

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第 6 章 近独立粒子的最概然分布

CH.6 The most probability distribution of approximate non-interaction particle system

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

本章目录

- 1 粒子运动状态的经典描述
- 2 粒子运动状态的量子描述
- 3 系统微观状态的描述
- 4 等概率原理

- 5 分布和微观状态
- 6 玻尔兹曼分布
- 7 玻色分布和费米分布
- 8 三种分布的关系
- 9 本章总结

基础事实

Basic Knowledge

宏观物质/物体是由大量 (量级 10^{23}) 做热运动的微观粒子组成, 微观粒子之间存在相互作用¹ — 物质结构模型.

微观粒子: 组成物质系统的基本单元, 如气体—分子/原子; 辐射场—光子.

热力学从宏观角度研究宏观物质系统, 而统计力学是从微观角度 (微观粒子的运动) 进行研究. 统计力学认为: 物质的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量的统计平均值². 以此而知: 统计力学的基础是对微观粒子运动状态的描述.

– 统计物理是使用概率统计的手段进行研究, 而欲使用概率统计, 必须具有大量的“对象”, 而物质结构模型中 — 物质是由大量粒子组成的恰好提供了这一先决条件 –

¹至少存在万有引力

²一般地, 每个宏观量都有对应的微观量

粒子的运动状态及描述方法

State of Motion of Particles and Its Description Method

统计力学从微观角度描述系统, 本质上是描述粒子的运动状态.

粒子的运动状态—指的是粒子的力学运动状态 (粒子的位置, 粒子运动的方向即速度或者动量). 粒子的力学运动状态, 即粒子的微观运动状态.

对粒子运动状态的描述方法分经典描述和量子描述.

经典描述: 粒子的运动遵循经典力学规律—牛顿定律.

量子描述: 粒子的运动遵循量子力学规律—薛定谔方程/不确定性原理/泡利不相容原理等.

NOTE: 一定极限条件下, 量子描述过渡为经典描述, 某种意义上说量子描述包含经典描述.

经典描述

Classical

设粒子自由度为 r , 则粒子在某一时刻的运动状态由**广义坐标** q_1, q_2, \dots, q_r 以及**广义动量** p_1, p_2, \dots, p_r 决定.

例如, i 粒子的运动状态 (微观运动状态) 可以表示为 (q_i, p_i) .

对于粒子的能量可以表示为

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r) \quad (1)$$

分析力学中 (稳定约束), 粒子的能量就是哈密顿量 H , 粒子的运动状态可以用正则方程给出.

为形象描述粒子的 (力学) 运动状态, 引入 **μ 空间**—由 q_1, q_2, \dots, q_r 和 p_1, p_2, \dots, p_r 共 $2r$ 的变量构成的 $2r$ 维空间. μ 空间中的一个点即粒子的一个运动状态. 时间改变时, 粒子的运动状态发生改变, 在 μ 空间内形成一条曲线 (轨道). (类似之前热力学中的相图, 例如 PV 相图中的一个点表示一个平衡态, 不同点的连线表示一个准静态过程)

粒子运动状态经典描述的例子

Examples

1 自由粒子—不受力的粒子

理想气体中的分子和金属中的电子 (后面学) 可以近似看作自由粒子;

三维空间内, 自由粒子的自由度为 3, 位置需要 3 个坐标 x, y, z 决定, 与之对应的动量则为

$$p_x = m\dot{x}, \quad p_y = m\dot{y}, \quad p_z = m\dot{z}. \quad (2)$$

粒子的能量可以表示为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (3)$$

与之对应的 μ 空间为 6 维空间.

2 线性谐振子—受恢复力 $F = -Ax$ 的粒子, 运动为简谐运动

分子内原子的振动, 晶体中原子或粒子的振动均可看作简谐运动

一维谐振子, 自由度为 1, 故 μ 空间为 2 维, 运动状态为 $(x, m\dot{x})$, 能量为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2 \quad (4)$$

其中 $\omega = \sqrt{A/m}$ 为简谐运动的角频率.

能量给定的情况下, 谐振子在 μ 空间的轨道是椭圆 (经典物理中的物理量是连续的).

3 转子—系于细杆一段, 杆另一端固定的质点

双原子分子的转动可以看作转子 (二体约化为单体)

因细杆长度不变, 故自由度为 2, μ 空间为 4 维.

