

# *Part I:* *Statistical Mechanics*

Xin Lu

## Lecture 1

<https://pcoss.xmu.edu.cn/xlv/courses/apc/index.html>

课程QQ群号  
593787035

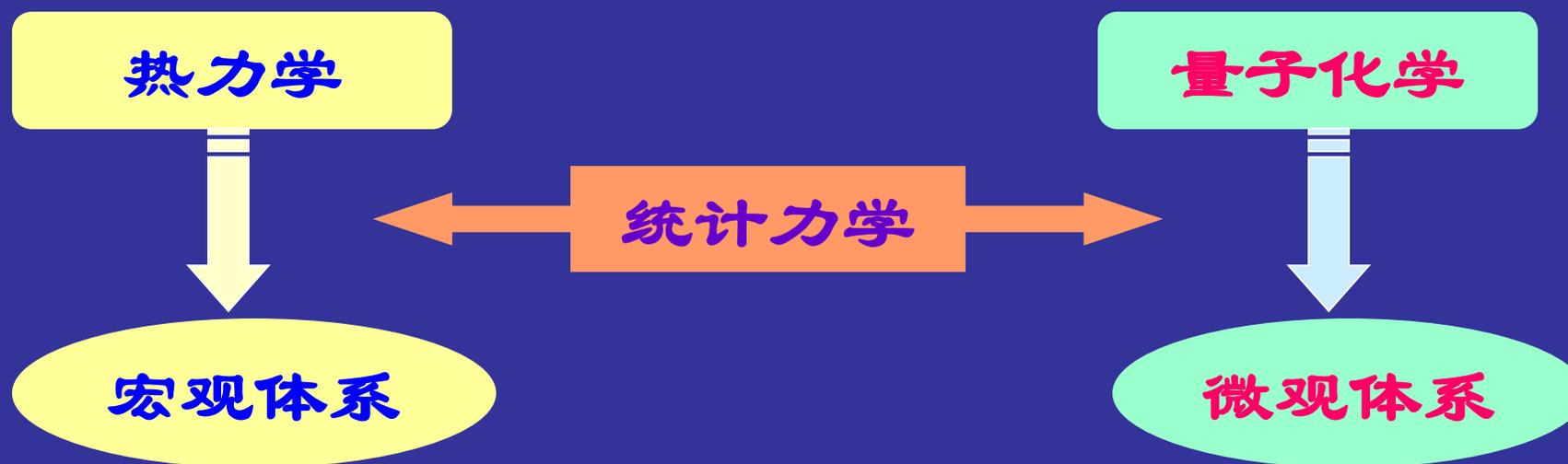


State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

# 第一章 统计力学基本知识

- 近代化学的三种理论工具及其功能



统计力学建立了体系宏观性质与其微观力学行为之间的联系！！



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

- 统计力学与热力学的研究对象均为以大量粒子（原子、分子或离子及其他微观结构单元）集合的宏观体系。
- 二者在理论方法上存在根本性差别：

◆ 热力学的研究是唯象的处理方法。

◆ 仅注重体系各宏观性质之间的联系。如理想气体状态方程：

$$PV=nRT$$

◆ 统计力学从微观角度考察大量粒子集合运动的统计规律性

◆ 确认体系的宏观物理量乃系体系的大量粒子之某一微观力学行为的统计平均值。如气体压强与分子运动速度间的关系： $P = \rho m v^2 / 3$   
(由分子碰撞器壁前后动量变化推导)  $\rho$ 、 $m$ 、 $v^2$ 分别为分子的数密度、质量和速度方均值。



# 统计力学的理论领域

- **平衡态理论 (统计热力学)**: 其内容仅涉及体系平衡性质, 与热力学研究相当。
- **非平衡态理论**: 主要研究化学反应的分子动态和微观机制。
- **涨落现象**: 体系的状态性质总是围绕着各自的统计平均值起伏波动的现象谓之“**涨落**”, 如布朗运动。涨落的产生是随机的, 体系粒子数越少, 涨落的程度越显著。

统计力学从个别粒子所遵循的运动规律出发, 根据事件发生的**可几率**而导出体系的统计行为, 进而诠释体系的各种宏观性质乃至各种物理化学过程。



# 局限性

- 不能断言个别事件（如单个分子运动）的确切行为，仅笼统预测个别事件发生的可能性及最可几事件出现的几率。
- 对非理想体系，粒子间相互作用的复杂性，体系模型的构思通常会遇到诸多处理手段（包括物理或数学）的困难。简化或粗放处理可能导致处理结果脱离实际。



