

用平均值法与最概然法 推导粒子数分布不相等的一个实例^①

王雅婷, 李鹤龄

宁夏大学 物理与电子电气工程学院, 银川 750021

摘要: 在统计物理中, 通常认为平均值等于最概然值, 对近独立子系(如: 非定域玻耳兹曼粒子系统、玻色子系统、费米子系统)粒子数分布的推导可佐证此结论. 然而, 研究发现: 用平均值法与最概然法推导的定域玻耳兹曼粒子数分布的结果不同, 两者相差 N 倍, 而 N 为系统的粒子数, 且通常 N 是很大的量.

关键词: 定域子与非定域子; 玻耳兹曼分布; 巨正则分布

中图分类号: G642.0; O414

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)01-0140-04

格点气体、固体中的原子振动等可看成是由定域玻耳兹曼(Boltzmann)粒子构成的热力学系统, 由原子、分子构成的经典理想气体(对于单原子分子也称非简并理想气体)可看成是由非定域玻耳兹曼粒子构成的热力学系统^[1-2]. 这两类近独立子系统的粒子数分布、热力学函数等的相同与差异在文献[1-2]中已明确论述, 并分别由用平均值方法^[1-6]与最概然法^[1-3,5-6]推导了两种玻氏分布. 在已有文献中两种方法推导出的结果都是相同的, 因而其共同的观点是: 平均值等于最概然值. 但是, 在用最概然法推导定域玻耳兹曼分布时, 因对粒子数 N 的处理不同, 导出的结果不同; 用最概然法推出的定域与非定域玻耳兹曼粒子数分布的结果相同, 而用平均值方法推出的定域与非定域玻耳兹曼粒子数分布结果不同; 对定域玻耳兹曼系统, 由最概然法与平均值法得到的粒子数分布的结果不同, 而对其他系统(如: 非定域玻耳兹曼系统、玻色子系统或费米子系统)这两种方法推出的结果又是相同的. 本研究回顾了两种方法对定域玻氏分布的推导, 展示这一不同, 通过此例说明: 平均值并不总是等于最概然值.

1 定域玻耳兹曼分布的导出

设粒子的能级为 ϵ_l , 其中 $l = 1, 2, 3, \dots$. 能级简并度为 g_l . 处于能级 ϵ_l 的粒子数为 N_l . 则粒子在各能级的一种分布用数集 $\{N_l\}$ 来描述, 称为粒子数分布. 近独立子系统, 粒子分布应满足下列条件.

系统的粒子数:

$$N_s = \sum_l N_l \quad (1)$$

系统的能量:

$$E_s = \sum_l \epsilon_l N_l \quad (2)$$

对于定域玻耳兹曼粒子, 一种分布包含的微观状态数为^[1-6]

$$W_D(\{N_l\}) = N_s! \prod_l g_l^{N_l} / N_l! \quad (3)$$

对于非定域玻耳兹曼粒子, 一种分布包含的微观状态数为^[1-6]

① 收稿日期: 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(61167002); 宁夏高教项目(NGY2017054, 2015025, 2017048).

作者简介: 王雅婷(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事统计物理理论的研究.

通信作者: 李鹤龄, 教授, 硕士研究生导师.

$$W_M(\{N_l\}) = \prod_l g_l^{N_l} / N_l! = W_D(\{N_l\}) / N_s! \quad (4)$$

1.1 平均值法推导定域玻氏分布

统计物理的基本思想是宏观量是相应微观量统计平均值. 粒子数分布也通常由求统计平均的方法求出.