在球坐标系中, 转子的能量可以表示

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2) \quad (5)$$

其中 θ 为仰角, ϕ 为方位角.

引入广义坐标 θ 和 ϕ , 与之对应的广义动量 (有角动量的量纲) 分别为

$$p_\theta = mr^2\dot{\theta}, \quad p_\phi = mr^2\sin^2\theta\dot{\phi} \quad (6)$$

引入转动惯量 $I = mr^2$, 于是转子的能量表示为

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) \quad (7)$$

若没有外力矩影响, 角动量守恒, 转子的能量表达式可以化为

$$\varepsilon = \frac{p_\phi^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \quad (8)$$

基础认知

波粒二象性 (Wave-particle Duality): 德布罗意 1924 年提出的假设: 一切粒子具有波粒二象性.

数学表现形式为德布罗意关系

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad \varepsilon = \hbar\omega \quad (9)$$

p 为动量, 是粒子的粒子属性, λ 为波长, 是粒子的波动属性, ω 为圆频率, h 为普朗克常数, \hbar 为约化普朗克常数, 二者量纲均为角动量的量纲, 满足

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

波矢: 大小 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, 方向指向波传播的方向.

不确定性原理 (Uncertainty Principle): 量子力学中, 微观粒子不可能同时具有确定的动量和位置.

数学表示

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \rightarrow \Delta x \Delta p \simeq h \quad (11)$$

Δx 和 Δp 分别为位置和动量的不确定度 (标准差).

不确定性原理指出: 粒子的运动不是轨道运动.

经典物理认为粒子可以同时具有位置和动量.

粒子运动状态的量子描述

量子态 (Quantum State): 量子力学中对微观粒子的运动状态的称呼³.

量子态由一组量子数表征,**量子数的数目等于粒子的自由度**.

经典物理中微观粒子的力学运动状态就是运动状态 (如前, 数学语言是用广义坐标和广义动量表示成能量的形式).

³有时候也叫能态 Energy State, 注意与能级 Energy Level 取分开

粒子量子态的描述的例子

1 线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子, 其能量离散

$$\boxed{\varepsilon = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

线性谐振子的自由度为 1, 因此只需要一个量子数, 即 n 描述其运动状态 (量子态).

能级 (Energy Level): 分立的能量称之为能级.

2 转子

转子的能量的经典描述为

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I} \quad (13)$$

量子物理中, 角动量 L 只能取分立值, 为

$$L = \ell(\ell+1)\hbar^2, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

其量子能量为

$$\boxed{\varepsilon_\ell = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}} \quad (15)$$

对于一定的 ℓ (角量子数), 角动量在其本征方向 (取 z 轴) 的投影 L_z 只能取分立值, 即

$$L_z = m\hbar, \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (16)$$

因此, 一个 ℓ 共有 $2\ell+1$ 个可能的投影 L_z .

转子的自由度为 2, 故需两个量子数描述其量子态, 即 ℓ 和 m (磁量子数). 不同的取值对应不同的量子态. 一个能量值对应 $2\ell+1$ 个量子态, 称之为**简并** (Degeneracy).

3 自旋 (Spin)

基本粒子具有内禀角动量, 称之为自旋角动量, 一般用 \mathbf{S} 表示, 自旋角动量的平方为

$$\mathbf{S}^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad (17)$$

S 为自旋量子数, 为整数或半整数. 电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$.

自旋角动量在 z 方向的投影为

$$S_z = m_S \hbar, \quad m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S \quad (18)$$

共计 $2S+1$ 个值.

电子自旋: 电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$, 因此 m_S 可能取值为 $\pm\frac{1}{2}$.

电子的自旋角动量 \mathbf{S} 和自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 之比为

$$\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{S}} = -\frac{e}{m} \quad (19)$$

外磁场 \mathbf{B} 使角动量的本征方向沿外磁场方向. 以 z 轴方向表示磁场方向, 电子在 z 轴方向的投影为 $S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$, 因此自旋磁矩在 z 方向上的投影为 $\mu_z = \mp\frac{e\hbar}{2m}$, 电子在外磁场中的能量为

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \pm\frac{e\hbar}{2m}B \quad (20)$$

4 自由粒子

三维空间中的自由粒子有 3 个自由度, 故需要三个量子数描述量子态. 根据周期性条件, 约束在立方体 L^3 内的粒子的动量可能值为

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_y &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_z &= \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (21)$$

能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2} \quad (22)$$

能级简并.