# 1 有关概率

## 1.1 统计概率：

- 自然现象大体分为两大类：

**必然性现象** （如水在标准压力和 $0^{\circ}\text{C}$ 下结成冰）

**偶然性现象** （如掷硬币出现正面或反面）

- 偶然性事件：其发生存在一定的统计规律，“**偶然之中包含必然**”。
- **概率(几率)**：表示**偶然性事件**出现的可能性大小的一个基本量度



- **复合事件**：数学上，把每一个可能出现多种不同结果的随机性事件称为**复合事件**。

如： 掷一颗骰子

复合事件中的每一种偶然情况叫**偶然事件**。

- **基本事件**：复合事件中不可再细分的偶然事件。如掷一颗骰子，每一种点数的出现就是基本事件。



- 欲观测、评价某随机事件出现的几率，原则上应大量重复该复合事件的实验次数。
- 若设实验次数为 $M$ （足够大），而 $N_A$ 为事件 $A$ 的出现次数，则事件 $A$ 出现的几率可表示为：

$$P_A = N_A / M \quad (1.1)$$

或更精确地表示为

$$P_A = \lim_{M \rightarrow \infty} (N_A / M) \quad (1.2)$$

- 也可设想让 $M$ 个全同复合事件在相同实验条件下同时发生，再清点其中出现 $A$ 事件的个数。



## 1.2 概率的性质

- 概率具有稳定性。

任何一个复合事件只要在完全相同的情况下重演，其各偶然事件出现的几率总是固定不变的。

- 概率计算的基本法则：

1) 复合事件A中各偶然事件 $A_i$ 出现的几率之和为1，可表示为：

$$\sum_i P(A_i) = 1 \quad (1.3)$$

2) 任一偶然事件 $A_i$ 的出现几率必介于1与0之间，即

$$0 \leq P(A_i) \leq 1 \quad (1.4)$$



3) 设复合事件中 $A_1$ 、 $A_2$ 两偶然事件互不相容，以 $P(A_1 \cup A_2)$ 表示并包 $A_1$ 和 $A_2$ 的出现几率，则有

$$P(A_1 \cup A_2) = P(A_1) + P(A_2) \quad (1.5)$$

即所谓**加和规则**。可推广为：

$$P\left(\bigcup_{i=1}^m A_i\right) = \sum_{i=1}^m P(A_i) \quad (1.6)$$

例如：掷一颗骰子，出现3或4点的几率，可表示为：

$$P(3 \cup 4) = P(3) + P(4) = (1/6) + (1/6) = 1/3$$



4) 若复合事件中 $A_1$ 、 $A_2$ 两偶然事件各自独立，以 $P(A_1 \cap A_2)$ 表示此两事件联属发生的几率，则有

$$P(A_1 \cap A_2) = P(A_1) P(A_2) \quad (1.7)$$

此所谓乘法法则。可推广为：

$$P\left(\bigcap_{i=1}^m A_i\right) = \prod_{i=1}^m P(A_i)$$

例 先后掷两颗骰子，第一颗出现“3”，第二颗出现“4”的几率为：

$$P(3 \cap 4) = P(3)P(4) = (1/6) (1/6) = 1/36$$

思考题：同时掷两颗骰子，出现(3+4)这种组合的几率是多少？



## 1.3 条件概率

- 实际问题中，常会遇到在上一事件(B)已发生的情况下，后一事件(A)可能发生的几率，即所谓条件概率。表示为 $P(A/B)$ 。以下式计算：

$$P(A/B) = P(A \cap B) / P(B) \quad (1.8)$$

- 思考题： A、B两袋分别装有2个红球和2个白球，连续两次从A、B两袋中各取1球互换后，A袋皆为白球、B袋皆为红球的几率若干？



思考题： 甲、乙两袋分别装有2个红球和2个白球，连续两次从甲、乙两袋中各取1球互换后，甲袋皆为白球、乙袋皆为红球的几率为多大？

- 第一次交换后，两袋必然均有一个白球和红球，(B事件)发生的几率为  $P(B) = 1$  .
- 第二次交换(A事件)时，依题意要求从甲袋取出1个红球（几率  $P_1 = 1/2$  ），从乙袋取出1个白球（几率为  $P_2 = 1/2$  ），则其发生几率  $P(A) = P_1 \times P_2 = ?$  .
- 两次连续交换后由此知最终甲袋皆为白球、乙袋皆为红球的几率为：  
 $P(A|B) = P(A \cap B) / P(B) = P(A) = ?$  .