用巨正则分布($N-E$ 分布)推导. 系统处于粒子数为 N_s , 能量为 E_s , 外参量为 x 的一个微观态的概率为:

$$P_s(N_s, E_s) = e^{-\alpha N_s - \beta E_s} / Z(\alpha, \beta, x) \quad (5)$$

则第 l 能级的平均粒子数为

$$\bar{N}_l = \sum_s N_l P_s(N_s, E_s) = \sum_{\{N_l\}} N_l W_D(\{N_l\}) P_s(N_s, E_s) \quad (6)$$

其中: $\sum_s$ 是对系统一切可及的微观态求和, $\sum_{\{N_l\}}$ 是对系统所有可能的分布求和. 将(3)式和(5)式代入(6)式, 则

$$\begin{aligned} \bar{N}_l &= \sum_{\{N_l\}} N_l N_s! \prod_m \frac{g_m^{N_m} e^{-\alpha N_s - \beta E_s}}{N_m! Z(\alpha, \beta, x)} = \\ &= \frac{1}{Z(\alpha, \beta, x)} \sum_{\{N_l\}} N_l N_s! e^{-\sum_{n=1}^{N_s} (\alpha + \beta \epsilon_n) N_n} \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \dots \frac{g_{l-1}^{N_{l-1}}}{N_{l-1}!} \frac{g_l^{N_l}}{N_l!} \frac{g_{l+1}^{N_{l+1}}}{N_{l+1}!} \dots = \\ &= \frac{g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}{Z(\alpha, \beta, x)} \sum_{\{N_l\}} N_s (N_s - 1)! e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)(N_l - 1)} e^{-\sum_{n \neq l} (\alpha + \beta \epsilon_n) N_n} \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \dots \frac{g_l^{(N_l - 1)}}{(N_l - 1)!} \frac{g_{l+1}^{N_{l+1}}}{N_{l+1}!} \dots \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式中 $Z(\alpha, \beta, x)$ 为巨正则配分函数, 其为

$$Z(\alpha, \beta, x) = \sum_s e^{-\alpha N_s - \beta E_s} = \sum_{\{N_l\}} W_D(\{N_l\}) e^{-\alpha N_s - \beta E_s} \quad (8)$$

引入变换:

$$N'_l = N_l - 1 \quad m = l \quad (9)$$

$$N'_m = N_m \quad m \neq l \quad (10)$$

分布应满足:

$$\sum_m N'_m = N'_s = N_s - 1 \quad (11)$$

$$\sum_m N'_m \epsilon_m = E'_s = E_s - \epsilon_l \quad (12)$$

将(8)–(12)式代入(7)式, 可得

$$\begin{aligned} \bar{N}_l &= \frac{g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}{Z(\alpha, \beta, x)} \sum_{\{N_l\}} N_s N'_s! e^{-\sum_{n=1}^{N'_s} (\alpha + \beta \epsilon_n) N'_n} \prod_m \frac{g_m^{N'_m}}{N'_m!} = \\ &= \frac{g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}{Z(\alpha, \beta, x)} \sum_{\{N'_l\}} (N'_s + 1) W_D\{N'_l\} e^{-\alpha N'_s - \beta E'_s} = \\ &= g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \sum_{\{N'_l\}} (N'_s + 1) W_D\{N'_l\} P_s(N'_s, E'_s) = \\ &= (\bar{N} + 1) g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \approx \bar{N} g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \end{aligned}$$

式中 $\bar{N}$ 为巨正则系综的平均粒子数. 即由平均值法到的定域玻耳兹曼分布为

$$\bar{N}_l = \bar{N} g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \quad (13)$$

(13) 式的结果是与文献[2–3]的结果相同的. (13) 式也可由微正则系综求平均得到^[2], 但使用巨正则系综最简单, 有兴趣的读者可参阅文献[2].

由平均值法到的非定域玻耳兹曼分布为^[1–6]:

$$\bar{N}_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \quad (14)$$

1.2 最概然法推导定域玻氏分布

统计物理研究对象是由大量微观粒子构成的系统, 通常满足热力学极限, 人们通常认为平衡态对应粒子数的最概然分布, 所以常用最概然法求粒子数分布.

