

# 热力学平衡态假定的讨论

郑茂盛 罗恩泽 许庆岩

(西北电讯工程学院)

在统计物理中,通常把“热力学平衡是对应于微观态数目最多的一个宏观态”作为基本假定.我们认为,从统计力学与量子力学的协调性来看,热力学平衡态应是系统各种可能出现态的平均态,而最可几态只当粒子数很大时可作为它的近似.当粒子数不是很大时,这两种假定间的差别就比较明显.

## 一、最可几与平均概念之区别

在统计力学中,最常用的概念是最可几.它是这样定义的,如果某物理量  $q$  的分布函数是  $f(q)$ , 则其最可几值  $q_p$  就是对应于分布函数  $f(q)$  取最大值时的宗量值:

$$f'(q)|_{q=q_p} = 0. \quad (1)$$

在标准的二次量子化和场论中,如果系统的态为  $|\psi\rangle$ , 则某力学量  $q$  (包括粒子数算符) 的平均值或期望值为

$$\bar{q} = \langle \psi | q | \psi \rangle. \quad (2)$$

统计力学中也有这样的取平均办法,但在求粒子数分布时,一般不用此式,也就是说,把粒子数不当作力学量.

物理量的最可几值与其平均值是两个完全不同的概念,并且一般具有不同数值.

## 二、统计力学与量子力学的有关假定

一般的统计力学在对处于平衡态的系统作了所有微观态出现的几率相等的假定之后,又作了第二条假设,即热力学平衡态是对应于微观态数目最多的一个宏观态,亦就是所谓的最可几假定.在有了这两条基本假定以后,再利

用孤立近独立系统中,粒子数和总能量守恒的条件:

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i \epsilon_i = E \quad (3)$$

和粒子内禀统计特性,推出了三个分布函数:

Maxwell-Boltzmann 分布:

$$n_i = N \cdot \frac{g_i \cdot e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\epsilon_i/kT}}, \quad (4)$$

Fermi-Dirac 分布:

$$n_i = \frac{g_i}{1 + e^{(\epsilon_i - \epsilon_m)/kT}}, \quad (5)$$

Bose-Einstein 分布:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \epsilon_i/kT} - 1}. \quad (6)$$

然而,在推导上述三式时,均使用了 Stirling 公式:

$$N \gg 1 \text{ 时, } \ln N! \approx N \ln N - N, \quad (7)$$

$$n_i \gg 1 \text{ 时, } \ln n_i! \approx n_i \ln n_i - n_i,$$

$$(g_i - n_i) \gg 1 \text{ 时,}$$

$$\ln(g_i - n_i)! \approx (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - (g_i - n_i).$$

并且,在一般的统计力学中,只简单地提及公式的使用条件,而不去深究所讨论的问题是否符合上述条件,就直接使用.然而,我们知道,简并度  $g_i$  和粒子数  $n_i$  以及  $g_i - n_i$  不见得总是满足所需条件,尤其是在作 Fermi-Dirac 统计时,就更为明显.

量子力学的基本假定之一是,任一力学量  $q$ , 在态  $|\psi\rangle$  中的宏观观察值,就是  $q$  在该态中的平均值[见(2)式]. 且  $q$  可以是粒子数算符.

足见,一般统计力学和量子力学对粒子分布问题的处理使用了两种不同的方法.并且把

历史上曾经出现过的 Darwin-Fowler 平均值方法也认为是与最可几假定等效的, 从而因其数学上的复杂而不作介绍。但是, 从我们下面的讨论中就可以看到这两种方法的差异。

### 三、Darwin-Fowler<sup>[1]</sup> 平均值法

Darwin 和 Fowler 没有使用 Maxwell-Boltzmann 的最可几分布假设, 因而不必作变分(或求导), 也就用不着技术上的 Stirling 近似。不仅如此。他们的平均值方法还能很好地与量子力学协调起来。

该方法是, 对于由  $N$  个粒子组成的孤立近独立系统, 如果能级、简并度及粒子分布为:

$$\begin{aligned} \text{能级: } & \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i, \dots, \\ \text{简并度: } & g_1, g_2, g_3, \dots, g_i, \dots, \\ \text{粒子数: } & n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