问：第二次交换后两袋均为同色球的几率多大？



# 1.4 随机变量

- 在概率统计中，存在两类性质不同的随机变量：

离散随机变量和连续随机变量。

- 离散随机变量: 变量的值是分立的(量子化的)。

例如：同时扔两颗骰子，其可能出现的36种点数组合 $(i,j)$ 就构成了样本空间 $S = \{(i,j)\}$ ，我们可以将获得的点数和 $X(i,j)$ (? 个值)或点数差 $Y(i,j)$  (? 个值)设为随机变量。

$X(i,j) := i+j, x = 2,3,\dots,12; Y(i,j) := |i-j|, y = 0,1,\dots,5$ ; 每一随机变量有对应的几率 $P$ !

- 连续随机变量: 值可看成是连续变化的。在此场合下，概率公式一般借助几何空间来定义，故有几何概率之称。



- 若某一随机事件( $x$ )对应于欧式空间的一个区域 $s$ (称样品空间),  $x$ 中的任一基本事件 $A$ 都可在样本空间找到对应点。
- 换言之, 样品空间 $s$ 中的每一个点都对应于 $x$ 中的一个基本事件( $A$ )。
- 若样品点在 $s$ 上出现都具有同等机率, 并以 $x(s)$ 表示 $x$ 在 $s$ 上的变化范围; 以 $x(A)$ 表示与事件 $A$ 相对应的空格。则 $A$ 的出现几率被认定为:

$$P(A) = x(A) / x(s) \quad (1.9)$$



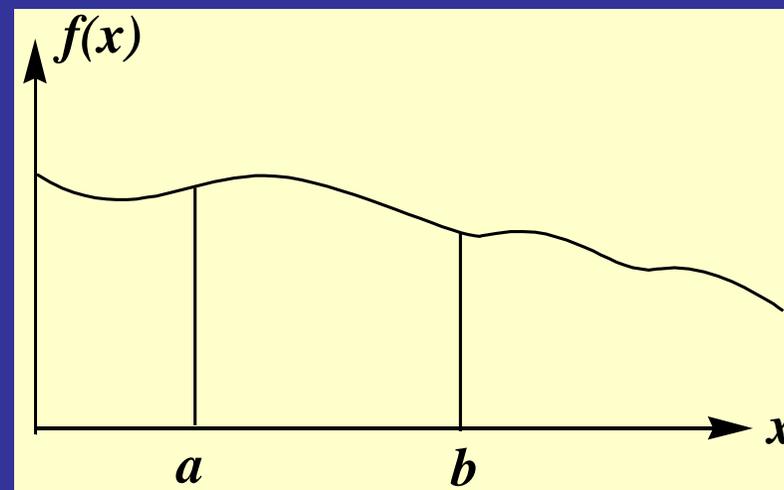
倘若 $s$ 空间样品点的分布是非均匀的，则须寻求全部样品点在 $s$ 空间的分布样式。如下图所示，设随机变量 $X$ 在一维样品空间中存在一连续函数 $f(x)$ ，而在 $a \leq X \leq b$ 之间变化区域内， $X$ 出现随机值 $x$ 的几率即等于 $a \rightarrow b$ 区域内 $f(x)$ 曲线以下包围的面积，积分式为

(1.10)

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx$$

$f(x)$ ，亦称几率密度或几率分布函数，满足条件：

$$f(x) \geq 0 \quad \& \quad \int_x f(x) dx = 1$$



## 2 统计力学体系的分类

- 热力学中，根据体系与环境可能发生的能量和物质传递而分为：

**关闭体系、孤立体系 和 开放体系。**

- 统计力学中，根据组成体系的粒子的微观运动属性而将研究对象分为：**定域子体系和离域子体系。**

- **定域子体系**中粒子均有其固定不变的点阵(晶格)位置，整个体系形成有规则的点阵(晶格)排列，如固态晶体。



- **离域子体系**中全部粒子均被限制在同一个容器空间, 任何时刻、任何粒子都可能出现在此空间的任一角落, 如气体。

- 二者主要区别: **离域子体系中粒子没有固定的坐标位置。**

- 据量子力学, **离域子体系**按其波函数对称性分为:

