

第六章 近独立粒子最概然分布

- 热力学方法特点

- 1、不考虑物质的微观结构，研究整个系统的宏观性质

- 2、用有限几个宏观量描述系统性质

- 3、整个理论建立在实验定律基础之上，演绎、推理

优点： 广泛适用、可靠性

缺点： 不能揭示热现象的本质，如孤立系统的熵增

- 统计物理方法特点：

- 1、对物质微观结构作出假设
- 2、对微观粒子的运动状态作出假设，如热运动，等几率原理
- 3、依据每个粒子所遵循的力学规律，用统计的方法研究宏观物体的热现象

优点：揭示热现象本质。

一、统计物理发展

麦克斯韦 **1860** 分子速率分布

玻耳兹曼 **1872** 给出熵 从统计的意义

在速度分布律中引进重力场并证明速度分布律

1876 输运过程数学理论

给出 近独立粒子的最可几分布

给出 经典玻耳兹曼统计分布

1900，普朗克引入量子概念之后，量子理论创立。

吉布斯 **1902** 出版统计力学书

把麦克斯韦，玻耳兹曼创立的统计方法推广发展成为

系统理论。 创立统计系综论

统计力学 应用到气体，液体，固体成功。

目前，统计主要有三种：

一种是Maxwell-Boltzmann统计，通常称为Boltzmann统计。

1900年Plonck提出了量子论，引入了能量量子化的概念，发展成为初期的量子统计。

在这时期中，**Boltzmann**有很多贡献，开始是用经典的统计方法，而后来又有发展，加以改进，形成了目前的**Boltzmann**统计。

- 1924年以后有了量子力学，使统计力学中力学的基础发生改变，随之统计的方法也有改进，从而形成了Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计，分别适用于不同体系。

但这两种统计在一定条件下通过适当的近似，可与Boltzmann统计得到相同结果。

二、统计规律性

建立在力学规律基础上，而又与力学运动规律有本质区别的大量粒子的集体的运动规律叫统计规律性。

系统中个别粒子遵循牛顿力学（或量子力学）运动规律，实际中，既不可能也不必要去解每个粒子的运动方程。

不可能:

系统中每个粒子**f**个自由度，用**f**个广义坐标 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_f$,
f个广义动量 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_f$ 描述粒子力学状态，系统**N**个粒子
要**N**组 $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ 描述状态，列出运动方程。

由牛顿力学知，给定初始时刻 $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$ 可确定任何时刻**t**的 $\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i$
值，即确定运动状态。

不必要:

系统的宏观热力学性质（如**T, P**）不是每个粒子运动行为的机械叠加。

如理想气体压强公式
$$P = \frac{1}{3} m n_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n_0 \overline{\varepsilon_k}$$

统计规律不能单值地预言某一时刻系统出现何种运动状态，而是认为在一定条件下，系统处于何种状态是偶然的，但各种运动状态均有一定出现的可能性，整个系统处于什么状态是偶然的，而不能说一定出现什么状态，只要宏观条件一定，系统中大多数粒子可能取什么状态，或系统最可能出现什么状态是必然的。

什么是统计规律性

大量偶然性从整体上所体现出来的规律性。

♥统计规律有以下特点:

- (1) 只对大量偶然的事件才有意义.
- (2) 它是不同于个体规律的整体规律

♥统计规律一般包括两方面内容:

- (1) 研究一些量的统计平均值
- (2) 研究一些量的分布规律
(某个量对大量偶然事件的分布规律)