这时分布几率为

$$W(\{n_i\}), \quad (9)$$

其中  $W$  表式与一般统计书中相同, 则平均值

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_j \cdot W(\{n_j\})}{\sum_{\{n_j\}} W(\{n_j\})}. \quad (10)$$

在满足条件(3)后, 就得到宏观的平衡态分布。然后, 经过数学上对马鞍点的处理, 求出分布函数。尽管这种处理也是一种近似, 但从后面的讨论可以看到, 这种近似的程度是相当高的, 对粒子数很小情况也基本适用, 这也说明了平均值法对描述热力学平衡态来说更为合理。然而有趣的是, 用此假定及近似后, 得到了与使用最可几假设和 Stirling 公式后完全相同的三个表达(4), (5)和(6)式。这正是我们的兴趣所在。

### 四、讨 论

为了更充分的说明最可几假设与平均值假设的差异, 以及使用 Stirling 公式所带来的后果, 下面讨论几个简单的问题。由于 Stirling 公式在使用时, 只在粒子数较小时出现困难, 所以

我们只就  $N$  较小情况加以讨论。

#### 1. $\ln N!$ 和 $N \ln N - N$ 随 $N$ 变化关系

从图上可以看出, 当  $N \rightarrow \infty$  时,  $\ln N!$  和  $N \ln N - N$  趋于一致, 但在  $N$  较小时, 差别比较明显。此时, 为使  $\ln N! \approx N' \ln N' - N'$ , 则  $N' \approx N + 1$ 。

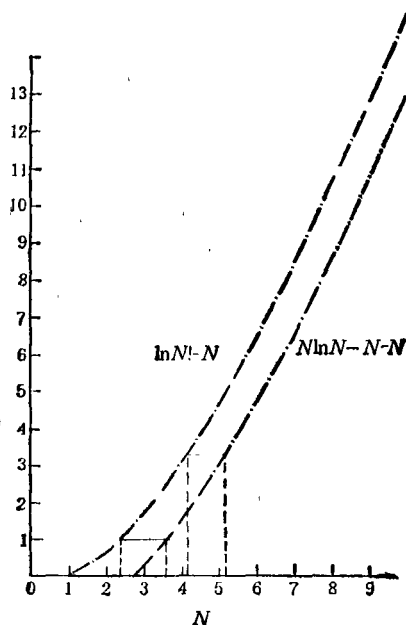


图1  $\ln N! - N$  和  $N \ln N - N$  曲线

#### 2. 三个全同谐振子

考虑三个全同谐振子组成的系统, 其频率为  $\nu$ , 基态能  $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$ , 第一激发态能  $\epsilon_1 = \frac{1}{2} h\nu + h\nu$ , 第二激发态能  $\epsilon_2 = \frac{1}{2} h\nu + 2h\nu$ , 第三激发态能  $\epsilon_3 = \frac{1}{2} h\nu + 3h\nu, \dots$ . 给系统供以总能量  $\frac{3h\nu}{2} + 3h\nu$ , 求系统分布。

根据排列组合规则, 系统总共有三个宏观态、十个微观态, 对应关系如图 2 所示。

在图 2(a) 中,  $n_1 = 3$ , 其它为零, 它对应一个微观态; 图 2(b) 中,  $n_0 = 2, n_3 = 1$ , 其它为零, 含三个微观态; 图 2(c) 中,  $n_0 = n_1 = n_2 = 1$ , 其它为零, 含六个微观态。(a), (b) 和 (c) 各为一宏观态。