量子态与空间体积元之间的关系: 态密度

根据不确定性原理 $\Delta x \Delta p \simeq h$ 可知, 粒子的位置和动量不能同时确定, 因此无法用 μ 空间内的点描述粒子的运动状态. 因为粒子的位置和动量的不确定度满足不确定性原理, 可以认为在体积 $\Delta x \Delta p$ 内的状态点对应同一个状态, 这样的体积元称之为**相格**. 自由度为 r 的粒子的相格

$$\prod_i^r \Delta q_i \Delta p_i = h^r \quad (23)$$

每一个相格对应一个量子态.

对于自由粒子, 在 μ 空间的体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 中的量子态的数目为

$$\boxed{\frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}} \quad (24)$$

在动量空间的球坐标下, $dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\phi$, 若只考虑动量大小范围内的球壳, 则动量体积元变为 $4\pi p^2 dp$, 故量子态的数目变为

$$\boxed{\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp} \quad (25)$$

态密度 (Density of Quantum States): 粒子在 ϵ 附近, $d\epsilon$ 范围内的量子态数

对于自由粒子,

$$\boxed{D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon} \quad (26)$$

当考虑粒子自旋时, 上述求得的量子态数应当乘以相应的数值, 例如若自旋量子数为 $\frac{1}{2}$, 则上述结果乘以 2.

基本概念

全同粒子 (Identical Particles): 内禀属性 (质量, 电荷, 自旋等) 完全相同的粒子.

近独立粒子: 粒子之间的相互作用很弱 (相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量), 以致可以忽略不计. 理想气体可以看作近独立粒子组成的系统. 此时系统的总能量为各粒子能量之和, 即

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (27)$$

其中 N 为系统的总粒子数, ε_i 表示第 i 个粒子的能量.

系统微观运动状态的经典描述

系统的微观运动状态由所有粒子的运动状态决定.

系统由 N 个独立粒子组成, 粒子的自由度为 r , 则第 i 个粒子的运动状态为

$$(q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{ir}; p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{ir})$$

因此要确定系统的微观运动状态需要确定 $2Nr$ 个变量.

经典物理中, 全同粒子可分辨, 可追踪 (轨道运动), 当交换两个粒子的运动状态时, 系统的微观运动状态是不同的, 因为粒子不同 (BUT 宏观状态可能不变.).

系统微观运动状态的量子描述

全同性原理 (Identical Principle): 量子力学的一个基本原理, 指出全同粒子不可分辨 (非轨道运动, 无法追踪).

若全同粒子可分辨, 则确定由全同近独立粒子组成的系统的微观运动状态归结为确定每一个粒子的个体量子态; 但全同粒子不可分辨, 确定由全同近独立粒子组成的系统的微观运动状态归结为确定每一个量子态上的粒子数目.

玻色子: 自旋量子数为整数的微观粒子;

玻色子组成的 (复合) 粒子为玻色子; 偶数个费米子组成的粒子为玻色子

费米子: 自旋量子数为半整数的微观粒子.

奇数个费米子组成的粒子是费米子

一个量子态上的玻色子数目不受限制, 一个量子态上只能容纳一个费米子 (泡利不相容原理 (Pauli Exclusion Principle).)

三类系统

费米子和玻色子因泡利不相容原理, 导致费米子组成的系统 (**费米系统**) 和玻色子组成的系统 (**玻色系统**) 遵循不同的统计分布.

统计力学发展初期, 玻尔兹曼认为全同粒子可以分辨, 且不受泡利不相容原理限制, 这样的粒子组成的系统称为**玻尔兹曼系统**, 对应的分布称之为玻尔兹曼分布.

玻尔兹曼系统				玻色系统				费米系统			
	量子态1	量子态2	量子态3		量子态1	量子态2	量子态3		量子态1	量子态2	量子态3
1	AB			1	AA			1	A	A	
2		AB		2		AA		2		A	A
3			AB	3			AA	3	A		A
4	A	B		4	A	A					
5	B	A		5		A	A				
6		A	B	6	A		A				
7		B	A								
8	A		B								
9	B		A								

图 1: 二全同粒子体系组成的玻尔兹曼, 玻色和费米系统对应的微观状态数目.