§ 6.1 粒子运动状态的经典描述

一、统计系统分类

组成系统的微观粒子分成两类，经典粒子和量子粒子

1. 经典粒子

凡在运动中遵从牛顿力学规律的粒子，称为经典粒子。

特征

- 1) 经典粒子具有颗粒性——有确定的位置和动量（速度）。
- 2) 经典粒子的运动是轨道的。
- 3) 相同粒子可区分。
- 4) 能量连续。

2.量子粒子性

凡是遵从量子力学运动规律的粒子称为量子性粒子

主要特征

- 1) 能量量子化
- 2) 波粒二象性
- 3) 测不准关系
- 4) 全同性原理,

量子粒子的分类: 费米子 玻色子

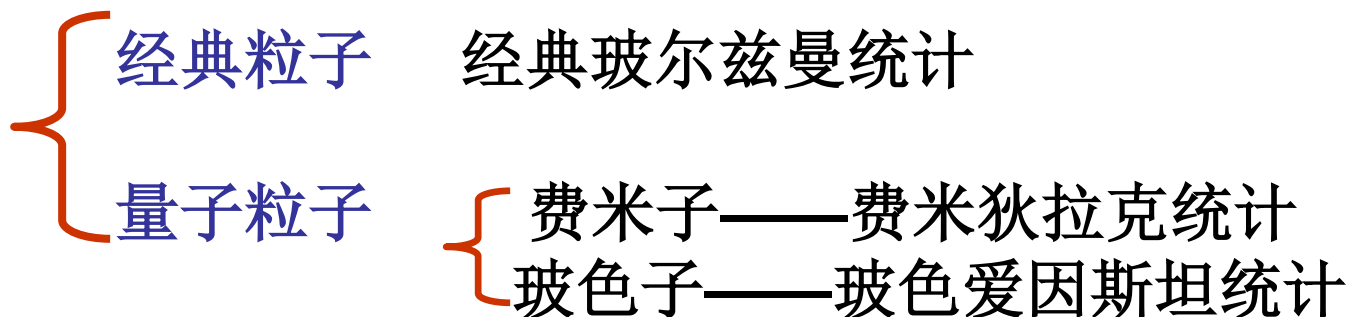
费米子：遵从泡利不相容原理，自旋为半整数。

遵从费米狄拉克统计

玻色子：不遵从泡利不相容原理，自旋为整数

遵从玻色——爱因斯坦统计

组成系统的粒子



二、经典 μ 空间

考虑单原子分子组成的气体——最简单的系统

N 代表分子总数，那么每一个分子

在任一瞬间的运动状态可由三个空间坐标 X, Y, Z
三个动量 P_x, P_y, P_z 来确定

全体分子需 $6N$ 个量来确定

想象 一个六维空间，其坐标轴为 X, Y, Z, P_x, P_y, P_z ，
每一个点的坐标（ X, Y, Z, P_x, P_y, P_z ）
与一个分子的运动状态相对应，

能把分子的空间位置与动量（速度）一起表示出来。

μ 空间定义

一般的，当粒子的力学自由度为**f**时，

用**f**个广义坐标， (q_1, q_2, \dots, q_f)

f个广义动量 (p_1, p_2, \dots, p_f) 为轴，

构成一个**2f**维正交空间，

这样的空间叫分子空间，或叫 μ 空间，

在相空间中每个点对应粒子的一个状态——叫代表点

任一时刻**N**个分子在相空间中对**N**个代表点

——由此确定系统的一个微观状态。

相体积元：把这个相空间分成许多体积元

$$\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$$

或 $d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ （六维 μ 空间）

一般的

$$\Delta\tau = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f$$

$$d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f \quad (2f\text{维}\mu\text{空间})$$

包括在这个体积元中的点，

对应位置在： $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X} + d\mathbf{X}$ ， $\mathbf{Y} \rightarrow \mathbf{Y} + d\mathbf{Y}$ ， $\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{Z} + d\mathbf{Z}$ ，

动量在： $\mathbf{P}_x \rightarrow \mathbf{P}_x + d\mathbf{P}_x$ ， $\mathbf{P}_y \rightarrow \mathbf{P}_y + d\mathbf{P}_y$ ， $\mathbf{P}_z \rightarrow \mathbf{P}_z + d\mathbf{P}_z$

范围内的粒子，认为粒子是近独立的，除动能外没有
其它的能量，对应一个的动量范围也就是对应一定的能量范围，

相格：把相体元划为更小的相等的体积元——相格，

宏观足够小，微观足够大。

同相格中点有相同的状态，不同相格代表不同的状态，

相邻相格不突变。

例 相格数计算

例、粒子在体积为 V 的容器作三维自由运动的假设，

每个相格大小为 h^3

考虑容器中的动量在 $\begin{cases} p_x - p_x + dp_x \\ p_y - p_y + dp_y \\ p_z - p_z + dp_z \end{cases}$ 范围内的相格数。