波函数对称 vs. 波函数反对称

- **波函数对称性**: 对一全同粒子体系, 鉴于微观粒子不可分辨性, 任意交换体系中一对粒子的空间坐标, 其描述体系状态的全波函数  $\Psi$  必然维持不变或仅改变代数符号, 即:

$$P_{12}\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \Psi(q_2, q_1, \dots, q_n) = \pm \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1.11)$$



- **费米子**是自旋角动量量子数为半整数的基本粒子（如电子）或复合粒子（如质子和中子等）。**费米子体系的波函数反对称。**
- **玻色子**是自旋角动量量子数为整数的基本粒子（如光子）或复合粒子（如质量数为偶数的稳定原子核 $^2\text{H}$ 、 $^4\text{He}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 等）。**玻色子体系的波函数对称。**
- **波色子体系**的每个量子态(能级)所能容纳的粒子数完全不受限制，而**费米子体系**中不允许同时存在两个或两个以上量子态(能级)完全相同的粒子。
- **费米子**遵从**费米—狄拉克统计分布律**，**波色子**遵从**玻色—爱因斯坦统计分布律**。当组成体系的粒子质量较大，且处于足够高温以及数密度较低条件下，两类**量子气体**都将蜕化为服从**Boltzmann**分布的经典气体。



若考虑体系中粒子间可能存在相互作用：

## 近独立子体系 vs. 相倚子体系

- 近独立子体系：

粒子间不存在相互作用或相互作用可忽略。

- 相倚子体系： 粒子间相互作用须慎重考虑。

严格讲，所有实际体系都是**相倚子体系**，因为任何体系其粒子与粒子间不可能丝毫没有相互作用，否则物质的凝聚态无法形成。



### 3. 体系的宏观态和微观态

- 宏观态描述：

热力学参数  $N$ 、 $T$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $E$  etc.

例： 对一个组分给定的理想气体体系(粒子类型及粒子数 $N$ 给定)，只需确定体系的 $T$ 、 $P$ (或 $T$ 、 $V$ ) 便可确定体系的状态。

$$PV = NkT \quad (\text{理想气体状态方程})$$

- 微观态： 对体系中物质微粒的运动状态描述，存在经典力学和量子力学两种方式。

胶体微粒、原子、分子、电子、谐振子等。



## 3.1 微观态的量子力学描述

量子力学中微观粒子具波粒二象性，其运动状态当由波函数 $\varphi$ 表征，满足Schrödinger方程：

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \hat{H}\varphi \quad (1.12)$$

对能量不随时间变化的粒子，其稳态波函数 $\varphi$ 满足稳态Schrödinger方程：

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

(1.13)

$$(\hat{H} = \hat{T} + \hat{V})$$

**粒子的哈密顿算符**

其每一个解 $(\varphi_i, \varepsilon_i)$ 代表粒子的一个量子态。



对于 $N$ 个粒子组成的宏观体系 ( $E, V, N$ 给定), 可用体系的波函数来描述其“态”:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{T}(k) + V \quad (1.14)$$

$V$ : 体系总势能函数, 难以拆分

若假定粒子间不存在相互作用, 则有:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{H}(k) \quad \Psi = \prod_{k=1}^N \varphi(k)$$

$$\hat{H}(k)\varphi(k) = \varepsilon(k)\varphi(k) \quad \text{独立粒子近似(方程)} \quad (1.17)$$

式(1.17)可能存在一系列解:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1(k), \varphi_2(k), \dots, \varphi_i(k), \dots \\ \varepsilon_1(k), \varepsilon_2(k), \dots, \varepsilon_i(k), \dots \end{array} \right\}$$

显然, 该体系中, 在任何时刻、任何粒子均可随机占据其中任意一个态。



假设体系总能量 **$E$** 恒定,  $N$ 个粒子各自从其  $\varphi_i(k)$  序列中任挑其一连乘,

因此可有:

$$\Psi_i = \prod_{k=1}^N \varphi_i(k) \quad E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_i(k) \quad (1.18)$$

