统计物理作业二

1. 设系统含有两种粒子，其粒子数分别为 N 和 N'。粒子间的相互作用很弱，可以看作是近独立的。假设粒子可以分辨，处在一个个体量子态的粒子数不受限制。试证明，在平衡态下两种粒子的最概然分布分别为

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

其中ε_l 和ε_l'是两种粒子的能级，ω_l 和ω_l'是能级的简并度。

提示：系统的微观状态数等于第一种粒子的微观状态数Ω与第二种粒子的微观状态数Ω'的乘积 $\Omega\cdot\Omega'$。

讨论：如果把一种粒子看作是一个子系统，系统由两个子系统组成，以上结果表明，两个子系统具有相同的β。

由于两种粒子之间的相互作用很弱，可以近似为近独立的，能级不受另一粒子影响。粒子可分辨，因此系统内两种粒子的微观状态都满足$\Omega = \dfrac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$。系统的微观状态数为两种独立粒子微观状态数的乘积。$\boxed{\Xi = \Omega\cdot\Omega' = \dfrac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}\dfrac{N'!}{\prod_l a_l'!}\prod_l \omega_l^{a_l'},}$ 由于$\ln\Xi$是Ξ的单调增函数，因此求Ξ的极大值可以等价于求$\ln\Xi$的极大值。

$$\ln\Xi = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln\omega_l + \ln N'! - \sum_l \ln a_l'! + \sum_l a_l' \ln\omega_l'$$

假设 $N \gg 1, a_l \gg 1$，采用 Stirling 近似可以得到

$$\begin{aligned}\ln\Xi &= N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l\ln\omega_l + N'(\ln N' - 1) - \sum_l a_l'(\ln a_l' - 1) + \sum_l a_l'\ln\omega_l' \\ &= N\ln N - \sum_l a_l\ln a_l + \sum_l a_l\ln\omega_l + N'\ln N' - \sum_l a_l'\ln a_l' + \sum_l a_l'\ln\omega_l'\end{aligned}$$

其中 $N = \sum_l a_l$， $N' = \sum_l a_l'$， $E = \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon_l' a_l'$

$\ln\Xi$取极大值时，对于$\delta a_l, \delta a_l'$满足$\delta\ln\Xi = 0$，即

$$\delta\ln\Xi = -\sum_l \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right)\delta a_l - \sum_l \ln\left(\frac{a_l'}{\omega_l'}\right)\delta a_l' = 0$$ (其中已经使用了 N, N' 为常数， $\delta N = 0, \delta N' = 0$)

$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$， $\delta N' = \sum_l \delta a_l' = 0$， $\delta E = \sum_l \varepsilon_l\delta a_l + \sum_l \varepsilon_l'\delta a_l' = 0$ (体积不变，能级不变)

结合能量守恒和粒子数守恒可以得到条件极值问题

$$\begin{aligned}&\delta\ln\Xi - \alpha\delta N - \alpha'\delta N - \beta\delta E \\ &= -\sum_l\left[\ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_l\right]\delta a_l - \sum_l\left[\ln\left(\frac{a_l'}{\omega_l'}\right) + \alpha' + \beta\varepsilon_l'\right]\delta a_l' = 0\end{aligned}$$

所以有

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

2．同上题，如果粒子是玻色子或费米子，结果如何。
如果粒子为玻色子，那么

$$\Xi = \Omega \cdot \Omega' = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \prod_l \frac{(\omega_l' + a_l' - 1)!}{a_l'!(\omega_l' - 1)!}$$

假设 $\omega_l + a_l - 1 >> 1, \omega_l - 1 >> 1, a_l >> 1$，采用 Stirling 近似可以得到

$$\ln \Xi = \sum_l (\omega_l + a_l)\ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l + (\omega_l' + a_l')\ln(\omega_l' + a_l') - a_l' \ln a_l' - \omega_l' \ln \omega_l'$$

其中 $N = \sum_l a_l$，$N' = \sum_l a_l'$，$E = \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon_l' a_l'$