相体元 $\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$

求整个容器 对 $\iiint dx dy dz = V$ 积分

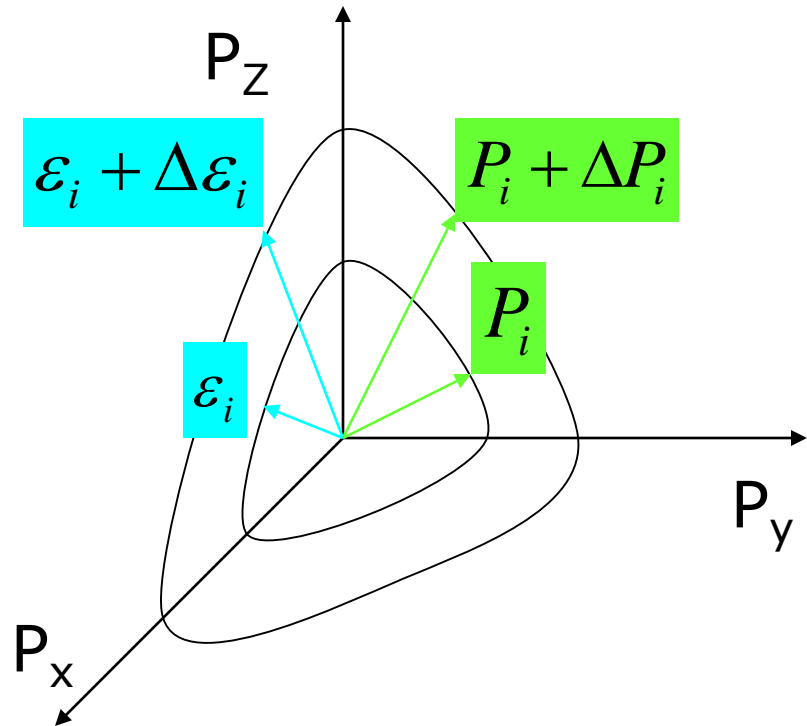
所以 $\Delta\tau = \iiint dx dy dz \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = V \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$

相格数(粒子的状态数为) $g_i = \frac{\Delta\tau}{h^3} = \frac{V \cdot \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3}$

因为 $\varepsilon_i = \frac{1}{2m} p_i^2$

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{1}{m} p_i \Delta p_i$$

$$\Delta p_i = \frac{\sqrt{2m}}{2} \frac{\Delta\varepsilon_i}{\sqrt{\varepsilon_i}}$$



所求范围在动量空间是一球壳，球壳体积为

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = 4\pi p_i^2 \Delta p_i = 4\pi \sqrt{2m^3 \varepsilon_i} \Delta\varepsilon_i$$

$$g_i = \frac{V \cdot 4\pi \sqrt{2m^3 \varepsilon_i} \Delta\varepsilon_i}{h^3}$$

组成系统的粒子

经典粒子 经典玻尔兹曼统计

量子粒子 费米子——费米狄拉克统计
 玻色子——玻色爱因斯坦统计

解释经典 μ 空间

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

- 对于近独立子系统，用 μ 空间来描写经典粒子或半经典粒子， μ 空间被分成一个个能层
- 每一给能层 $\xrightarrow{\text{对应}}$ 一个相体积元
- 每个相体积元 $\xrightarrow{\text{分成}}$ 若干个相格
- 每个相格的大小 h^f 对应 粒子的一个运动状态

对于 h^f 的 h ： 是任意常数（经典 μ 空间）

三、量子性粒子的半经典描述

认为近独立的粒子系统，用 μ 空间描述，又和经典粒子有区别。

例如，二维，要求相体元（相格）

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq h$$

一般的,

$$\Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f \geq h^f$$

此处 h 是普朗克常数，不是任意的

每个相格对应量子一个状态——量子态。

注意：

1) 能量量子化, \mathcal{E} 的值是不连续的。

如三维自由粒子 (量子)

