第二课内容回顾

- ▶ 经典粒子运动状态的描述方法。经典粒子的运动状态可以用坐标和共轭动量精确描述,是轨道运动,可以用µ-空间空间中的一条相轨道表示。
- ▶ 量子粒子运动状态的描述方法。量子粒子不是轨道运动, 不能用坐标和共轭动量精确描述,而用一组量子数描述。
- ➤ 系统微观状态的经典和量子描述。经典系统的微观状态可以用μ-空间中的N个点表示; 量子系统的微观状态由全同性和粒子服从的统计特性决定。对于定域系统,确定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; 对于非定域系统,确定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。
- > 等几率原理。
- ▶玻尔兹曼、玻色、费米系统的微观状态数目的计算。

第二课课内容回顾

一量子粒子微观状态数目的计算:在满足能量准连续条件时,描述r维自由粒子的一个运动状态需要µ空间中大小为hr的体积(物理上的一个点)。对于3维自由粒子,描述它的一个运动状态所需要的相格大小为h³。这是由测不准原理确定的: $(\Delta x \Delta p_x)$ $(\Delta y \Delta p_y)$ $(\Delta z \Delta p_z)$ ~ h³。

可能状态数目 =
$$\frac{W_{\mu-\text{空间}}}{\text{相格大小} (h^3)}$$
 = $\frac{V \iiint dp_x dp_y dp_z}{h^3}$

小测验

根据量子力学,处于长度为L的容器中的一维自由粒子的动量和能量都是分立的,可以用一个量子数n描述(见右式)。请问:

- 1、粒子的能级是否是简并的?如果是,能级的简并度是多少?
- 2、在粒子的运动空间L很大的时候,它的动量和能量可以看成是准连续的;这时可以利用半经典近似。如果不考虑粒子的自旋的影响,如何求得粒子在能量为ε 到ε+dε范围内的可能量子态数目?

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} \cdot n, (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

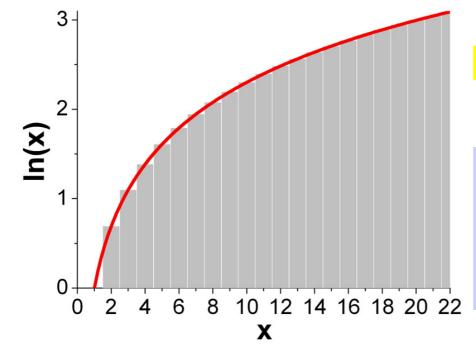
$$\varepsilon_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} \cdot n^2, (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

上一节讲述了对于一个已知的分布 $\{\alpha_1\}$,如何求得系统的微观状态数目。根据等几率原理,对于处于平衡态的孤立系统,每一个可能的微观态出现的几率相等。因此,微观状态数目最多的分布出现的概率最大。这种分布称为最概然分布。下面以玻尔兹曼分布为例,介绍最概然分布的导出。

首先,介绍一个近似等式(Stirling公式): ln(m!)≅m[ln(m)-1]。

当m很大时, lnm!=ln1+ln2+.....+ln(m) 可以看成是lnx在[1,m]内的积分。

$$\ln m! \approx \int_1^m \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_1^m \approx m(\ln m - 1)$$



 $\ln m! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln m$

当m远大于1时,矩形面积之和近似等于曲线1nx下的面积。所以,有:

$$\ln m! \approx \int_1^m \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_1^m \approx m (\ln m - 1)$$

更为精确的Stirling公式:

$$m! = m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m} \rightarrow$$

$$\ln m! = m (\ln m - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$$

当m足够大时,上式中第二项同第一项相比较,可以忽略。Stirling公式就可以用一级近似。即:

$$\ln m! = m (\ln m - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$$

$$\stackrel{m >> 1}{\approx} m (\ln m - 1)$$

玻尔兹曼系统的微观状态数目为:

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_{l} \alpha_{l}!} \bullet \prod_{l} \omega_{l}^{\alpha_{l}}$$