经典统计物理 vs 量子统计物理

两者统计原理相同;

区别在于对微观运动状态的描述.

微观粒子实际上遵循量子力学规律, 因此量子统计物理得到的结果 '精确', 但是在一定条件下, 量子统计可以得到经典统计的结果, 可以这样理解: 经典统计是量子统计的某个条件的极限情况.

等概率原理

等概率原理 (Equal Probability Principle): 平衡态统计物理的一个基本假设⁴, 是支撑平衡态统计物理的基石, 其内容为: **处在平衡状态的孤立系统, 系统的各个可能的微观状态出现的概率相等.**

宏观状态: 由一组宏观状态参量描述, 例如粒子数 N , 体积 V , 能量 E 等.

微观状态: 由广义坐标和广义动量或者一组量子数描述.

一个宏观态往往包含许多微观态.

宏观物质的特性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. 为确定系统的宏观特性, 没有必要也不可能完全追随微观状态的复杂变化, 只需要知道各个微观状态出现的概率即可, 因此确定各微观状态出现的概率是统计物理的**根本问题**.

⁴‘假设’不能被证‘真’, 只能证‘伪’; 只要没有出现违背假设的实验结果或在没有可以证明假设是错误的实验结果之前, 就应该认为‘假设’是真的.

分布

设一个系统, 由全同近独立粒子组成, 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

$$\begin{aligned}
 \text{能级: } & \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots \\
 \text{简并度: } & \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots \\
 \text{粒子数: } & a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots
 \end{aligned} \tag{28}$$

ω_ℓ 表示能级 ε_ℓ 的简并度. a_ℓ 表示在能级 ε_ℓ 上粒子数, 可以用数列 $\{a_\ell\}$ 表示这样的分布, 对于具有确定的粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V 的系统, 分布 $\{a_\ell\}$ 须满足

$$\sum_{\ell} a_{\ell} = N, \quad \sum_{\ell} a_{\ell} \varepsilon_{\ell} = E \tag{29}$$

分布 vs 微观状态

分布与微观状态不同, 分布 $\{a_\ell\}$ 只给出了每一个能级 ε_ℓ 的粒子数.

要确定微观状态, 必须知道每个量子态上的粒子数 (注意与每个能级上的粒子数的差异).

若给定分布 $\{a_\ell\}$, 确定微观:

对于玻色/费米系统, 需确定能级 ε_ℓ 上的 a_ℓ 个粒子在 ω_ℓ 个量子态上的占据方式.

对于玻尔兹曼系统, 因为粒子可分辨, 除确定 a_ℓ 个粒子在在 ω_ℓ 个量子态上的占据方式以外, 还应该确定是哪 a_ℓ 个粒子占据 ε_ℓ 能级.

对于一个确定的分布, 往往对应很多的微观状态, 但是与此分布对应的微观状态数目是确定的. 不同的分布有不同数目的微观状态数 (可以将分布视为相应的宏观态).

玻尔兹曼系统的微观状态数

玻色系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子可分辨, 量子态上的粒子数不受限制, 微观状态数为

玻尔兹曼系统的微观状态数

玻色系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子可分辨, 量子态上的粒子数不受限制, 微观状态数为

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_\ell a_\ell!} \prod_\ell \omega_\ell^{a_\ell} \quad (30)$$

(公式推导过程: 先按照给定分布 $\{a_\ell\}$ 分份, 共有份数 $\frac{N!}{\prod_\ell a_\ell!}$, 再看每一份的排列组合情况: 粒子可分辨, 每个量子态上粒子数不受限制)

费米系统的微观状态数

费米系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子不可分辨, 量子态上的粒子数最多为 1 (故要求 $\omega_\ell \geq a_\ell$), 微观状态数为

费米系统的微观状态数

费米系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子不可分辨, 量子态上的粒子数最多为 1 (故要求 $\omega_\ell \geq a_\ell$), 微观状态数为

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_{\ell} \frac{\omega_{\ell}!}{a_{\ell}!(\omega_{\ell} - a_{\ell})!} \quad (\omega_{\ell} \geq a_{\ell}) \quad (31)$$

(**公式推导过程**: 因费米系统粒子不可分辨, 对于给定分布 $\{a_{\ell}\}$ 时, 不需再继续分份, 只需要再看每一份的排列组合情况: 每个量子态上最多占据一个粒子——在 ω_{ℓ} 中选择 a_{ℓ} .)