即为式(1.14)的一个特定解, 亦表征了该 $N$ 粒子体系的一个微观态。

类似地, 可以将体系的所有微观态用粒子的微观态组合表示出来。

例子: 列举出总能量为 **$E=9h\nu/2$** 、含三个一维谐振子的近独立子体系的微观态。

已知一维谐振子能级公式为:  **$\varepsilon_n = (n+1/2)h\nu$**

**( $n$ 为量子数)**



波函数	能级 $\varepsilon_n$	能量组合样式		
		A	B	C
$\varphi_4$	$9\hbar\nu/2$	- - -	- - -	- - -
$\varphi_3$	$7\hbar\nu/2$	- - -	- - 3	- - -
$\varphi_2$	$5\hbar\nu/2$	- - -	- - -	- - 3
$\varphi_1$	$3\hbar\nu/2$	1 2 3	- - -	- 2 -
$\varphi_0$	$\hbar\nu/2$	- - -	1 2 -	1 - -
$\Psi_i = \prod \varphi_i(k)$	$E = \sum \varepsilon_i(k) = 9\hbar\nu/2$	$\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_1(3)$	$\varphi_0(1)\varphi_0(2)\varphi_3(3)$ $\varphi_3(1)\varphi_0(2)\varphi_0(3)$ $\varphi_0(1)\varphi_3(2)\varphi_0(3)$	$\varphi_0(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)$ $\varphi_1(1)\varphi_0(2)\varphi_2(3)$ .....
微观态数 $t_x$		<b>1</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
微观态总数		<b>10</b>		



- 在上例的体系中，存在三种能量组合样式，可根据每个组合样式的微观态数确定其相对出现几率。

某一组合样式中能级（或量子态）上集居的粒子数叫做该能级（或量子态）的分布数。

- 统计力学关注 $N$ 个粒子分配总能量 $E$ 的最可几分布，而非描述体系粒子运动的波函数。
- 分子、原子等微观粒子遵循量子力学规律。
- 粒子质量大、数密度低、高温条件下则可采用经典力学的方法来求导统计分布率。



## 3.2 微观态的经典力学描述

- 经典力学中粒子的运动依据牛顿定律，能量变化是连续的。
- 粒子能量包含动能和势能。
- 对能量不随时间变化的保守力学体系(孤立体系)有

$$E = E_k + V_p \quad (1.19)$$

$$E_k = \sum_k \frac{1}{2m} p_k^2$$

全部粒子的动能和

$$V_p = V_p(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots)$$

所有粒子间相互作用势能之和

- 体系的微观态对体系中全部粒子的位置和动量都做出详细规定。
- 由粒子位置及动量的全部可及范围所定义的空间称为“相空间”。



## 4 统计力学的基本假设

4.1 等几率原理：平衡态下，体系中每一可及微观态都具有相同的出现几率。

4.2 求平均值：体系的宏观物理量乃系在给定条件下组成体系的粒子之某一微观力学行为的统计平均。

因此，从粒子的微观力学行为求体系的宏观物理量时，最根本的问题即在于寻求体系微观变量随机值的几率分布函数。

$$\bar{x} = \int_a^b P(x)x dx, P(x) \text{为} x \text{的几率分布函数}$$



- 例1 麦克斯韦分布律可表示为几率分布函数的形式，即

$$P(v) = \frac{dn(v)}{Ndv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

求分子的平均速度 $\bar{v}$ 。

玻尔兹曼常数

$$\bar{v} = \int_{-\infty}^{\infty} P(v) v dv$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} v dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



分子的方均速度为

$$\overline{v^2} = \int_{-\infty}^{\infty} P(v) v^2 dv$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2 / 2kT} v^2 dv = \frac{3kT}{m}$$

分子的平动能平均为

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3kT}{2}$$



- 一般而言，从粒子的微观力学行为预测体系的宏观物理量可能遇到两种情况：

1) *有明确的微观属性与宏观性质参数相对应*，如压力对应于分子碰撞器壁的动量变化；

2) *该宏观性质寄托于大量粒子集合运动的整体行为*，如温度和熵。

- 求平均值的几条简单法则：

(1) 设  $a$  为常数， $x$  为随机变量，则  $ax$  的平均值为：

$$\overline{ax} = \sum_i aP(x_i)x_i = a \sum_i P(x_i)x_i = a\bar{x}$$



(2) 设 $x$ 和 $y$ 为独立的随机变量，则联属出现随机值 $x_i$ 和 $y_j$  的几率为：

$$P(x_i \cap y_j) = P(x_i)P(y_j), \text{ 且 } \sum_i P(x_i) = 1, \sum_j P(y_j) = 1,$$