玻尔兹曼系统中粒子的最 概然分布是使系统对应于 该分布所具有的微观状态 数目最大。即: Ω取极大 值。

由于 $\ln\Omega$ 随着 Ω 的变化使单调的,因此可以等价地讨论 $\ln\Omega$ 为极大地分布。两边取对数,有:

$$\ln \Omega_{M.B.} = \ln N! - \sum_{l} \ln \alpha_{l}! + \sum_{l} \alpha_{l} \ln \omega_{l}$$

假设所有 α_1 都很大,可以利用Stirling公式,有:

$$\ln \Omega_{M.B.} = N(\ln N - 1) - \sum_{l} \alpha_{l} (\ln \alpha_{l} - 1) + \sum_{l} \alpha_{l} \ln \omega_{l}$$

$$= N \ln N - \sum_{l} \alpha_{l} \ln \alpha_{l} + \sum_{l} \alpha_{l} \ln \omega_{l} = N \ln N - \sum_{l} \alpha_{l} \ln(\alpha_{l} / \omega_{l})$$

$$\ln \Omega_{M.B.} = N \ln N - \sum_{l} \alpha_{l} \ln(\alpha_{l} / \omega_{l})$$

$$\delta \ln \Omega = -\sum_{l} \ln \left(\frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}} \right) \cdot \delta \alpha_{l} = 0$$

为求得使 $\ln\Omega$ 为极大地分布,令每个 α_1 有 $\delta\alpha_1$ 的变化, $\ln\Omega$ 将有 $\delta\ln\Omega$ 的变化。使 $\ln\Omega$ 为极大的分布 $\{\alpha_1\}$ 必然使 $\delta\ln\Omega=0$ 。

但这些 $\delta\alpha_1$ 不完全是独立的,它们因该满足下列条件:

$$\delta N = \sum_{l} \delta \alpha_{l} = 0$$

$$\delta E = \sum_{l} \varepsilon_{l} \delta \alpha_{l} = 0$$

因此, 变成了一个求条件 极值的问题。

利用Lagrange乘子法,引入两个乘子: α , β , 将它们分别乘上 两个限制条件,代入第一式中,则有:

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_{l} (\ln \frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}} + \alpha + \beta \varepsilon_{l}) \delta \alpha_{l} = 0$$

根据Lagrange乘子法,上式中求和系数应该为零。即:

α, β是两个 待定乘子。



粒子的最概然分布:

$$\alpha_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

这样,我们可以如下求出两个Lagrange待定乘子:

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_{l} (\ln \frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}} + \alpha + \beta \varepsilon_{l}) \delta \alpha_{l} = 0$$

根据Lagrange乘子法,上式中求和系数应该为零。即:

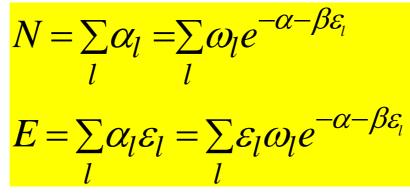
$$\ln\left(\frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_{l} = 0$$
 据此我们得到玻尔兹曼系统中 粒子的最概然分布:

α, β是两个 待定乘子。

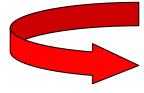
粒子的最概然分布:

$$\alpha_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

我们可以利用两个限制方程求出Lagrange乘子: α 和 β 。



1表示能级数目



$$N = \sum_{S} f_{S} = \sum_{S} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{S}}$$

$$E = \sum_{S} f_{S} \varepsilon_{S} = \sum_{S} \varepsilon_{S} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{S}}$$

s表示量子态数目

1. 上面导出了玻尔兹曼分布(定域系统的最可几分布),只是利用了系统的微观状态对数的一阶微分等于零(适当引入Lagrange 乘子后)的条件。但是该条件是否是极大值的条件呢?