每个相体积元包括的相格数 (状态数) 仍为

$$g_i = \frac{V \cdot 4\pi \sqrt{2m^3 \mathcal{E}_i \Delta \mathcal{E}_i}}{h^3}$$

但是, a) \mathbf{p} 取值是不连续的, 动量空间球壳是分离的

b) h 是普朗克常数。

2) 对费米子: 泡利不相容原理要求每个量子态 (相格中)
至多一个费米子 (一个代表点)

对玻色子: 每个量子态上可有多个代表点。

3) 简并: 一能层对应多个量子态

简并度: 同一能层具有的量子态数。

§ 6.4 等概率原理

一、微观态和宏观态

微观态：从经典力学角度看，虽然由同一种物质组成的粒子系统，粒子还是可以编号，不妨把 **N** 个粒子编码为 **a, b, c, d, \dots** ，如果在某一时刻，粒子 **a, b, c, d, \dots** 粒子的坐标与动量都确定了，则整个系统在这一时刻的运动状态便确定了，用这种方法确定的整个系统的运动状态称为系统的微观状态

对于**量子性粒子**：加以排列组合，一种排列组合是一种微观态

例如 有四个粒子代表点，分配在两个相格中，**I** 和**II**中，有一个相格中有三个点，另一个相格中有一个点的可能方式，按经典粒子，方法有**4**种，



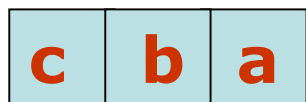
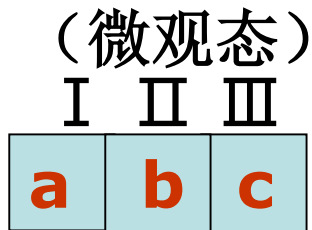
假如我们把**a**，**b**，**c**，**d**视为全同，不可区分，不能对粒子编号，用“*”代表，



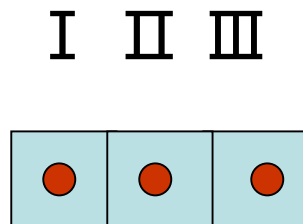
宏观态: 在热力学中，是用一些宏观参量（如体 积**V**，温 度**T**， 压强**P**）来确定系统的状态，用这种方法描述的状态 称为宏观态.

宏观态与微观态的对应关系

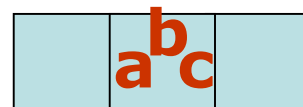
如果三个经典粒子**a**,**b**,**c**在分成**I** , **II** , **III**部分的容器中



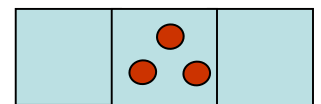
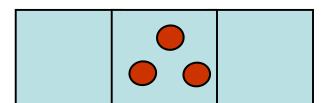
(宏观态)



(微观态)
I II III



(宏观态)
I II III



每一个具体分布 → 微观态

每一种分布 (宏观可区分) → 宏观态²⁴

二、等概率原理

玻尔兹曼假设（等概率原理）孤立系统处于平衡态时，系统所有微观态出现的几率是相等的。

各种宏观态不是等几率的。那种宏观态包含的微观态数多，这种宏观态出现的可能性就大。

宏观态出现的几率 \propto 它的微观态数目

热力学几率：一个宏观态所具有的微观态数目 **W**

如，微观态总数为 **Ω** ，则每一微观态实现的几率是 **$1/\Omega$** ，
若某一宏观态对应的微观态数为 **W** ，则此宏观态实现的几率是 **W/Ω** 。

最可几（概然）分布：

某一宏观态包含的微观态数最多，这个宏观态是最可能实现的状态，它所对应的分布是最可几（概然）分布。

找出微观态最多的宏观态 \longrightarrow 或热力学几率最大的宏观态
 \longrightarrow 热力学平衡态。

这一宏观态对应的粒子按能层的分布就是近独立粒子系统的最可几分布。

步骤：

写出热力学几率的几率 \mathbf{W} 的计算公式

用变分法求出极大值的分布。

§ 6.5 分布和微观状态

一、排列和组合

1.选排列:
$$A_n^k = n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!}$$

2、全排列:
$$P_n = A_n^n = n(n-1)(n-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1 = n!$$