求 $W_D\{N_l\}$ 的最概然分布, 即在(1)式和(2)式条件约束下使 W_D 为极大值的分布, 这是一个求条件极

值问题. 一般用拉格朗日(Lagrange) 乘子法. 由于 $\ln W_D$ 随 W_D 的变化是单调的, 为了方便, 计算中使用 $\ln W_D$. 引入拉氏乘子 α, β . 构成修正函数(即拉格朗日函数):

$$F = \ln W_D - \alpha(\sum_i N_i - N_s) - \beta(\sum_i \epsilon_i N_i - E_s) \quad (15)$$

孤立系统 $N_s = N = \text{常量}$, $E_s = E = \text{常量}$. 然后令 $\delta F = 0$,

即:

$$\delta F = \delta \ln W_D - \alpha \delta(\sum_i N_i - N) - \beta \delta(\sum_i \epsilon_i N_i - E) = 0 \quad (16)$$

通常假设 $N_i \gg 1$, 使用斯特令近似公式 $\ln N_i! = N_i \ln N_i - N_i$. 利用(3) 式, 对(15) 式变分得

$$\begin{aligned} \delta F &= \delta[\ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!)] - \alpha \sum_i \delta N_i - \beta \sum_i \epsilon_i \delta N_i = \\ &0 + \sum_i (\ln g_i \delta N_i - \delta N_i \ln N_i - \delta N_i + \delta N_i) - \alpha \sum_i \delta N_i - \beta \sum_i \epsilon_i \delta N_i = \\ &\sum_i (\ln g_i - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i) \delta N_i = \\ &-\sum_i (\ln(N_i/g_i) + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta N_i \end{aligned} \quad (17)$$

在(17) 式的推导中, 因为 N 是常数, 所以对 N 及 $\ln N$ 的变分都为零. 若使 $\delta F = 0$, 则有

$$\ln(N_i/g_i) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

即

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \quad (18)$$

(18) 式就是定域玻耳兹曼粒子系统的最概然粒子数分布. (17) 式中 α, β 与(13, 14) 式的意义相同.

注意到非定域玻耳兹曼粒子一种分布的微观状态数(4) 式与(3) 式仅差一个常数因子 $N!$, 其变分为零, 故非定域玻耳兹曼粒子的最概然分布也是(18) 式.

显然, (13) 式与(18) 式不一样, 即定域玻耳兹曼粒子的平均分布与最概然粒子数分布不一样, 差因子 N . 而其他分布(如: 非定域玻耳兹曼粒子系统、玻色子系统、费米子系统) 两种方法得到的粒子数分布都相同^[1-3, 5-6].

2 讨论与结论

2.1 讨 论

2.1.1 最概然方法两种玻耳兹曼分布相同及平均值方法不等的原因分析

在满足(1) 式的同一种粒子数分布的情况下, (4) 式显示两种玻耳兹曼分布的微观状态数相差 $N_s!$ 倍, 当取孤立系统时, $N_s = N = \text{常量}$. 可以把一种分布对应的微观状态数 $W(W_D$ 或 $W_M)$ 看成是 N_i 的函数. 在 $N_i - W$ 曲线图中, 设当 $N_i = N_{ip}$ 时, W 取得最大值. 由于 W_D 与 W_M 仅差一个常数因子 $N!$, 乘或除此因子, 只会改变曲线斜率的大小, 改变不了斜率的正负号, 也即, 使 W_D 或 W_M 取最大值的位置 N_{ip} 不会变, 两种玻耳兹曼的最概然分布都是 N_{ip} . 这是两种玻耳兹曼的最概然分布相同的原因.

定域与非定域玻耳兹曼粒子系统本质是两种不同的系统. 只是同一种分布两者的微观状态数有关系: $W_D = W_M N!$. $N_i - W$ 曲线上的每一个 N_i 对应的纵坐标或 W_D 比 W_M 的值都增大 $N!$ 倍, 必然定域玻耳兹曼的平均分布要大于非定域玻耳兹曼的平均分布, 结果就是(13) 式与(14) 式的差异. 这是两种玻耳兹曼的平均分布不相同的原因.

一般来讲: 平均值与最概然值未必相等. 而非定域玻耳兹曼粒子系统、玻色子系统和费米子系统的平均分布等于最概然分布, 是因为最概然值附近的微小区域内占有了所有微观状态数的绝大部分, 也即峰值区域极窄, 但定域玻耳兹曼粒子系统的微观状态数是在非定域玻耳兹曼粒子系统的微观状态数的基础上乘了非常大的常数 $N!$, 足以明显改变峰值区域的宽度, 使得原来对平均影响不大的、较远离峰值的区域也对平均值产生了影响, 因而表现出了平均值不等于最概然值.

