§6.6 玻耳兹曼分布

例：一系统有4个粒子，2个能级，每个能级1个量子态

分布		分布对应的微观状态数
4	0	1
1	3	4
2	2	6
3	1	4
0	4	1

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}$$

据等概率原理，对处于平衡态的孤立系统，每一个可能的微观状态数的几率是相等的。因此，微观状态数最多的分布，出现的几率最大，称为最概然分布。

玻耳兹曼分布 玻耳兹曼系统（定域系统）粒子的最概然分布

推导玻耳兹曼分布：

1. 斯特林公式： $\ln m! = m\ln m - m$

2. 玻耳兹曼分布的推导 $\Omega = \dfrac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$

两边取对数得：
$$\ln\Omega = \ln N! - \ln(\prod_l a_l!) + \ln(\prod_l \omega_l^{a_l})$$
$$= \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

$N>>1$，若假设$a_l>>1$， $\omega_l>>1$可得到：

$$\ln\Omega = N\ln N - N - \sum_l (a_l \ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln\omega_l$$
$$= N\ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l$$
$$= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

两边关于a_l求变分

$$\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln a_l \delta a_l - \sum_l \delta a_l + \sum_l \delta a_l \ln \omega_l = -\sum_l \ln(\frac{a_l}{\omega_l})\delta a_l$$

约束条件 $\begin{cases} \sum_l a_l = N \longrightarrow \delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \\ \sum_l a_l \varepsilon_l = E \longrightarrow \delta E = \sum_l \delta a_l \varepsilon_l = 0 \end{cases}$

求此约束条件下的最大值，使用拉格朗日乘数法，取未定因子为α和β分别乘以上面两式有

$$\alpha \delta N = \sum_l \alpha \delta a_l = 0$$

$$\beta \delta E = \sum_l \beta \delta a_l \varepsilon_l = 0$$

令 $\delta \ln \Omega = 0$ 从中减去后两式

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_l \ln(\frac{a_l}{\omega_l})\delta a_l - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

则 $\sum_l [\ln(\frac{a_l}{\omega_l}) + \alpha + \beta \varepsilon_l]\delta a_l = 0 \Rightarrow \ln(\frac{a_l}{\omega_l}) + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0 \Rightarrow \ln(\frac{a_l}{\omega_l}) = -\alpha - \beta \varepsilon_l$

$$\boxed{a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}$$ 玻耳兹曼分布

α和β分别由下面条件决定

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

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

$$\frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$ 每个量子态上的平均粒子数

这时下标改为s, 表征量子态的量子数。玻耳兹曼分布也可表示为处在能量为ε_s量子态s上的平均粒子数

$$\frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \longrightarrow f_s = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

α和β分别由下面条件决定

$$N = \sum_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

说明： ① 玻耳兹曼分布是微观状态数 Ω 取极大值的分布

lnΩ取极大值的条件要求 $\delta \ln\Omega = 0 \quad \delta^2 \ln\Omega < 0$

证明： $\delta \ln\Omega = -\sum_l \ln(\frac{a_l}{\omega_l})\delta a_l$

关于a_l求变分 $\delta^2 \ln\Omega = \delta[\delta \ln\Omega] = -\delta\sum_l \ln(\frac{a_l}{\omega_l})\delta a_l = -\delta[\sum_l \ln a_l \delta a_l - \ln\omega_l \delta a_l]$

$$= -\sum_l \frac{\delta a_l}{a_l}\delta a_l = -\sum_l \left(\frac{\delta a_l}{a_l}\right)^2 a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$$

② 玻耳兹曼分布的概率非常大，近似为1

将玻耳兹曼分布的微观状态数Ω与对玻耳兹曼分布有偏离Δa_l的一个分布的微观状态数Ω+ΔΩ加以比较。对Ω+ΔΩ作泰勒展开

$\frac{\delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ 偏离10^{-5} $\qquad \delta^2 \ln\Omega = -10^{-10}\sum_l a_l$

$$\ln(\Omega + \Delta\Omega) = \ln\Omega + \delta\ln\Omega + \frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega + \cdots \qquad \ln\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega$$

$$\ln\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2}\sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l} = -\frac{1}{2}\sum_l (\frac{\Delta a_l}{a_l})^2 a_l = -\frac{1}{2}\times 10^{-10}N = -\frac{1}{2}\times 10^{-10}\times 10^{23} = -\frac{1}{2}\times 10^{13} \qquad \frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega} \approx e^{-\frac{1}{2}\times 10^{13}}$$