3、有重复的排列:
$$A_n^k = n^k$$

4、组合:
$$C_n^k = \frac{A_n^k}{k!} = \frac{n!}{(n-k)!k!}$$

5.多组组合: 把**n**个不同元素分成**m**组, 第**I**组中有 n_i 个不同元素,

即 $n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_m = n$ 这样分的种数

$$C_n^{n_1} C_{n-n_1}^{n_2} \dots C_{n-\dots-n_{n-m}}^{n_m} = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

前面学习的知识:

- 近独立子系统对应的 μ 空间 是 $2f$ 维正交空间
- 分成相体积元 $\Delta\tau_1 \Delta\tau_2 \cdots \Delta\tau_\mu$
- 相应相体积元对应能层的能量为 $\epsilon_1 \epsilon_2 \cdots \epsilon_\mu$
- 每个相体积元分成 相格
- 将 N 个粒子代表点分成 μ 组, $N_1 N_2 \cdots N_i \cdots N_\mu$
- 进入各体积元形成一种分布 $\{ N_1 N_2 \cdots N_i \cdots N_\mu \}$ 确定一个宏观态
- 当确定了每个代表点的相格位置 \rightarrow 确定了每个粒子力学状态 \rightarrow 确定了系统的微观态

二、三种系统的分布

设系统总能量为 E ，总粒子数为 N ，总体积 V ，以 $\varepsilon_l (l=1,2,\dots)$

表粒子数能级， ω_l 表能级 ε_l 的简并度， N 个粒子在各能级的分布

体元 $\Delta\tau_1, \Delta\tau_2, \dots, \Delta\tau_l, \dots$

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

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

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

以符号 $\{a_l\}$ 表示数列 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ 称为一个分布。

显然应有

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum a_l = N \\ \sum a_l \varepsilon_l = E \end{array} \right.$$

1、经典粒子

N个粒子按不同能量分成**L**组（进入能层） 分组数

$$W_1 = C_N^{a_1} C_{N-a_1}^{a_2} C_{N-a_1-a_2}^{a_3} \cdots = \frac{N!}{\prod a_l!}$$

a_i 个粒子分到 ω_i 状态中的方法数

$$W_2 = \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \cdots \omega_l^{a_l} = \prod_l \omega_l^{a_l}$$

实现一个种宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观态数

$$\Omega_{M.B} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

2、玻色子

首先计算 a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态有多少中可能的方式。

5个量子态和10个粒子的一种排列

①◇◇②◇③④◇◇◇⑤◇◇◇◇

所以 a_l 个粒子分到 ω_l 状态中的方法数

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

所以 a_1 个粒子分到 ω_1 状态中的方法数

$$W_1 = \frac{(\omega_1 + a_1 - 1)!}{a_1!(\omega_1 - 1)!}$$

.....

a_l 个粒子分到 ω_l 状态中的方法数

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

所以实现一个宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观态数

$$\Omega_{BE} = \prod \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$

3. 费米子

对任一能级 ε_l 状态数 ω_l 粒子数 a_l

每次从 ω_l 个状态中取出 a_l 个，放粒子种数为

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

现共有L组，每一组 a_l 粒子，进入 ω_l 状态方法数是

$$W_1 = C_{\omega_1}^{a_1} = \frac{\omega_1!}{a_1!(\omega_1 - a_1)!}$$

.....