为证明是微观状态数目的极大值,还必须验证其二阶微分小于零。为此,我们对81nΩ再次微分:

$$\delta \ln \Omega = -\sum_{l} \ln \left(\frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}}\right) \cdot \delta \alpha_{l} = 0$$

$$\downarrow$$

$$\delta^{2} \ln \Omega = -\delta \sum_{l} \ln \left(\frac{\alpha_{l}}{\omega_{l}}\right) \cdot \delta \alpha_{l} = -\sum_{l} \frac{(\delta \alpha_{l})^{2}}{\alpha_{l}}$$

由于 α_1 大于零,所以上式永远是负的,这样就证明了玻尔兹曼分布是使 $\ln\Omega$ 为极大的分布。

2. 从原则上讲,在给定N、E、V的条件下,凡是满足两个限制条件的分布都有可能实现。但是,对于宏观系统,与最概然分布(玻尔兹曼分布)相对应的Ω值非常陡,使其他分布的微观状态数目与之相比,几乎等于零。因此,可以认为在平衡态下粒子实质上处于玻尔兹曼分布,由此引起的误差是可以忽略的。

1、平衡态下的分 布不等同于玻尔茲 曼分布。 2、利用玻尔兹曼分布近似平衡态下的分布时, 带来的误差很小。

根据等几率原理, Ω 值是一种分布出现的可能性的度量。即: Ω 越大,出现可能性越大。

在平衡态下粒子实质上处于玻尔兹曼分布,由此引起的误差是可 以忽略的。为证明这一点,我们考虑一个稍微偏离玻尔兹曼分布 的分布的微观状态数目:

$$\ln(\Omega + \Delta\Omega) = \ln \Omega + \delta \ln \Omega + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega + \cdots$$
 如果假设对玻尔兹 导分布的偏离约为

$$\approx \ln \Omega - \frac{1}{2} \sum_{l} \frac{(\Delta \alpha_{l})^{2}}{\alpha_{l}}$$

曼分布的偏离约为 $\Delta\alpha_1/\alpha_1 \approx 10^{-5}$,则两 者的lnΩ相差为:

$$\ln \frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2} \sum_{l} \left(\frac{\Delta \alpha_{l}}{\alpha_{l}} \right)^{2} \cdot \alpha_{l}$$

$$\approx -\frac{1}{2} \times 10^{-10} \cdot N$$

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-10^{13}}$$

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-10^{13}}$$

上述结果说明,在平衡态下,如果一种分布偏离了玻尔兹曼分布,则该分布出现的几率,同玻尔兹曼分布出现的几率相比较,近似为零。

假设
$$N \approx 10^{23}$$
,则
$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-10^{13}}$$

换句话说,在平衡态下,可以利用玻尔兹曼分布 代替系统的真实分布。这种处理方法带来的误差 是微不足道的。

3. 在推导玻耳兹曼分布过程中,对于 α_l 应用了 $\ln(m!)$ $m[\ln(m)-1]$ 的近似。这要求所有 α_l 都远大于1。这个条件实际上并不满足,这是推导过程的一个严重缺点。但是分布在能级 ϵ_l 上的平均粒子数可由下式计算:

$$\overline{\alpha}_{l} = \frac{\sum_{\{\alpha_{l}\}} \alpha_{l} \Omega(\{\alpha_{l}\})}{\sum_{\{\alpha_{l}\}} \Omega(\{\alpha_{l}\})}$$

$$\{\alpha_l\}$$
满足 $N = \sum_l \alpha_l, E = \sum_l \varepsilon_l \alpha_l$

可以证明,上面的平均分布等于最概然分布。两者相等的实质就是前面所说,Ω的极大值非常陡,使最概然分布的状态数非常接近于全部可能的微观状态数。后面我们还将证明,用巨正则系综求得的平均分布等于最概然分布。

经典统计中的玻尔兹曼分布

在经典统计中,玻尔兹曼分布的表达式如下:

$$\alpha_l = \frac{\Delta \omega_l}{h_o^r} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

其中,两个拉氏乘子 α , β 满足两个限制条件:

$$\begin{split} N &= \sum_{l} \alpha_{l} = \sum_{l} \frac{\Delta \omega_{l}}{h_{o}^{r}} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}} \\ E &= \sum_{l} \alpha_{l} \varepsilon_{l} = \sum_{l} \frac{\Delta \omega_{l}}{h_{o}^{r}} \varepsilon_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}} \end{split}$$

B的物理意义是什么?