系统共有十个微观态, 其中宏观态 c 所含的微观态数目最多, 依最可几假设, 系统的热力

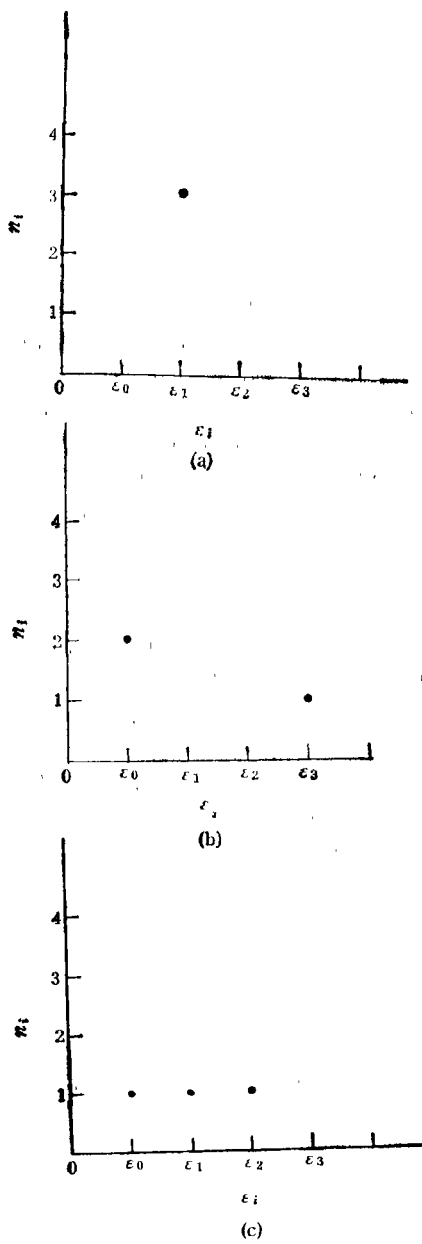


图2 各种可能宏观态的粒子分布

学平衡态便是宏观态 c, 其能级  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$  上各有一个振子, 而其它能级则空着. 总粒子数和总能量关系都得以满足, 但

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha + \epsilon_i/kT} - 1}$$

式遭到严重破坏.

按平均法, 得到的分布是:  $\bar{n}_0 = 1.2, \bar{n}_1 = 0.9, \bar{n}_2 = 0.6, \bar{n}_3 = 0.3$ , 其它为零, 总粒子数

物理

和总能量关系得以满足,  $\bar{n}_i$  随  $\epsilon_i$  变化的总趋势与

$$\frac{1}{e^{\alpha + \epsilon_i/kT} - 1}$$

一致, 但数值不完全一致. 它由鞍点法引起.

作两种假设下所得结果的偏差, 和  $\sum_i |\bar{n}_i - n_i| = 0.2 + 0.1 + 0.4 + 0.3 = 1$ ,  $\ln N! \approx N' \ln N' - N'$  时  $N' - N = 1$  相符, 可见使用 Stirling 公式后, 能使最可几假设与平均值方法之间的差别得到补偿.  $N$  越小, 补偿的成分就越大. 当  $N$  很大时, 两条假设就趋于一致, 这时 Stirling 公式可用. 于是就推出相同结果.  $N$  较小时, Stirling 公式不能用, 因而得不到相同结果.

前已叙及, 平均值法所得结果  $\bar{n}_i$  随  $\epsilon_i$  变化趋势与  $\frac{1}{e^{\alpha + \epsilon_i/kT} - 1}$  一致, 但不能完全相符. 这是由于使用鞍点法时, 也作了一定的近似, 但这种近似所引起的差别即使在粒子数很小时也比使用 Stirling 近似要小得多.

由总粒子数  $\sum_i n_i = 3$ , 可解出  $e^\alpha$ , 从而求出各  $n_i = \frac{1}{e^{\alpha + \epsilon_i/kT} - 1}$ . 如果  $n_0$  接近于 1, 则  $n_1, n_2, n_3$  都将小于 1, 于是偏差绝对值之和  $\sum |\bar{n}_i - n_i| \ll 1$ . 可见, 使用鞍点法所作近似即使在  $N$  很小时也不致引起较大误差.

从以上的讨论可以看出, 平均值假设具有更为普遍的和基本的意义, 作为描述热力学平衡态的基本假设更为合理. 而最可几假设, 只有在借助于 Stirling 公式以后, 才能得到与前者一致的表式. Stirling 公式在这里起着一种补偿的作用,  $N$  越小, 补偿的就越多. 只有在  $N$  很大时, 最可几假定才能作为平均值假定的近似.

### 参 考 文 献

- [1] 吴大猷, 理论物理, 第五册: 热力学、气体运动论及统计力学, 科学出版社, (1983), 359.