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

所以费米子实现一个宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观态数

$$\Omega_{FD} = \prod_l \frac{(\omega_l)!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

经典极限条件

$$\text{对经典粒子: } \Omega_{M \cdot B} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{\prod a_l!} \prod \omega_l^{a_l}$$

对玻色系统, 若 $a_l \ll \omega_l$, 即任一能级 ε_l 上的粒子数远小于该能级量子态数 (状态数) 则

$$\begin{aligned} \Omega_{BE} &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \\ &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l}{a_l!} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M \cdot B}}{N!} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{对费米系统: } \Omega_{F \cdot D} &= \prod_l \frac{(\omega_l)!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{\omega_l (\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M \cdot B}}{N!} \end{aligned}$$

因此 $a_l \ll \omega_l$ 称为经典极限条件。

§ 6.6 玻尔兹曼分布

- 对玻尔兹曼系统，一个宏观态对应的微观态数

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

N个粒子按不同能量 ε_l 分成L组 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i \dots, \varepsilon_l$ (进入能层)
分法数:

$$W_1 = C_N^{a_1} C_{N-a_1}^{a_2} C_{N-a_1-a_2}^{a_3} \dots = \frac{N!}{\prod_l a_l!}$$

a_i 个粒子分到 ω_i 状态中的方法数:

$$W_2 = \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots \omega_l^{a_l} = \prod_l \omega_l^{a_l}$$

实现一个宏观分布 $\{a_i\}$ 对应的微观态数:

$$\Omega_{M.B} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

§ 6.6 玻尔兹曼分布

一、数学上的补充

1. 斯特林公式

当 $m \gg 1$ 时

$$\ln m! = m(\ln m - 1)$$

2. 拉格朗日不定乘法

设函数 $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

在约束条件

$$\varphi_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad \mathbf{k=1, 2, \dots, m} \text{求极值}$$

$$\text{令 } F = f + \sum_{k=1}^m \lambda_k \varphi_k$$

其中 λ_k 为不定乘子，则极值点的坐标值由满足下述联立方程求出：

$$\frac{\partial F}{\partial X_i} = 0 \quad \mathbf{i=1,2,\dots,n}$$

$$\frac{\partial F}{\partial X_i} + \sum \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial X_i} = 0$$

$$\varphi_k = 0 \quad \mathbf{k=1,2,\dots,m}$$

二.玻尔兹曼分布

系统满足条件

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \sum_l a_l \quad \mathbf{(1)} \\ E = \sum_l \varepsilon_l a_l \quad \mathbf{(2)} \end{array} \right.$$

 求下式的极大值

$$\Omega_{M \cdot B} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

条件下求 $\Omega_{M \cdot B} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$ 的极大值

取 Ω 的对数 $Ln\Omega = LnN! - \sum_l Ln a_l! + \sum_l a_l Ln \omega_l$

应用斯特林公式当 m 远大于1时, $Ln m! = m Ln m - m = m(Ln m - 1)$

要求 $(N \gg 1, a_l \gg 1)$ 上式变为

$$\begin{aligned} Ln\Omega &= N(LnN - 1) - \sum_l a_l (Ln a_l - 1) + \sum_l a_l Ln \omega_l \\ &= N Ln N - N - \sum_l a_l Ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l Ln \omega_l \\ &= N Ln N - \sum_l a_l Ln a_l + \sum_l a_l Ln \omega_l \end{aligned}$$

在条件 (1), (2) 约束下, 求 $Ln\Omega$ 的极大值, 用拉格朗日不定乘子法, 取 (1) 式的不定乘子为 $-\alpha$, (2) 式的不定乘子为 $-\beta$

$$\mathbf{Ln}\Omega = N\mathbf{Ln}N - \sum_l a_l \mathbf{Ln}a_l + \sum_l a_l \mathbf{Ln}\omega_l$$

在条件（**1**），（**2**）约束下，求 $\mathbf{Ln}\Omega$ 的极大值，用拉格朗日不定乘子法，取（**1**）式的不定乘子为 α ，（**2**）式的不定乘子为 β

$$\text{极值点有: } \delta(Ln\Omega - \alpha N - \beta E) = 0$$

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

——玻尔兹曼系统中粒子的最概然分布，即玻尔兹曼分布。

a_l 意义：最概然分布时，能量为 ε_l 能层上的粒子数目，

ω_l 为 ε_l 能层上的相格数

不定乘子 α, β 的物理意义

定性, β : 与温度有关 α : 化学势

三、最概然分布与其它分布

相对于其它分布，最概然分布有压倒优势，可忽略其它分布，认为粒子处于最概然分布。

例1. 一个系统具有三个等间隔的能层 $0, \varepsilon, 2\varepsilon$ 如图，系统内共有粒子数 $N=5000$ 个，分配到这三个能层， $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ 例如某一种分配方法为：