$\ln \Xi$ 取极大值时，对于 $\delta a_l, \delta a_l'$ 满足 $\delta \ln \Xi = 0$，即

$$\delta \ln \Xi = \sum_l \left(\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l\right)\delta a_l + \left(\ln(\omega_l' + a_l') - \ln a_l'\right)\delta a_l'$$

$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$，$\delta N' = \sum_l \delta a_l' = 0$，$\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon_l' \delta a_l' = 0$ (体积不变，能级不变)
结合能量守恒和粒子数守恒可以得到条件极值问题

$$\delta \ln \Xi - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E$$
$$= \sum_l \left(\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l\right)\delta a_l + \left(\ln(\omega_l' + a_l') - \ln a_l' - \alpha' - \beta \varepsilon_l'\right)\delta a_l' = 0$$

所以有 $a_l = \dfrac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$ 和 $a_l' = \dfrac{\omega_l'}{e^{\alpha' + \beta \varepsilon_l'} - 1}$

对于费米子同样可以得到

$$\Xi = \Omega \cdot \Omega' = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \prod_l \frac{\omega_l'!}{a_l'!(\omega_l' - a_l')!}$$

假设 $\omega_l >> 1, \omega_l - a_l >> 1, a_l >> 1$，采用 Stirling 近似可以得到

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln \omega_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l) - a_l \ln a_l + \omega_l' \ln \omega_l' - (\omega_l' - a_l')\ln(\omega_l' - a_l') - a_l' \ln a_l'$$

其中 $N = \sum_l a_l$，$N' = \sum_l a_l'$，$E = \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon_l' a_l'$

$\ln \Xi$ 取极大值时，对于 $\delta a_l, \delta a_l'$ 满足 $\delta \ln \Xi = 0$，即

$$\delta \ln \Xi = \sum_l \left(\ln(\omega_l - a_l) - \ln a_l\right)\delta a_l + \left(\ln(\omega_l' - a_l') - \ln a_l'\right)\delta a_l'$$

$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$，$\delta N' = \sum_l \delta a_l' = 0$，$\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon_l' \delta a_l' = 0$ (体积不变，能级不变)
结合能量守恒和粒子数守恒可以得到条件极值问题

$$\delta \ln \Xi - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E$$
$$= \sum_l \left(\ln(\omega_l - a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l\right)\delta a_l + \left(\ln(\omega_l' - a_l') - \ln a_l' - \alpha' - \beta \varepsilon_l'\right)\delta a_l' = 0$$

所以有 $a_l = \dfrac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$ 和 $a_l' = \dfrac{\omega_l'}{e^{\alpha' + \beta \varepsilon_l'} + 1}$

3．假设有两个孤立的玻色子（费米子）系统，粒子数分别为 N1 和 N2，能量分别为 E1 和 E2，体积分别为 V1 和 V2。假设两个系统中粒子的相互作用很弱，可以忽略不计。（玻色子或者费米子系统，选其一讨论。）

a、试推导它们的最概然分布。

b、如果让两个系统只进行热交换，试推导它们进行热交换达到热平衡后的最概然分布。

c、如果让两个系统既进行热交换，又进行粒子交换（但是粒子属于不同的相，即：两个系统中的粒子具有不同系列的能级和简并度），试推导它们达到热力学平衡后的最概然分布。

d、从上述推导中，是否可以看出拉氏乘子α和β的物理意义是什么。

e、在 c 中，如果两个系统的粒子属于同一个相，试讨论系统的最概然分布。

A.对于玻色子系统

$$\Omega_1=\prod_l\frac{(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1}-1)!}{a_l^{\ 1}!(\omega_l^{\ 1}-1)!}$$

假设$\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1}-1>>1,\omega_l^{\ 1}-1>>1,a_l^{\ 1}>>1$，采用 Stirling 近似可以得到

$$\ln\Omega_1=\sum_l(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1})\ln(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1})-a_l^{\ 1}\ln a_l^{\ 1}-\omega_l^{\ 1}\ln\omega_l^{\ 1}$$

