

§1.3 微观运动状态的描述

限于

全同、近独立子系统

全同：原子、电子、光子...

近独立：相互作用弱，即 $\Delta E \ll \bar{E}$,

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

相互作用之外：相互作用可忽略 (相互作用仅为
宏观热平衡子)

(经典、可编号

$i \leftrightarrow j$ 互斥、不同

是)：

$i \leftrightarrow j$ 互斥、相同

图 6.5

每个粒子的状态

不可分辨：粒子数

微观状态：由每个量子态上的粒子数

↑ 玻色子：个数无限制

费米子 只能一个 (泡利不相容原理)

玻色子

各个粒子可分辨

玻色子

粒子不可分辨，两个粒子是否同时

费米子

处于完全相同的状态

微观

不对粒子进行编号，对单粒子状态进行编号 (3 部分)

§1.4. 等概率原理

1870年:

玻尔兹曼: 对于处于平衡状态的孤立系统, 系统所有可能的微观状态出现的概率是相等的

基本假定 $\rightarrow$ 和实验一致

证: 大量全同粒子组成, N, E, V

单粒子的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$

简并度 $w_1, w_2, \dots, w_i, \dots$

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$

一种宏观状态

可分辨 (即可数粒子) (定)

Maxwell-Boltzmann

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i w_i^{a_i}$$

隔断

$w_i - 1$ 个框

玻色子

$$\Omega_{B.E.} = \prod_i \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!}$$

w_i 个框

费米子

$$\Omega_{F.D.} = \prod_i \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!}$$

当 $\frac{a_l}{w_l} \ll 1$, (for all l)

$$\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(w_l + a_l - 1)!}{a_l! (w_l - 1)!} \approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

$$\Omega_{F.D} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l! (w_l - a_l)!} \approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

↓ 在极限下, 每个能级上的粒子数 $\rightarrow 0$. 但 B.E. 和 F.D. 和 M.B. 都有 $N!$ 的差别. 与可分辨粒子数的差别

经典力学中 (准经典近似)

体系的 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$

"能量" $\frac{\omega_l}{h}$

能量 ϵ_l

粒子数 a_l

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\omega_l}{h} \right)^{a_l}$$

3.5 节回顾

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$ $\sum a_i = N$

简并度 $w_1, w_2, \dots, w_i, \dots$ $\sum a_i \varepsilon_i = E$

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$

三种分布的微观状态数

$$\Omega_{M.B} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} w_i^{a_i}$$

$$\Omega_{B.E} = \prod_i \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!}$$

$$\Omega_{F.D} = \prod_i \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{a_i}{w_i} \ll 1, w_i \gg 1 \end{array} \right\}$$

$$\rightarrow \frac{w_i^{a_i}}{\prod_i a_i!}$$

经典极限

相空间符元 $\Delta w_1, \Delta w_2, \dots, \Delta w_i$

简并度 $\frac{\Delta w_i}{h^3}$

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \left(\frac{\Delta w_i}{h^3} \right)^{a_i}$$

§1.6 玻耳兹曼分布

$\{a_i\} \rightarrow \Omega$ 个微观状态 ~~与宏观分布~~

N, E 给定的所有 $\{a_i\}$ 分布中的 每一个微观状态 均 ---
 出现

最概然分布, $\Omega(\{a_i\})$ 最大的分布

对于玻耳兹曼系的最概然分布, 符合麦克斯韦-
 玻耳兹曼分布

数学准备 $m \gg 1$ 时 $\ln m! \approx m(\ln m - 1)$

$$\ln \Omega_{M.B} = N \ln N - \sum_i a_i \ln a_i + \sum_i a_i \ln \omega_i$$

$$a_i + \delta a_i \rightarrow \ln \Omega + \delta(\ln \Omega)$$

$$\delta(\ln \Omega) = - \sum_i \ln\left(\frac{a_i}{\omega_i}\right) \delta a_i = 0 \quad \leftarrow \text{约束条件}$$

$$\text{但 } \delta N = \sum_i \delta a_i = 0, \quad \delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta a_i = 0$$

↑ 粒子数和总能量保持不变。

数学准备 Lagrange 乘子法 (见左也)

$$\text{引} \alpha, \beta \quad \delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

α, β 待定, 但 δa_i 可视为任意!

$$= - \sum_i \left[\ln\left(\frac{a_i}{\omega_i}\right) + \alpha + \beta \varepsilon_i \right] \delta a_i = 0$$

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \neq 0$$

在 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 下求极值

$$\sum_i g_i \delta x_i = 0 \quad \delta x_n = -\sum_i \frac{g_i}{g_n} \delta x_i$$

$$\delta f = 0 \quad \sum_i f_i \delta x_i = 0$$

$$\sum_i f_i \delta x_i - \sum_i \frac{g_i}{g_n} f_n \delta x_i = 0$$

~~g_n~~ -

$$\sum_i \left(f_i - \frac{g_i}{g_n} f_n \right) \delta x_i = 0$$

$$\Rightarrow f_i = \frac{g_i}{g_n} f_n \quad i=1, \dots, n-1$$

~~f~~

$$\frac{f_i}{g_i} = \frac{f_n}{g_n} = \alpha$$

$$\Rightarrow f_i = \alpha g_i \quad f_i - \alpha g_i = 0 \quad \forall i$$

拉格朗日乘子 α 满足 $\delta f - \alpha \delta g = 0$, 所有 δx_i 都为零时, 使 α 为零, α 满足 $\delta g = 0$ 的条件

→ 多个约束条件下, 引入多个乘子

$$\Rightarrow \ln \frac{a_i}{w_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \Rightarrow a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\text{但 } \alpha, \beta \text{ 未知} \quad N = \sum_i w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$E = \sum_i w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \varepsilon_i$$

* 最概然分布下处在 a_i 上的粒子数

$$f_s = \frac{a_i}{w_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$N = \sum_i f_s, \quad E = \sum_i \varepsilon_i f_s$$

$$\delta^2 \Omega = -\delta \sum_i \ln \left(\frac{a_i}{w_i} \right) \delta a_i = -\sum_i \frac{(\delta a_i)^2}{a_i} < 0$$

故下恒

注: ① 此分布是出现概率最大的, 不但在原则上,

N, E, V 给定下, 给定 N, E 系中均可能实现, 只是实现概率小, 几个相值非常小. 某些分布的微观状态数可忽略.

相对来讲

② 实际分布 $a_i \gg 1$ 不成立, 但 LS 统计理论得到平均分配的结果与此一致.

③ 可自由粒子堆积

$$\text{④ 正则统计} \quad a_i = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \frac{\Delta w_i}{h^3}$$