这个估计说明，即使对最概然分布仅有极小偏离的分布，它的微观状态数与最概然分布给出的微观状态数相比也接近于零。

③ 斯特林公式$\ln m! = m\ln m - m$要求$a_l >> 1$,实际情况往往不满足.

④ 可以推广到含有多个组元的情形

⑤ 经典统计中玻耳兹曼分布的表达式

$$a_l = \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

a和β分别由下面条件决定

$$N = \sum_l \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

§6.7 玻色分布和费米分布

1. 玻色分布推导：

$$\Omega_{B.E.}=\prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a!(\omega_l-1)!}$$

两边取对数得：

$$\ln\Omega=\ln[\prod_l(\omega_l+a_l-1)!]-\ln[\prod_l a_l!(\omega_l-1)!]$$

$$=\ln[\prod_l(\omega_l+a_l-1)!]-\ln(\prod_l a_l!)-\ln[\prod_l(\omega_l-1)!]$$

$$=\sum_l\ln(\omega_l+a_l-1)!-\sum_l\ln a_l!-\sum_l\ln(\omega_l-1)!$$

若假设a_l>>1，ω_l>>1可得到：$(\ln m!=m\ln m-m)$

$$\ln\Omega\approx\sum_l\ln(\omega_l+a_l)!-\sum_l\ln a_l!-\sum_l\ln\omega_l!$$

$$=\sum_l[(\omega_l+a_l)\ln(\omega_l+a_l)-\omega_l-a_l]-\sum_l[a_l\ln a_l-a_l]-\sum_l[\omega_l\ln\omega_l-\omega_l]$$

$$\ln\Omega=\sum_l[(\omega_l+a_l)\ln(\omega_l+a_l)-a_l\ln a_l-\omega_l\ln\omega_l]$$

$$\ln\Omega=\sum_l[(\omega_l+a_l)\ln(\omega_l+a_l)-a_l\ln a_l-\omega_l\ln\omega_l]$$

两边关于a_l求变分：

$$\delta\ln\Omega=\sum_l[\delta a_l\ln(\omega_l+a_l)+(\omega_l+a_l)\frac{\delta a_l}{\omega_l+a_l}-\delta a_l\ln a_l-\frac{a_l}{a_l}\delta a_l]$$

$$=\sum_l[\delta a_l\ln(\omega_l+a_l)-\delta a_l\ln a_l]$$

$$=\sum_l[\ln(\omega_l+a_l)-\ln a_l]\delta a_l=\sum_l\ln\frac{\omega_l+a_l}{a_l}\delta a_l=0$$

a_l必须满足约束条件： $N=\sum_l a_l$, $E=\sum_l a_l\varepsilon_l$ 　　δa_l则必须满足： $\delta N=\sum_l\delta a_l=0$, $\delta E=\sum_l\delta a_l\varepsilon_l=0$

求此约束条件下的最大值，使用拉格朗日乘数法，取未定因子为a和β分别乘以上面两式有

$$\alpha\delta N=\sum_l\alpha\delta a_l=0$$

$$\beta\delta E=\sum_l\beta\delta a_l\varepsilon_l=0$$

令 $\delta \ln \Omega = 0$ 从中减去前两式

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

$$\sum_l [\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l}] \delta a_l - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\sum_l [\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$$

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} = \alpha + \beta \varepsilon_l$$

$$\omega_l + a_l = a_l e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$$

$$\omega_l = a_l (e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1)$$

$$\boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}}$$ **玻色分布**

a和β分别由下面条件决定

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \qquad E = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