E_3 能层.....500个	2ε	ε_3
-------------------	----------------	-----------------

E_2 能层.....2000个	ε	ε_2
--------------------	---------------	-----------------

E_1 能层..... 2500个	0	ε_1
---------------------	---	-----------------

1) 在能量守恒及粒子数守恒的条件下，移动 E_2 中的两个粒子，一个移至 E_3 ，一个移至 E_1 ，而形成又一种分配，试比较这两种分配的相对几率。

2) 对最概然分布重算

解：一种宏观分布对应的微观态数

热力学几率
$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

则 E_1 能层.....**2500**个 E_2 能层.....**2000**个
 E_3 能层..... **500**个 对应的微观态数

$$\Omega_1 = \frac{5000!}{2500!2000!500!} \omega^{5000}$$

则 E_1 能层.....**2501**个 E_2 能层.....**1998**个
 E_3 能层..... **501**个

$$\Omega_2 = \frac{5000!}{2501!1998!501!} \omega^{5000}$$

它们之比
$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{2000 \times 1999}{2501 \times 501} \approx 3.19$$

2) 最概然分布 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

令 $X = e^{-\beta \varepsilon}$

可得到三个能层上分布的粒子数

$$a_1 = \omega e^{-\alpha - \beta \varepsilon_1} = \omega \cdot e^{-\alpha - \beta \cdot 0} = \omega e^{-\alpha}$$

$$a_2 = \omega \cdot e^{-\alpha - \beta \cdot \varepsilon} = a_1 X$$

$$a_3 = \omega \cdot e^{-\alpha - 2\beta \cdot \varepsilon} = a_1 X^2$$

其中已取 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$

总粒子数守恒 $a_1 + a_2 + a_3 = 5000$

即 $a_1(1 + X + X^2) = 5000 \quad (1)$

$$a_1(1 + X + X^2) = 5000 \quad (\mathbf{1})$$

总能量守恒 $a_1 E_1 + a_2 E_2 + a_3 E_3 = 2000\varepsilon + 500 \times 2\varepsilon$

$$a_1 \times 0 \varepsilon + a_2 \varepsilon + a_3 \times 2\varepsilon = 3000\varepsilon$$

即 $a_1(X + 2X^2) = 3000 \quad (\mathbf{2})$

由 **(1)**、**(2)** 消去 a_1 得

$$7X^2 + 2X - 3 = 0 \quad \text{解出 } X = 0.5272$$

由 **(1)** $a_1 = \frac{5000}{1 + X + X^2} = \frac{5000}{1 + 0.5272 + 0.5272^2} = 2770$

$$a_2 = a_1 X = 2770 \times 0.5272 = 1460$$

$$a_3 = a_1 X^2 = 2770 \times 0.5272^2 = 770$$

这一分布是稳定的，如果从 E_2 能层分别移动两个粒子到 E_1 和 E_3 能层，那么这两种分布所对应的微观态数是极为接近的。

$$\text{移动前} \quad \Omega_1 = \frac{5000!}{2770!1460!770!} \omega^{5000}$$

$$\text{移动后} \quad \Omega_2 = \frac{5000!}{2771!1458!771!} \omega^{5000}$$

$$\text{两者之比} \quad \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{1460 * 1459}{2771 * 771} = 0.997$$

可见移动前后热力学几率基本相同。

四、偏离玻尔兹曼分布的其它分布

假定一个分布 $\{a_l\}$ 与 **M-B** 分布 $\{a_l\}_p$ 甚为接近, 对任

一个 $\{a_l\}$ 偏移量为: $|\Delta a_l| = |a_l - a_{lp}|$

为一个微小量, 其中 a_{lp} 表示 $\{a_l\}_p$ 中的 a_l , 对应此两种分布的热力学几率为 Ω 和 Ω_p , 在 $\ln \Omega_p$ 附近作泰勒展开, 仅保留二级无穷小量.