玻尔茲曼分布公式:

$$\alpha_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

知道了两个拉氏乘子 α 和 β ,所有问题都迎刃而解。

$$N = \sum_{l} \alpha_{l} = \sum_{l} \omega_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}}$$

$$E = \sum_{l} \alpha_{l} \varepsilon_{l} = \sum_{l} \omega_{l} \varepsilon_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}}$$



在玻尔兹曼分布公式中的

α , β 的物理意义是什么?

玻尔茲曼分布公式:

$$\alpha_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$N = \sum_{l} \alpha_{l} = \sum_{l} \omega_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}}$$
 $E = \sum_{l} \alpha_{l} \varepsilon_{l} = \sum_{l} \omega_{l} \varepsilon_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}}$

从这些式子中很难看出它们的物理意义,但可以推断出α是一个无量纲的物理量, β的量纲应该是【J-1】。

假设两个近独立粒子系统1和2, 粒子总数分别为N'和N", 能量为E'和E"。当两个系统处于各自的平衡态时, 其最可几分布分别为:

$$\alpha'_{l} = \omega'_{l} e^{-\alpha' - \beta' \varepsilon'_{l}}$$

$$\alpha''_{l} = \omega''_{l} e^{-\alpha'' - \beta'' \varepsilon''_{l}}$$

两个系统均服从 玻尔兹曼分布。

式中, α' 、 β' 和 α'' 、 β "分别是系统1和2的拉氏乘子。其它的则分别对应着系统的能级、简并度等。

在不改变两个系统外参量的前提下,让这两个系统通过热壁进行热交换,组成一个复合孤立系统。通常情况下,两个系统的状态要发生变化,直到复合系统达到新的热平衡为止。此时,两个系统具有相同的温度(T)。两个系统组成的复合系统满足如下三个条件:

$$E = \sum_{l} \widetilde{\alpha}_{l} \varepsilon_{l} + \sum_{l} \widetilde{\alpha}_{l} \varepsilon_{l}^{"}$$

$$N_{1} = \sum_{l} \widetilde{\alpha}_{l}^{"}$$

$$N_{2} = \sum_{l} \widetilde{\alpha}_{l}^{"}$$

需要注意的是:由于 两个孤立系统之间只 有能量交换,其外参 量没有发生变化。因 此,各自的能级并不 改变。

复合系统的微观状态数目可以描述为:

$$\Omega_{\widehat{\Xi}\widehat{\Xi}} = \Omega_{1} \cdot \Omega_{2}$$

$$= \left(N_{1}! \prod_{l} \frac{\omega_{l}^{(\widehat{\alpha}_{l}^{l})}}{\widetilde{\alpha}_{l}^{l}!}\right) \cdot \left(N_{2}! \prod_{l} \frac{\omega_{l}^{(\widehat{\alpha}_{l}^{l})}}{\widetilde{\alpha}_{l}^{"}!}\right)$$

由于系统1和2的能级、简并度以及个能级上的粒子数目是独立的,所以应该分别对两个子系统的各个能级上的粒子数目求微分。



为求出该复合系统的分布公式,需要根据前面的三个限制条件引入三个拉氏乘子, α' 、 α "和 β 。

$$\begin{cases} \frac{\partial \ln \Omega_{\text{ge}}}{\partial \tilde{\alpha}_{l}} = 0 \\ \frac{\partial \ln \Omega_{\text{ge}}}{\partial \tilde{\alpha}_{l}} = 0 \end{cases}$$