其中$N_1=\sum_l a_l^{\ 1}$，$E_1=\sum_l\varepsilon_l^{\ 1}a_l^{\ 1}$

$\ln\Omega_1$取极大值时，对于任意$\delta a_l^{\ 1}$满足$\ln\Omega_1=0$，即

$$\delta\ln\Omega_1=\sum_l\left(\ln(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1})-\ln a_l^{\ 1}\right)\delta a_l^{\ 1}$$

$\delta N_1=\sum_l\delta a_l^{\ 1}=0$，$\delta E_1=\sum_l\varepsilon_l^{\ 1}\delta a_l^{\ 1}=0$ (体积不变，能级不变)

结合能量守恒和粒子数守恒可以得到条件极值问题

$$\delta\ln\Omega_1-\alpha^1\delta N_1-\beta^1\delta E_1$$
$$=\sum_l\left(\ln(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1})-\ln a_l^{\ 1}-\alpha^1-\beta^1\varepsilon_l^{\ 1}\right)\delta a_l^{\ 1}=0$$

所以有$a_l^{\ 1}=\dfrac{\omega_l^{\ 1}}{e^{\alpha^1+\beta^1\varepsilon_l^{\ 1}}-1}$和$a_l^{\ 2}=\dfrac{\omega_l^{\ 2}}{e^{\alpha^2+\beta^2\varepsilon_l^{\ 2}}-1}$

B.如果两系统之间只可以进行热交换，那么总能量守恒，两种粒子数分别守恒，则两者达到平衡后的最概然分布与第二题结果一致，即$a_l^{\ 1}=\dfrac{\omega_l^{\ 1}}{e^{\alpha^1+\beta\varepsilon_l^{\ 1}}-1}$和$a_l^{\ 2}=\dfrac{\omega_l^{\ 2}}{e^{\alpha^2+\beta\varepsilon_l^{\ 2}}-1}$。

C.如果两系统之间既可以进行能量交换，又可以进行粒子交换，但是粒子分别属于不同相，那么达到平衡后总能量，总粒子数守恒。不同相中粒子能级不一致，因此可以得到最概然分布满足

$\ln\Xi$取极大值时，对于$\delta a_l^{\ 1},\delta a_l^{\ 2}$满足$\delta\ln\Xi=0$，即

$$\delta\ln\Xi=\sum_l\left(\ln(\omega_l^{\ 1}+a_l^{\ 1})-\ln a_l^{\ 1}\right)\delta a_l^{\ 1}+\left(\ln(\omega_l^{\ 2}+a_l^{\ 2})-\ln a_l^{\ 2}\right)\delta a_l^{\ 2}$$

$\delta N=\delta N_1+\delta N_2=\sum_l\delta a_l^{\ 1}+\sum_l\delta a_l^{\ 2}=0$，$\delta E=\delta E_1+\delta E_2=\sum_l\varepsilon_l^{\ 1}\delta a_l^{\ 1}+\sum_l\varepsilon_l^{\ 2}\delta a_l^{\ 2}=0$

结合能量守恒和粒子数守恒可以得到条件极值问题

$$\delta \ln \Xi - \alpha \delta N - \beta \delta E$$
$$= \sum_l \left(\ln(\omega_l^1 + a_l^1) - \ln a_l^1 - \alpha - \beta\varepsilon_l^1\right)\delta a_l^1 + \left(\ln(\omega_l^2 + a_l^2) - \ln a_l^2 - \alpha - \beta\varepsilon_l^2\right)\delta a_l^2 = 0$$

所以有 $a_l^1 = \dfrac{\omega_l^1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l^1} - 1}$ 和 $a_l^2 = \dfrac{\omega_l^2}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l^2} - 1}$

D.根据 B 的结果可以看出，当两个子系统只可以进行能量交换时，应该具有相同的温度和 β，说明 β 是由温度决定的，可以认为是温度的函数。

根据 C 的结果可以看出，当两个子系统可以既可以进行能量交换又可以进行粒子交换时，应该具有相同的温度和化学势。同时计算显示其不仅具有相同的 β，而且有相同的 α，说明 α 是由温度和化学势共同决定的，可以认为 α 是温度和化学势的函数。