对于费米分布, **必须要求简并度 ω_{ℓ} 大于等于粒子数 a_{ℓ}** .

玻色系统的微观状态数

玻色系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子不可分辨, 量子态上的粒子数不受限制, 微观状态数为

玻色系统的微观状态数

玻色系统: 粒子为 N , 能量为 E , 体积为 V .

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\ell, \dots$

简并度: $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\ell, \dots$

粒子数: $a_1, a_2, \dots, a_\ell, \dots$

粒子不可分辨, 量子态上的粒子数不受限制, 微观状态数为

$$\Omega_{\text{B.E.}} = \prod_{\ell} \frac{(\omega_{\ell} + a_{\ell} - 1)!}{a_{\ell}! (\omega_{\ell} - 1)!} \quad (32)$$

(**公式推导过程**: 因玻色系统粒子不可分辨, 对于给定分布 $\{a_{\ell}\}$ 时, 不需再继续分份, 只需要再看每一份的排列组合情况: 每个量子态上粒子数不受限制—先将态和粒子混合排列, 再除以态和粒子数自身间的排列)

玻尔兹曼系统				玻色系统				费米系统			
	量子态1	量子态2	量子态3		量子态1	量子态2	量子态3		量子态1	量子态2	量子态3
1	AB			1	AA			1	A	A	
2		AB		2		AA		2		A	A
3			AB	3			AA	3	A		A
4	A	B		4	A	A					
5	B	A		5		A	A				
6		A	B	6	A		A				
7		B	A								
8	A		B								
9	B		A								

一个能级, 其简并度为 3, 两个粒子: 相当于分布为 $\{a_\ell\}$ 为 $\{2\}$, 粒子数 $N = 2$, 简并度 $\omega_\ell = 3$. 利用公式可以分别计算得到.

经典极限条件及三种微观状态数之间的关系

若玻色/费米系统任意能级 ε_ℓ 上占据的粒子数 a_ℓ 满足

$$\frac{a_\ell}{\omega_\ell} \ll 1, \quad (33)$$

我们称这个条件为**经典极限条件/非简并条件**.

在此条件下,

$$\Omega_{B.E.} \simeq \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}, \quad \Omega_{F.D.} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad (34)$$

即满足经典极限条件的情况下, 玻色系统微观状态数和费米系统微观状态数趋于相等, 且收敛于 $\Omega_{M.B.}/N!$ (有的书称为麦克斯韦-玻尔兹曼系统).

两者相等的理解: 因为量子态数远远大于 1, 因此平均来说不可能有两个及两个以上的粒子同时占据一个量子态, 粒子间的‘关联’被弱化.

$\Omega_{M.B.}, \Omega_{B.E.}, \Omega_{F.D.}$ 都是量子统计物理下得到的, 因为能量分立. $\Omega_{M.B.}$ 不能被认作是经典分布.

经典统计中的分布和微观状态数

经典物理中，粒子的运动状态由广义坐标和对应的广义动量决定，相应于 μ 空间中的一个点。经典物理认为所有的物理量都是连续的，因此粒子和系统的微观运动状态数目不可数（或者态密度发散）。

为了计算系统的微观状态数，可以做一个假相格，相格体积为 h_0^r 。将 μ 空间分隔成许多体积元 $\Delta\omega_\ell$ ，处在此体积元内的粒子具有的能量为 ε_ℓ ——可认为是一个平均能量。体积元 $\Delta\omega_\ell$ 内的运动状态数为 $\Delta\omega_\ell/h_0^r$ ——简并度。类比量子统计可以得到

$$\Omega_{\text{cl}} = \frac{N!}{\prod_\ell a_\ell!} \prod_\ell \left(\frac{\Delta\omega_\ell}{h_0^r} \right)^{a_\ell} \quad (35)$$

微观状态的最概然分布

前面所述的分布 $\{a_\ell\}$ 表示某个微观态对应的粒子数分布, 与微观状态的分布有所区别.

系统的微观状态数目 = 所有可能的分布对应的微观状态数之和!

最概然分布: 出现概率最大的称之为最概然分布. 根据等概率原理, 最概然分布就是微观状态数目最多的分布.