$$\overline{(x + y)} = \sum_{i,j} (x_i + y_j)P(x_i \cap y_j)$$

$$= \sum_i x_i P(x_i) \cdot \sum_j P(y_j) + \sum_i P(x_i) \cdot \sum_j y_j P(y_j)$$

$$= \bar{x} + \bar{y}$$

二量之和的平均值等于其平均值之和。



- 例2 分掷两颗骰子，以 $x_i, P(x_i)$ 和 $y_i, P(y_i)$ 分别表示第一和第二颗骰子的随机点数及其出现几率，将每次掷出的点数相加再求平均值。

解：骰子的点数 $x_i$ 和 $y_i$ 从1至6，且  $P(x_i)=P(y_i)=1/6$

$$\bar{x} = \bar{y} = \sum_{i=1}^6 P(x_i)x_i = (1+2+3+4+5+6)/6 = 3.5$$

于是

$$\overline{x+y} = \bar{x} + \bar{y} = 7$$

这相当于同时掷两颗骰子所给出的平均点数。



(3) 依(2)中假设还可导出:

$$\begin{aligned}\overline{(x \bullet y)} &= \sum_{i,j} x_i y_j P(x_i \cap y_j) \\ &= \sum_i x_i P(x_i) \bullet \sum_j y_j P(y_j) = \bar{x} \bullet \bar{y}\end{aligned}$$

二量积之平均值等于二量平均值之积。

例3 同时掷两颗骰子，其点数乘积的平均值为

$$\overline{x \bullet y} = \bar{x} \bullet \bar{y} = 3.5 \times 3.5 = 12.25$$



## 4.3 内能与熵函数

- 内能 ( $U$ ) 为体系内部的能量总和，是热力学体系中最基本的状态函数，孤立体系的内能守恒。

在统计力学中，对一个给定  $E$ 、 $V$ 、 $N$  的孤立体系，通常将体系的总能量  $E$  表示为：

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k + V_p(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

( $q_k$  - 第  $k$  个粒子的位置坐标)

$\varepsilon_k$  概括了  $k$  粒子的各种运动形态的能量，而  $V_p$  则代表了体系中全部粒子间相互作用的势能的总和。



- 若体系粒子间相互作用可忽略，则有独立粒子体系的理想状态，

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k$$

- 统计力学体系表示的 $E$ 与热力学定义的 $U$ 是相当的，对任何过程具有： $\Delta E = \Delta U$

(2) 熵函数( $S$ )亦为热力学体系最基本的状态函数。Boltzman最先提出，体系的熵与其微观状态总数 $\Omega$ 存在如下关系：

$$S = k \ln \Omega$$



- 体系中每一可及微观态出现当占有的几率为：

$$\Psi = 1/\Omega$$

则有：

$$S = -k \ln \frac{1}{\Omega} = -k \ln \Psi$$

此式将熵和体系微观态的出现几率直接联系起来，体现了更加深刻广泛的意义。



# Chapter 2 M-B统计分布率

- 对一给定E、V、N的全同离域子体系，其中粒子的能量可呈现下列一套能级分布  $\{n_j\}$ :

能级  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$

简并数  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_j, \dots$

能级分布数  $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$

$n_j$  为集居在能级  $\varepsilon_j$  上的粒子数，同一能级的粒子可各自随机占据该能级的任何一个简并态。

则此套能级分布  $\{n_j\}$  可能的组合方式数为：

$$t_x = \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}; \quad \text{with } \sum_j n_j = N \ \& \ \sum_j n_j \varepsilon_j = E$$



其中每一种组合方式对应体系的一个微观态，在满足上述两个条件的情况下，把体系一切可能的组合样式的 $t_x$ 累加，即得其微观状态总数：

$$\Omega(E, V, N) = \sum_x t_x = \sum_x \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

对于定域子体系，因粒子定点排列而产生构型方式数( $N!$ )，则有：

$$t_x = N! \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \Rightarrow \Omega(E, V, N) = \sum_x t_x = \sum_x N! \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

显然， $t_x$ 值最大的一套分布样式即为最可几分布，因此，求导Boltzmann分布率的关键在于寻找 $t_x$ 极值。



以离域子体系为例，可采用拉格朗日乘数法来推导  $t_x$  极值，因

$$t_x = \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \quad \text{with} \quad \sum_j n_j = N \quad \& \quad \sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