E.如果两者为相同的相，那么结果与 A 一致，但是其中的能级及能级简并度并不一样。最概然分布满足 $a_l = \dfrac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$

对于费米子系统除了分母是加号以外，结果全部一致。

A． $a_l^1 = \dfrac{\omega_l^1}{e^{\alpha^1+\beta^1\varepsilon_l^1} + 1}$ 和 $a_l^2 = \dfrac{\omega_l^2}{e^{\alpha^2+\beta^2\varepsilon_l^2} + 1}$

B． $a_l^1 = \dfrac{\omega_l^1}{e^{\alpha^1+\beta\varepsilon_l^1} + 1}$ 和 $a_l^2 = \dfrac{\omega_l^2}{e^{\alpha^2+\beta\varepsilon_l^2} + 1}$

C． $a_l^1 = \dfrac{\omega_l^1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l^1} + 1}$ 和 $a_l^2 = \dfrac{\omega_l^2}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l^2} + 1}$

E． $a_l = \dfrac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}$

4．考虑一个由 10^6 个三维自由粒子组成的系统。粒子的质量 m＝20000 m_e（m_e 是电子的质量），自旋等于零，粒子之间的相互作用可以忽略不计。粒子在边长 L＝1 m 的容器内运动。

a、试推导出粒子的能级表达式，并讨论能级的间隔大小。

b、在室温下，能否将粒子的能级和动量看成是准连续的？如果是，请给出粒子能级的简并度表达式。

c、假设系统的能量为 10^{-16} J，请问你能否求出系统的α和β值（给出具体的计算思路）。

A．根据题目条件可知粒子在 x，y，z 方向的动量可能测量值满足

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

粒子平动能与动量之间的关系满足

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),\ n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

因此不同能级之间的差为

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 (\Delta n_x^2 + \Delta n_y^2 + \Delta n_z^2 + 2n_x\Delta n_x + 2n_y\Delta n_y + 2n_z\Delta n_z) \neq 0$$
$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

显然 $|\Delta\varepsilon|_{\min}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(1+2\min\{|n_x|,|n_y|,|n_z|\})\approx 1.2\times10^{-34}(1+2\min\{|n_x|,|n_y|,|n_z|\})J$

B．室温下粒子的平均平动能为 $\frac{3}{2}kT\approx 6.17\times10^{-21}J>>|\Delta\varepsilon|_{\min}$

因此室温下粒子的能级和动量可以看成是准连续的。

粒子能级的简并度表示为 $\frac{\Delta\omega_l}{h^3}=\frac{L^3dp_xdp_ydp_z}{h^3}$

C．粒子满足玻耳兹曼统计规律，其分布表达式为

$$a_l=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h^3},\quad N=\sum_l a_l,\quad E=\sum_l\varepsilon_l a_l$$

且粒子满足准连续条件，求和可以使用积分代替，即

$$N=\sum_l a_l=\frac{V}{h^3}\iiint e^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dp_xdp_ydp_z=e^{-\alpha}V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{-\frac{3}{2}}$$

$$E=\sum_l\varepsilon_l a_l=\frac{V}{h^3}\iiint\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)e^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dp_xdp_ydp_z=\frac{3}{2\beta}N$$

$$\int_0^\infty e^{-\xi x^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{4\xi}}$$

因此可以求出系统的α和β值分别为-52.63，$1.5\times10^{22}\text{J}^{-1}$

5. 试根据公式 $p=-\sum_l\alpha_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}$ 证明，对于非相对论粒子，

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2),\ n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots,\ \text{有}\ p=\frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

上述结论对于玻耳兹曼分布，玻色分布和费米分布都成立。

粒子的能量满足关系 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2),\ n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots$，且 $V=L^3$

所以有 $\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}=-\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_l}{V}$，带入 $p=-\sum_l\alpha_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}$，得到

$$p=-\sum_l\alpha_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}=\sum_l\alpha_l\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_l}{V}=\frac{2}{3V}\sum_l\alpha_l\varepsilon_l=\frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

上述证明中并未涉及粒子需要满足什么统计规律，因此结论对于玻耳兹曼分布，玻色分布和费米分布都成立。