	
		A B
A	B	
B	A	
	A	B
	B	A
A		B
B		A

- 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  $(n, l, m_l, m_s)$

- 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
A	A	
	A	A
A		A

- 玻色子系统

自旋量子数为整数的微观粒子，如光子、 $\pi$ 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
A	A	
	A	A
A		A

## 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

$$P_n^m = \frac{n!}{(n-m)!} = n \times (n-1) \times \cdots \times (n-m+1)$$

$$n! = P_n^n = n \times (n-1) \times \cdots \times 1$$

- 组合

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

- 近似

$$m \gg 1, \quad \ln m! \approx \int_1^m \ln x \cdot dx = m(\ln m - 1)$$

## 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

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

- 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

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

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

- 构造拉格朗日乘子

$$\delta\Omega - \alpha\delta N - \beta\delta E = 0 \quad \rightarrow \quad \ln \frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l = 0$$

- 麦克斯韦 — 玻尔兹曼分布

$$a_l = w_l \cdot e^{(-\alpha - \beta\varepsilon_l)}$$

$$N = e^{-\alpha} \cdot \sum_l (w_l \cdot e^{-\beta\varepsilon_l})$$

$$E = e^{-\alpha} \cdot \sum_l (\varepsilon_l \cdot w_l \cdot e^{-\beta\varepsilon_l})$$

## 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

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

- 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

$$\Omega_{F.D} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \quad \rightarrow \quad \ln \Omega_{F.D} = \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l)]$$

- 最大概然分布

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

“+”为费米分布，“-”为玻色分布

## 三个分布的关系

$$a_l = \frac{w_l}{e^{-\alpha + \beta\varepsilon_l} + b}$$

- 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（非简并系统）

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）

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad \rightarrow \quad \Omega_{B.E.} \approx \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad \rightarrow \quad e^\alpha \gg 1$$

当 $e^\alpha$ 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。