可设函数：

$$f_x = \ln t_x = \sum_j n_j \ln \omega_j - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j \quad (2.1)$$

$$g = \sum_j n_j - N = 0 \quad (2.2)$$

$$h = \sum_j n_j \varepsilon_j - E = 0 \quad (2.3)$$

$$f = f_x + \alpha g + \beta h \quad (2.4)$$

$\alpha$ 、 $\beta$  为待定因子，则  $f$  的极值条件为

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_j} \right) = \left( \frac{\partial f_x}{\partial n_j} \right) + \alpha \left( \frac{\partial g}{\partial n_j} \right) + \beta \left( \frac{\partial h}{\partial n_j} \right) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (2.5)$$



由式(2.1) (2.2) (2.3) 分别有

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j}\right) = \ln \frac{\omega_j}{n_j} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right) = 1 \quad \& \quad \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right) = \varepsilon_j \quad (2.6)$$

代回(2.5)得

$$\ln \frac{\omega_j}{n_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2.7)$$



$$\bar{n}_j = \omega_j e^{\alpha} \bullet e^{\beta \varepsilon_j} \quad (2.8)$$

表示体系最可几分布状态时集居于各能级上的粒子数(分布数)。此即 *Boltzmann分布律*。

其中  $\alpha$ 、 $\beta$  在后续章节中可证明为：

$$\alpha = \mu' / kT \quad \& \quad \beta = -1 / kT \quad (2.9)$$

**体系中粒子的化学位**



**Boltzmann分布律:**  $\bar{n}_j = \omega_j e^\alpha \cdot e^{\beta \varepsilon_j}$

即有:  $N = \sum_j n_j = e^\alpha \cdot \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} = q e^\alpha$

令  $q = \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j}$

**粒子配分函数: 对体系中一个粒子的全部能级或量子态的波尔兹曼因子求和。**

Partition function of particle

$$\Rightarrow e^\alpha = N / \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} = N / q \Rightarrow \alpha = \ln(N / q)$$



• 因此有

$$\bar{n}_j = \frac{N}{q} \cdot \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \Rightarrow \frac{\bar{n}_j}{N} = \frac{\omega_j e^{\beta \varepsilon_j}}{\sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j}}$$

即为粒子出现某个能级的几率。

• 若以粒子的量子态分布数来表示，分别有：

$$\bar{n}_i = e^{\alpha} \cdot e^{\beta \varepsilon_i}$$

$\varepsilon_i$ 为粒子第*i*个量子态的能量

$$q = \sum_i e^{\beta \varepsilon_i}$$

$$\bar{n}_i = \frac{N}{q} \cdot e^{\beta \varepsilon_i} \Rightarrow \frac{\bar{n}_i}{N} = \frac{e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}}$$



- 最可几分布下粒子出现在能级  $\varepsilon_j$  或量子态  $\varepsilon_i$  的几率为:

$$\rho(\varepsilon_j) = \bar{n}_j / N = \omega_j e^{\beta\varepsilon_j} / q \quad \text{or}$$
$$\rho(\varepsilon_i) = \bar{n}_i / N = e^{\beta\varepsilon_i} / q$$

- 最可几分布 (平衡态分布) 下体系粒子的平均能量为:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_j \varepsilon_j \rho(\varepsilon_j) = \left( \sum_j \omega_j \varepsilon_j e^{\beta\varepsilon_j} \right) / q = \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$$

- 内能: 
$$U = E = N\bar{\varepsilon} = N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$$



- 熵:  $S = k \ln \Omega \rightarrow k \ln t_B$  (截取最大项原理)

$t_B(n_1, n_2, \dots, n_j)$  为 Boltzmann 分布下的微观状态数。

对离域子体系有:

$$S = k \ln t_B = k \ln \left( \prod_j \frac{\omega_j^{\bar{n}_j}}{\bar{n}_j!} \right) = k \sum_j [(\bar{n}_j \ln \omega_j - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j) + n_j]$$

$$= k \sum_j \left[ \left( \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \ln \omega_j - \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \left( \ln \frac{N}{q} + \ln \omega_j + \beta \varepsilon_j \right) \right) + n_j \right]$$

$$= k \sum_j \left( \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \ln \frac{q}{N} - \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \beta \varepsilon_j + n_j \right)$$

$$= k \frac{N}{q} \ln \frac{q}{N} \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} - k \frac{N}{q} \sum_j \omega_j \beta \varepsilon_j e^{\beta \varepsilon_j} + kN$$

$$= k \left( N \ln \frac{q}{N} + N \right) - kN \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V = k \left( N \ln \frac{q}{N} + N \right) - k\beta U$$