当粒子数非常多时, 其他分布与最概然分布相比, 其他分布的微观状态数可以认为是 0, 忽略不计. 因此**最概然分布的微观状态数就是总的微观状态数**, **最概然分布对应的宏观量就是系统的宏观量**, **最概然分布就是系统 ‘应该’ 处于的稳定平衡态**.

用一个例子认识最概然分布——掷硬币

掷硬币实验模型

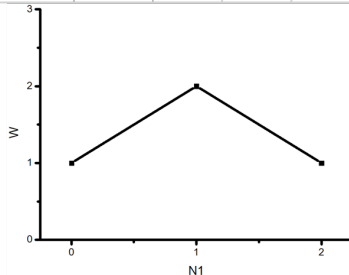
设有 N 个硬币, 用 N_1 表示硬币人头面朝上的硬币数, N_2 则表示朝下, 故

$$N = N_1 + N_2 \quad (36)$$

因此可以定义宏观态表征量 (状态量): 人头朝上数 N_1 (与人头朝下数 N_2 描述一个宏观态), 则微观态数目

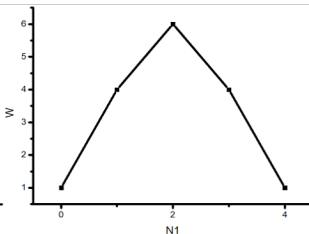
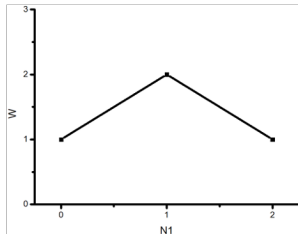
两个硬币

宏观态标号 k	宏观态状态参量		微观态		微观态数目 W	概率 P
	N1	N2	硬币1	硬币2		
1	2	0	Z	Z	1	0.25
2	1	1	F	Z	2	0.5
			Z	F		
3	0	2	F	F	1	0.25

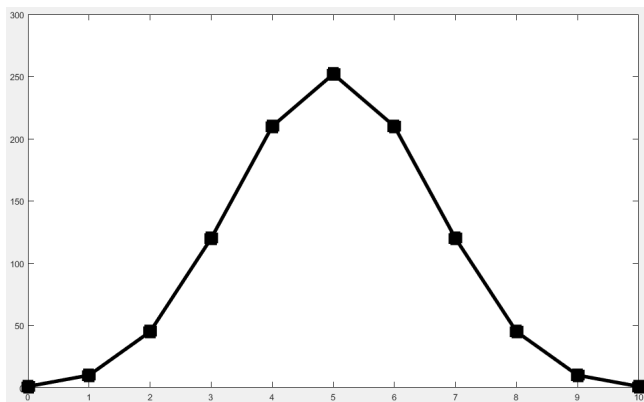


四个硬币

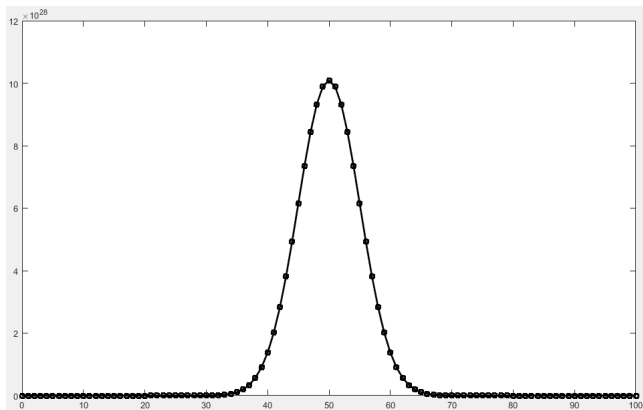
宏观态标号	宏观态参量		微观态				微观态数目	概率
k	N1	N2	硬币1	硬币2	硬币3	硬币4	W	P
1	4	0	Z	Z	Z	Z	1	1/16
2	3	1	Z	Z	Z	F	4	4/16
			Z	Z	F	Z		
			Z	F	Z	Z		
			F	Z	Z	Z		
3	2	2	Z	Z	F	F	6	6/16
			Z	F	Z	F		
			Z	F	F	Z		
			F	Z	F	Z		
			F	F	Z	Z		
			F	Z	Z	F		
4	1	3	Z	F	F	F	4	4/16
			F	Z	F	F		
			F	F	Z	F		
			F	F	F	Z		
5	0	4	F	F	F	F	1	1/16