2.1.2 现有文献中没注意到两种玻耳兹曼分布不同的原因分析

1) 一些教材没有细分两种玻耳兹曼粒子^[3, 5-6], 把两种玻耳兹曼粒子都当做一种(通常是非定域玻耳兹曼粒子) 粒子处理了.

2) 惯性使然. 认为平均分布必然等于最概然分布已成为习惯, 诱导人们去得出相同的结果. 如: 文献

[1] 沿用了文献[7] 平均值方法中的小错处, 得出两种方法相同的结果.

3) 沿用传统表述方法造成的. 如: 较早的教材^[3] 由最概然方法求条件极值时用了: $\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$. 而后续教材^[1,5-6] 和文献[2] 都是沿用的此式, 而不是本文的(16) 式, 加之“惯性使然”, 认为平均分布等于最概然分布, 文献[2] 就由最概然方法把常数项 N 当成了变量, 得出(13) 式, 而不是(18) 式. 使用 $\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$ 有两点不当之处. 首先, 最概然方法是在式(1)、(2) 的约束下求拉格朗日条件极值, 这样的表示方式不符合数学规范, 因为它既不是拉格朗日函数, 也不是拉格朗日函数的变分. 其二, 通常用最概然方法时, 取的是孤立系统. 孤立系统 N 、 E 是不变量的, 因而 N 、 E 既不是自变量(自变量是 N_i), 也不是函数. δN 、 δE 不仅表示不当, 在具体计算极值时它们被取为零, 而且这样的表达方式易引起学生的迷惑, 甚至教师的误用.

2.2 结 论

本研究发现定域子玻耳兹曼分布平均值方法与最概然方法推导出结果不同. 这是近独立子系统粒子数分布中唯一两种方法导出结果不同的例子.

平均值方法的结果为:

$$\bar{N}_i = \bar{N} g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

最概然方法的结果为

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

平均值方法得到的结果 $\bar{N}_i = \bar{N} g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$ 更能准确地反映定域玻耳兹曼粒子系统的特征; 最概然方法对定域玻耳兹曼粒子系统不合适; 在统计物理中, 平均值并不总是等于最概然值.

参考文献:

- [1] 陈光旨. 热力学统计物理基础 [M](下册). 桂林: 广西师范大学出版社, 1989, 63—67.
- [2] 张 奎. 定域与非定域的玻耳兹曼分布 [J]. 大学物理, 1996, 15(10): 7—11.
- [3] 王竹溪. 统计物理学导论 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1961: 39—42, 283—284.
- [4] Francis W Sears. Modification of the Becker Technique for Obtaining Distribution Functions in Statistical Mechanics [J]. Am J Phys, 1974, 42: 902—904.
- [5] 熊吟涛. 统计物理学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1982: 86—95.
- [6] 梁希侠, 班士良. 统计热力学 [M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2016: 60—61, 167.
- [7] BURNS M L, BROWN R A. Becker Averaging Technique for Obtaining Distribution Functions in Statistical Mechanics [J]. Am J Phys, 1971, 39: 802—805.

An Example Illustrating That Particle Number Distribution Deriving from the Mean Method Is Different from That Deriving from the Most Probable Method

WANG Ya-ting, LI He-ling

School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

Abstract: In statistical physics, the mean value is generally believed to be equal to the most probable value. For near-independent subsystems (e. g. non-localized Boltzmann particle system, Bose subsystem, Fermi subsystem), the derivation of the particle number distribution can support this conclusion. However, we find that the result of the localized Boltzmann particle number deriving from the mean method is different from that deriving from the most probable method. The difference between them is N times. N is the number of particles of the system and is usually a large quantity.

Key words: localized particle and non-localized particle; Boltzmann distribution; grand canonical distribution

责任编辑 潘春燕