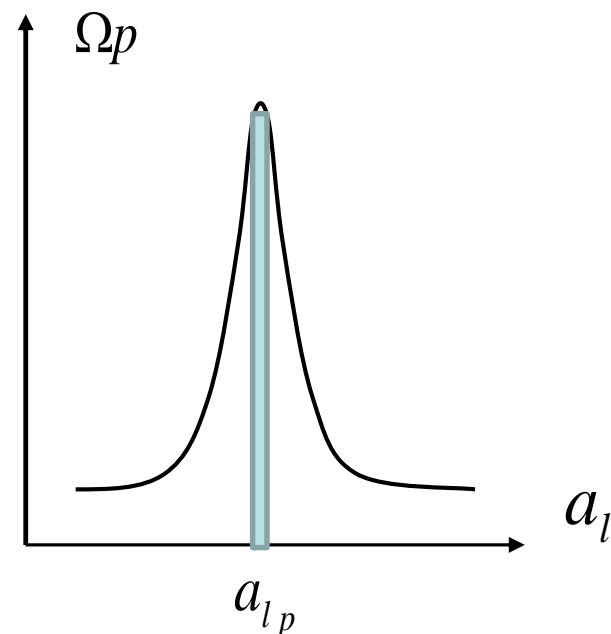
$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \ln \Omega_p + \sum_l \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial a_l} \right) \Delta a_l + \frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial a_l^2} \right) \Delta a_l^2 + \dots \\ &= \ln \Omega_p - \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}\end{aligned}$$

$$= \ln \Omega_p - \frac{1}{2} \sum \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}$$

$$\text{即} \quad \Omega = \Omega_p \exp \left[- \sum \frac{(\Delta a_l)^2}{2a_l} \right]$$

上式表明 Ω 值随偏移量 $|\Delta a_l| = |a_l - a_{lp}|$ 的增大呈指数衰减

图中所得曲线锐度极大，
表示系统中粒子数足够大
时，除了 a_{lp} 附近，系统
几率没有其它分布，或 a_{lp}
的一个极小区域内分布具
有微观态数几率占据了全
部微观态数。



§ 6.7 玻色分布和费米分布

一、玻色分布

对玻色子,在条件

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \sum_l a_l \\ E = \sum_l \varepsilon_l a_l \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$$

约束下, 求 $\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$ 的极值

取对数 $\ln \Omega = \sum [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!]$

假设 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1$
有 $\omega_l + a_l - 1 = \omega_l + a_l$
 $\omega_l - 1 \approx \omega_l$

由斯特林公式

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - (\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l + a_l - \omega_l \ln \omega_l + \omega_l] \\ &= \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]\end{aligned}$$

在约束条件下,求 $\ln \Omega$ 的极值,由拉格朗日不定乘法子, 取

(1)式的不定乘子 $-\alpha$,

(2)式的不定乘子 $-\beta$

在极值点有 $\delta[\ln \Omega - \alpha N - \beta E] = 0$

所以

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad \text{——玻色——爱因斯坦分布}$$

a_l 意义: 玻色子最概然分布时, 能量为 ε_l 能层上的粒子数目;

ω_l : 为相格数 (状态数, 简并度)

二、费米分布

在条件

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \sum_l a_l \quad (\mathbf{1}) \\ E = \sum_l \varepsilon_l a_l \quad (\mathbf{2}) \end{array} \right.$$

约束下，求 $\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$ 的极值

取对数 $\ln \Omega = \sum_l (\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l))$

同玻色子方法得出最概然分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad \text{——费米——狄拉克分布}$$

综合三种情况：

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

$$\left\{ \begin{array}{ll} \delta = 0 & \text{为M—B分布} \\ \delta = -1 & \text{为B—E分布} \\ \delta = 1 & \text{为F—D分布} \end{array} \right.$$