若令  $\Phi = q^N / N!$

为离域子体系配分函数

$$\Rightarrow \ln \Phi = N \ln q - (N \ln N - N) = N \ln \frac{q}{N} + N$$

$$\therefore S = k(N \ln \frac{q}{N} + N) - k\beta U$$

$$\therefore S = -k\beta U + k \ln \Phi$$

同理可证，上式对定域子体系亦成立，但定域子体系配分函数表示为

$$\Phi = q^N$$



## 2.2 配分函数的性质

### 一、量子态/能级的占据几率

Boltzmann分布率可知体系粒子占据某个量子态*i*的几率为：

$$\rho(\varepsilon_i) = n_i / N = e^{\beta\varepsilon_i} / q \quad (2.10)$$

则两个量子态*i*、*j*的占据几率比当为：

$$\rho(\varepsilon_i) / \rho(\varepsilon_j) = n_i / n_j = e^{\beta\varepsilon_i} / e^{\beta\varepsilon_j} \quad (2.11)$$

同理，粒子占据某个能级*i*的几率为：

$$\rho(\varepsilon_i) = n_i / N = \omega_i e^{\beta\varepsilon_i} / q \quad (2.12)$$

两个能级*i*、*j*的占据几率比当为：

$$\rho(\varepsilon_i) / \rho(\varepsilon_j) = n_i / n_j = \omega_i e^{\beta\varepsilon_i} / (\omega_j e^{\beta\varepsilon_j}) \quad (2.13)$$



## 二、析因子性质

$$q = \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} \quad (\text{量子态求和})$$

根据Boltzmann分布率来实现统计力学计算之关键 -- 分子配分函数的推算。表观上，需知道分子各可及能级及简并度(或各可及量子态)，这看似难以获得。

一般分子具平动、转动、振动以及分子内部电子运动、核自旋等运动形式且各自独立，分子量子态*i*的运动能量是各运动形态的能量之和：

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n)_i$$



$$q = \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} = \sum e^{\beta \varepsilon_t} \cdot \sum e^{\beta \varepsilon_r} \cdot \sum e^{\beta \varepsilon_v} \cdot \sum e^{\beta \varepsilon_e} \cdot \sum e^{\beta \varepsilon_n} = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \quad (2.14)$$

其中 $q_t$ 、 $q_r$ 、 $q_v$ 、 $q_e$ 、 $q_n$ 分别为分子平动、转动、振动、分子内电子运动、核自旋等运动的配分函数，为相应运动形式的各可及量子态的Boltzmann因子求和。分子全配分函数也因此求得！



# 配分函数的性质

## 三、零点能标度：

令分子基态能量为 $\varepsilon_0$ ，配分函数可表示为：

$$q = \sum_i e^{\beta\varepsilon_i} = e^{\beta\varepsilon_0} \sum_i e^{\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_0)} = q_0 e^{\beta\varepsilon_0}$$

$$q_0 = \sum_i e^{\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}$$

(2.15)

$q_0$  即指定为基态能量为零的配分函数。

……分子配分函数计算、绝对熵！



## 作业:

1. 复习热力学基础内容（即Chandler所著的Introduction to Modern Statistical Mechanics第一、二章）
2. 自学分子配分函数计算的内容  
（“系综原理” pp38-75）
3. “系综原理” pp76-77, 7-9, 11.
4. In-class assignments



**课后思考题1：** 一口袋装有7个红球、4个白球与5个蓝球，相继三次取球（每取出一球，即将球放回口袋内），求：

- a) 第一次取出为红，第二次为白，第三次为蓝的几率是多少？
- b) 三次当中，红、白、蓝各一次的几率是多少？
- c) 三次当中，第三次为蓝的几率是多少（第一、二次色泽不限）？

**课后思考题2：** 15个孩子去旅行，5个迷路了，8个晒黑了，6个无任何问题地回家了，求一个晒黑孩子迷路的几率？一个迷路孩子晒黑的几率？