十个硬币



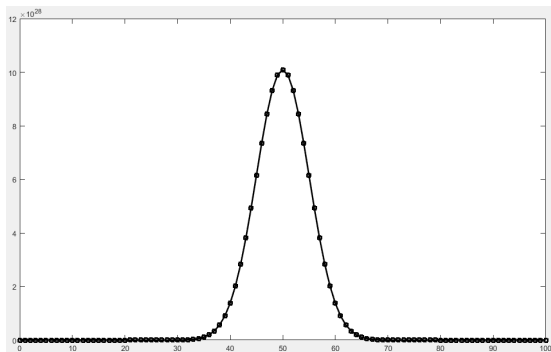
一百个硬币



当 N 超过一百后, 计算机无法计算 $N!$. 用斯特林公式 (Stirling's Approximation)

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad (37)$$

如何求最概然分布



粒子数很大时, 离散的微观状态数分布可以看作连续, 最概然分布对分布 $\{a_\ell\}$ 求导数等于 0.

玻尔兹曼分布

玻尔兹曼系统粒子的最概然分布称之为玻尔兹曼分布 (Boltzmann Distribution).

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_{\ell} a_{\ell}!} \prod_{\ell} \omega_{\ell}^{a_{\ell}}$$

问题简化: 公式中含有连乘, 用 $\ln \Omega_{\text{M.B.}}$ 使等式换成求和运算. $\ln \Omega_{\text{M.B.}}$ 与 $\Omega_{\text{M.B.}}$ 有相同的极值点⁵.

$$\ln \Omega_{\text{M.B.}} = \ln N! - \sum_{\ell} \ln a_{\ell}! + \sum_{\ell} a_{\ell} \ln \omega_{\ell} \quad (38)$$

上式存在约束条件:

$$\sum_{\ell} a_{\ell} = N; \quad \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} a_{\ell} = E \quad (39)$$

故求极值时需要用拉格朗日乘子法 (Method of Lagrange Multipliers).

⁵WHY?!

构造拉格朗日函数 (Lagrange Function)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(a_\ell, \alpha, \beta) &= \ln \Omega_{M.B.} - \alpha \left(\sum_\ell a_\ell - N \right) - \beta \left(\sum_\ell \varepsilon_\ell a_\ell - E \right) \\
 &= - \sum_\ell (\ln a_\ell! - a_\ell \ln \omega_\ell + \alpha a_\ell + \beta \varepsilon_\ell a_\ell) + \ln N! + \alpha N + \beta E
 \end{aligned} \tag{40}$$

极值须满足

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_\ell} = 0; \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = 0; \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = 0. \end{cases} \tag{41}$$

利用斯特林近似公式 (假设 a_ℓ 非常大)

$$\ln a_\ell! = a_\ell \ln a_\ell - a_\ell \quad (42)$$

注意: 我们不需要对 $\ln N!$ 进行近似, 因为求导时其消失. 由此解得极值条件为

$$\ln \frac{a_\ell}{\omega_\ell} + \alpha + \beta \varepsilon_\ell = 0, \quad \ell = 1, 2, 3, \dots \quad (43)$$

从而有

$$a_\ell = \omega_\ell e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell} \quad (a_\ell \text{ 很大}) \quad (44)$$

此即玻尔兹曼分布(二级偏导数小于 0, 略), 其中 α, β 与系统的物理性质 (如温度, 化学势等) 有关, 下一章讨论.

根据玻尔兹曼分布公式(44)可得, 能级为 ε_ℓ 的量子态, 平均每个量子态 s 上的粒子数为

$$f_s = \frac{a_\ell}{\omega_\ell} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell} \quad (45)$$

玻色分布

$$\Omega_{\text{B.E.}} = \prod_{\ell} \frac{(\omega_{\ell} + a_{\ell} - 1)!}{a_{\ell}! (\omega_{\ell} - 1)!}$$

同玻尔兹曼分布一样, 利用 \ln 函数, 斯特林近似公式 (a_{ℓ} 很大), 拉格朗日乘子法, 得

$$a_{\ell} = \frac{\omega_{\ell} - 1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} - 1} \quad (46)$$

当 $\omega_{\ell} \gg 1$ 时,

$$a_{\ell} = \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} - 1} \quad (a_{\ell} \text{ 很大且 } \omega_{\ell} \gg 1) \quad (47)$$

玻色分布的全称为玻色-爱因斯坦分布 (Bose-Einstein Distribution).