ε_s能级上每个量子态的平均粒子数

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

2. 同理可得费米系统中粒子的最概然分布—**费米狄拉克分布**

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

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

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

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

$$N=\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1}$$
$$E=\sum_l \frac{\varepsilon_l\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1}$$
对能级求和

$$N=\sum_s \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}\pm 1}$$
$$E=\sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}\pm 1}$$
对量子态求和

§6.8 三种分布的关系

玻耳兹曼分布： $a_l=\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ 其中参数α和β由下面条件决定

费米玻色分布： $a_l=\dfrac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1}$

$$N=\sum_l a_l \qquad E=\sum_l \varepsilon_l a_l$$

设参数α满足 $e^{\alpha}>>1$ 费米玻色：$a_l=\dfrac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1}=\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

玻色分布和费米分布过渡到玻耳兹曼分布。即满足经典极限条件的玻色(费米)系统遵从玻耳兹曼系统同样的分布（理想气体—非定域）

$e^{\alpha}>>1$ 与 $\dfrac{a_l}{\omega_l}<<1$ （对所有能级）等价，所以两者均称为经典极限条件，或非简并性条件。经典极限条件表示，在所有的能级，粒子数都远小于量子态数。

总之：

- 玻耳兹曼系统遵从玻耳兹曼分布。（如顺磁固体等定域系统）。
- 玻色系统遵守玻色分布；费米系统遵守费米分布。
- 满足经典极限条件时，玻色系统和费米系统都满足玻耳兹曼分布。

定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的。

$$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} \approx \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

假如系统可以应用 *M-B* 分布, 而且粒子的能级非常密集,

则粒子的能量可看作是连续的，问题可用经典方法处理，

这时的 *M-B*分布称为经典分布。

在满足经典极限条件时

$$\Omega_{B.E.}=\Omega_{F.D.}=\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

在推导最概然分布时,应用了$a_l>>1$, $\omega_l>>1$, ω_l-$a_l>>1$等条件，这些条件实际上是不满足的，这是推导过程的一个严重的缺点，我们将在后边的学习中用巨正则系统求平均分布的方法严格地导出这些分布.

定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的。前者为$\Omega_{M.B.}$后者为$\Omega/N!$。因此对那些直接由分布函数导出的热力学量,两者具有相同的统计表达式，然而，对于例如熵和自由能等与微观状态有关的热力学量，两者的统计表达式有差异。

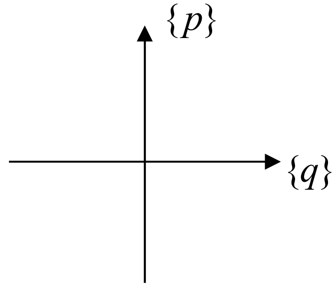
作业P188：

6.5；6.6

第六章 小结

一、粒子微观运动状态的经典描述和量子描述

1. μ 空间—单粒子相空间



2. 粒子运动状态的经典描述

μ空间的状态点（$q_1, \ldots q_r; p_1, \ldots, p_r$） 轨道运动 可分辨

3. 粒子运动状态的量子描述

量子态（一组量子数来表征。量子态数目=自由度）

4. 相格

μ空间里，一个微观态所占据的广义体积

5. 态密度的求法

二、系统微观运动状态的经典描述和量子描述

1. 系统微观运动状态的经典描述

   用μ空间里的N状态点描述

2. 系统微观运动状态的量子描述

   确定系统的微观运动状态→确定每个量子态上粒子的数目

三、三个系统

定义 $\begin{cases} \text{玻耳兹曼系统} \\ \text{玻色系统} \\ \text{费米系统} \end{cases}$

等概率原理

四、分布和微观状态

1. 分布：$\{a_l\}$
2. 微观状态：
3. 玻耳兹曼、玻色、费米系的微观状态数与分布的关系

五、三种分布

1. 形式

玻色费米量子系统如何过渡到经典

2. 经典极限

习题：假定某类型分子(粒子可分辨)的许可能级为0，ε，2 ε ，3 ε，4 ε，-----，
而且都是非简并的，如果系统含有6个分子，问与总能量为3ε相联系的是什么样的分布？
根据玻尔兹曼系统微观状态数目公式，求解每种分布的微观状态数，并确定其概率。