我们得到发生热交换后两个 系统的分布公式:

$$\begin{cases} \frac{\partial \ln \Omega_{\frac{1}{2} \oplus 1}}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} + \alpha^{-} \frac{\partial \left(N_{1} - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-}\right)}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} + \beta^{-} \frac{\partial \left(E - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-} \varepsilon_{l}^{-} - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-} \varepsilon_{l}^{-}\right)}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} = 0 \\ \frac{\partial \ln \Omega_{\frac{1}{2} \oplus 1}}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} + \alpha^{-} \frac{\partial \left(N_{2} - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-}\right)}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} + \beta^{-} \frac{\partial \left(E - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-} \varepsilon_{l}^{-} - \sum_{l} \tilde{\alpha}_{l}^{-} \varepsilon_{l}^{-}\right)}{\partial \tilde{\alpha}_{l}^{-}} = 0 \end{cases}$$

$$\widetilde{\alpha}_{l}' = \omega_{l}' e^{-\alpha' - \beta \varepsilon_{l}'}$$

$$\widetilde{\alpha}_{l}'' = \omega_{l}'' e^{-\alpha'' - \beta \varepsilon_{l}''}$$

发生热交换后两个系统的分布公式:

$$\widetilde{\alpha}_{l}' = \omega_{l}' e^{-\alpha' - \beta \varepsilon_{l}'}$$

$$\widetilde{\alpha}_{l}'' = \omega_{l}'' e^{-\alpha'' - \beta \varepsilon_{l}''}$$

热平衡后两个系统的 α '和 α "不同,但具有相同的 β 。我们知道,经过热交换后达到热平衡的两个孤立系统具有相同的温度。因此, β 应该是温度的函数。即: $\beta = \beta(T)$ 。

拉氏乘子α的物理意义

【假设1和2是同种粒子的不同相】。

如果使系统1和2即可以交换能量,又可以交换粒子数。则达到平衡时子系统1和2各自的能量和粒子数均不守恒,而新形成的复合系统的能量和粒子数守恒。但是两个子系统具有相同的化学势。此时,只能引入两个拉氏乘子α和β。得到分布如下:

$$\tilde{\alpha}_{l}' = \omega_{l}' e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}'}$$

$$\widetilde{\alpha}_{l}^{"}=\omega_{l}^{"}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_{l}}$$

两个子系统经过热交换和 粒子数交换后,形成的复 合系统达到热平衡,此时 两个子系统具有相同的 α 和 β 。至此,我们知道, α 应 当与温度和化学势有关: $\alpha = \alpha(\mu, T)$ 。

§3.1、玻尔兹曼分布

玻尔茲曼分布公式:

$$\alpha_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$\alpha = \alpha(\mu, T)$$
$$\beta = \beta(T)$$

§ 3.2、玻色和费米分布的导出

对于处在平衡态的孤立系统,具有确定的粒子数N、体积V和能量E。如果我们利用 ϵ_1 、 ω_1 、 α_1 分别表示粒子的能级、能级的简并度以及在处于能级上的粒子数,则下面两个限制条件对于任何一个分布 $\{\alpha_1\}$ 都是成立的。

$$\begin{cases} \sum_{l} \alpha_{l} = N \\ \sum_{l} \alpha_{l} \varepsilon_{l} = E \end{cases}$$

3.2、玻色分布的导出

对于任意分布 $\{\alpha_l\}$,玻色系统对应的微观状态数目可以利用下式计算:

$$\Omega_{BE} = \prod_{l} \frac{(\omega_l + \alpha_l - 1)!}{\omega_l!(\omega_l - 1)!}$$

玻色分布就是使得上式取极大值的分布,即最概然分布。由于 Ω 的单调性与 $\ln \Omega$ 一致,所以也就是使得 $\ln \Omega$ 取极大值的分布。

3.2、玻色分布的导出

首先,我们对
$$\Omega$$
 取对数,有:
$$\Omega_{BE} = \prod_{l} \frac{(\omega_{l} + \alpha_{l} - 1)!}{\omega_{l}!(\omega_{l} - 1)!}$$

$$\ln \Omega = \sum_{l} \left[\ln(\omega_l + \alpha_l - 1)! - \ln(\alpha_l)! - \ln(\omega_l - 1)! \right]$$