因此对于能级 ε_{ℓ} , 每个量子态上的平均粒子数为

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} - 1} \quad (48)$$

费米分布

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_{\ell} \frac{\omega_{\ell}!}{a_{\ell}! (\omega_{\ell} - a_{\ell})!}$$

利用 \ln 函数, 斯特林近似公式 ($\omega_{\ell} - a_{\ell}$ 很大), 拉格朗日乘子法, 得

$$a_{\ell} = \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} + 1} \quad (a_{\ell} \text{ 很大且 } (\omega_{\ell} - a_{\ell}) \text{ 很大}) \quad (49)$$

费米分布全称费米-狄拉克分布 (Fermi-Dirac Distribution).

因此对于能级 ε_{ℓ} , 每个量子态上的平均粒子数为

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} + 1} \quad (50)$$

一点说明

在推导上面三种分布时都使用了 a_ℓ 很大这个假设, 但是在实际中往往不能够满足, 因此上面的推导方法有其局限性, 但是最后给出的公式是正确的.....

就酱吧, 课本上说第九章讲巨正则推导, 都是附录..... 也许就不讲了.....

三种分布的关系

$$\begin{aligned}
 a_{\ell}^{\text{M.B.}} &= \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_{\ell}}} \\
 a_{\ell}^{\text{B.E.}} &= \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_{\ell}} - 1} \\
 a_{\ell}^{\text{F.D.}} &= \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_{\ell}} + 1}
 \end{aligned} \tag{51}$$

当 $e^{\alpha+\beta\varepsilon_{\ell}} \gg 1$ 时, 费米分布和玻色分布过渡为玻尔兹曼分布. 此条件满足, 相当于经典极限条件

$$\omega_{\ell} \gg a_{\ell} \tag{52}$$

满足.

满足经典极限条件时, 三种系统具有相同的分布, 但是不具有相同的微观状态数.

定域系统

根据量子力学, 全同粒子必然不可分辨, 但是玻尔兹曼分布适用于可分辨的全同粒子, 似乎没有存在的必要性.

非也! 因为自然界中有些系统, 如晶体中的原子或者粒子被限制在某个位置 (定域粒子) 做简谐振动, 可以通过位置对这些不可分辨的全同粒子进行区分, 称之为**定域系统**—由定域粒子组成的系统.

一个小练习

某种粒子存在以下可能的能级

$$\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = 1\varepsilon, \varepsilon_2 = 2\varepsilon, \varepsilon_3 = 3\varepsilon.$$

其中能级简并度分别为 1, 2, 3, 4.

设体系由 4 个可分辨的全同粒子组成, 每个态上的粒子数不受限制, 且体系总能量为 2ε . 试分析

1. 此体系有几种可能的能量分布, 并写出分布?
2. 每种分布对应的微观状态数是多少?

一个小练习

某种粒子存在以下可能的能级

$$\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = 1\varepsilon, \varepsilon_2 = 2\varepsilon, \varepsilon_3 = 3\varepsilon.$$

其中能级简并度分别为 1, 2, 3, 4.

设体系由 4 个可分辨的全同粒子组成, 每个态上的粒子数不受限制, 且体系总能量为 2ε . 试分析

1. 此体系有几种可能的能量分布, 并写出分布?
2. 每种分布对应的微观状态数是多少?

答案:

1. 两种, 分别为 $\{2, 2, 0, 0\}; \{3, 0, 1, 0\};$
2. 微观状态数分别为 24, 12.

本章总结

本章主要是概念的逻辑引入 — 粒子的运动状态 — 系统的微观运动状态 — 分布; 推算重点: 态密度的计算和分布的推导.

理解等概率原理的重要性 — 只有在等概率原理的基础上, 我们才能只用最概然分布去描述系统的平衡态.

因为对全同性粒子的不同限制, 导致三种分布: 玻尔兹曼分布, 玻色分布和费米分布.

态密度是一个重要的概念, 后面会频繁使用, 尤其是经典统计或准连续统计的情况下.

不要试图去分析玻尔兹曼分布的局限性, 因为玻尔兹曼分布谈不上局限性, 它只是有它的适用情况, 如同玻色分布和费米分布一样, 一个适用于玻色子, 而另一个适用于费米子.