假设 $\omega_1 >> 1$, $\alpha_1 >> 1$, 利用Stirling公式:

$$\ln \Omega = \sum_{l} \left[(\omega_{l} + \alpha_{l}) \ln(\omega_{l} + \alpha_{l}) - \alpha_{l} \ln \alpha_{l} - \omega_{l} \ln \omega_{l} \right]$$

 $\delta \ln \Omega$ 的变化等于零时, $\ln \Omega$ 有极值,即:

$$\delta \ln \Omega = \sum_{l} [\ln(\omega_l + \alpha_l) - \ln \alpha_l] \cdot \delta \alpha_l = 0$$

3.2、玻色分布的导出

求极值时需要将下面两个限制条件考虑去:

$$\delta N - \sum_{l} \delta \alpha_{l} = 0$$
 $\delta \ln \Omega = \sum_{l} [\ln(\omega_{l} + \alpha_{l}) - \ln \alpha_{l}] \cdot \delta \alpha_{l} = 0$ $\delta E - \sum_{l} \varepsilon_{l} \delta \alpha_{l} = 0$ 利用拉氏乘子 α , β 乘以左式, 并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去,则有:

$$\sum_{l} \left[\ln(\ \omega_{l} + \alpha_{l}) - \ln \ \alpha_{l} - \alpha - \beta \varepsilon_{l} \right] \cdot \delta \alpha_{l} = 0$$

$$\Rightarrow \ln(\ \omega_{l} + \alpha_{l}) - \ln \ \alpha_{l} - \alpha - \beta \varepsilon_{l} = 0$$

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} - 1} \sum_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} - 1} = N$$

$$\sum_{l} \varepsilon_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} - 1} = E$$

这样,就获得了玻 色分布公式。其中 的拉氏乘子 α , β 也 可以求出。

3.2、费米分布的导出

对于任意分布 $\{\alpha_l\}$,费米系统对应的微观状态数目可以利用下式计算:

$$\Omega_{FD} = \prod_{l} \frac{\omega_{l}!}{\alpha_{l}!(\omega_{l} - \alpha_{l})!}$$

费米分布就是使得上式取极大值的分布,即最概然分布。由于 Ω 的单调性与 $\ln \Omega$ 一致,所以也就是使得 $\ln \Omega$ 取极大值的分布。

3.2、费米分布的导出

$$\Omega_{FD} = \prod_{l} \frac{\omega_{l}!}{\alpha_{l}!(\omega_{l} - \alpha_{l})!}$$

对Ω取对数,并利用Sirling公式,有:

$$\begin{split} & \ln \Omega = \sum_{l} \left[\ln \omega_{l}! - \ln \alpha_{l}! - \ln (\omega_{l} - \alpha_{l})! \right] \\ & \approx \sum \left[\omega_{l} \ln \omega_{l} - \alpha_{l} \ln \alpha_{l} - (\omega_{l} - \alpha_{l}) \ln (\omega_{l} - \alpha_{l}) \right] \end{split}$$

 $\delta \ln \Omega$ 的变化等于零时, $\ln \Omega$ 有极值,即:

$$\delta \ln \Omega = \sum_{l} \left[\ln(\omega_l - \alpha_l) - \ln \alpha_l \right] \cdot \delta \alpha_l = 0$$

3.2、费米分布的导出

考虑两个限制条件,利用拉氏乘子法,我们会得到:

$$\delta N = \sum_{l} \delta \alpha_{l} = 0; \quad \delta E = \sum_{l} \varepsilon_{l} \delta \alpha_{l} = 0$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_{l} \left[\ln(\omega_l - \alpha_l) - \ln \alpha_l \right] \cdot \delta \alpha_l = 0$$

$$\sum_{l} \left[\ln(\omega_{l} - \alpha_{l}) - \ln \alpha_{l} - \alpha - \beta \varepsilon_{l} \right] \cdot \delta \alpha_{l} = 0$$

$$\Rightarrow \ln(\omega_l - \alpha_l) - \ln \alpha_l - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

得到费米分布公式为:

$$\alpha_l = \frac{\alpha_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

$$\sum_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} + 1} = N$$

$$\sum_{l} \varepsilon_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} + 1} = E$$

3.2、玻色和费米分布公式

费米分布和玻色分布统一如下。其中"+"表示费米分布;"-"表示玻色分布:

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} \pm 1}$$

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \oplus 1}$$

在推导中,我们利用了一些假设: $\omega_1 >> 1$, $\alpha_1 >> 1$ 等条件,这些条件并不一定满足,这是一个重要缺陷。

后面我们利用系综原理给出上述分布的严格推导。

$$\sum_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} \pm 1} = N$$

$$\sum_{l} \varepsilon_{l} \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} \pm 1} = E$$

3.2、玻色和费米分布

玻色分布和费米分布分别是该类系统的热平衡态分布。

$$\delta \ln \Omega = \sum_{l} \left[\ln(\omega_l \pm \alpha_l) - \ln \alpha_l \right] \cdot \delta \alpha_l = 0$$

$$\delta^2 \ln \Omega = -\sum_{l} \left(\frac{\mp 1}{\omega_l \pm \alpha_l} + \frac{1}{\alpha_l} \right) \cdot (\delta \alpha_l)^2$$

假设 N ≈ 10²³,则

者的lnΩ相差为:

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-10^{13}}$$

假设对玻色或者费米分布的

偏离为 $(\Delta\alpha_1/\alpha_1)\approx 10^{-5}$,则两

这说明即使对最概然分布有 很微小的偏离,其状态数与 最概然分布相比,近似为 零。

$$\ln \frac{\Omega + \Delta \Omega}{\Omega} \approx \frac{1}{2} \delta^{2} \ln \Omega$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{l} \left(\frac{\mp 1}{\omega_{l} \pm \alpha_{l}} + \frac{1}{\alpha_{l}} \right) \cdot (\delta \alpha_{l})^{2}$$

$$\approx -\frac{1}{2} \sum_{l} \left(\frac{\delta \alpha_{l}}{\alpha_{l}} \right)^{2} \cdot \alpha_{l}$$

玻尔兹曼、玻色、费米分布的关系

玻色分布

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} - 1}$$

注意: 全同性带来的微观状态数目的差异

$$\Omega_{\mathrm{BE}} = \frac{\Omega_{\mathrm{MB}}}{\mathrm{N}\,!}$$

非兼并条件下

 e^{α} 1

 $lpha_{_{l}}\langle\langle\omega_{_{l}}$

玻尔茲曼分布

$$\alpha_{l} = \omega_{l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{l}}$$

$$= \frac{\omega_{l}}{\alpha + \beta \varepsilon_{l}}$$

费密分布

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} + 1}$$

注意: 全同性带来的微观状态数目的差异

$$\Omega_{\text{FD}} = \frac{\Omega_{\text{MB}}}{N!}$$

三种分布均是最概然分布,可以看作是系统达到热平衡时所处的分布。任何偏离该类分布出现的可能性均小到可以忽略不计。

第三课小结

系统的分布 $\{\alpha_1\}$:每一个能级上的粒子数

系统分布对应的微观状态数:由全同性以及统计特性决定



不可分辨粒

子: 玻色系统

$$\prod_{l} \frac{(\omega_{l} + \alpha_{l} - 1)!}{\alpha_{l}! \cdot (\omega_{l} - 1)!}$$

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l}} - 1}$$

定域系统,可分辨粒子:

玻尔兹曼系统:

$$\frac{N!}{\prod\limits_{l}\alpha_{l}!}\cdot\prod\limits_{l}\omega_{l}^{\alpha_{l}}$$

$$\alpha_{l} = \frac{\omega_{l}}{e^{\alpha + \beta \xi}}$$

非定域系统, 不可分辨粒

子: 费米系统

$$\prod_{l} \frac{\omega_{l}!}{\alpha_{l}! \cdot (\omega_{l} - \alpha_{l})!}$$

$$\alpha_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

经典粒子,可分辨, 玻尔兹曼分布;

$$\Rightarrow \omega_l = \Delta_{h_o}^r$$