§ 6.6　玻耳兹曼分布

微观状态数是分布$\{ a_l \}$的函数，可能存在这样一个分布，它使系统的微观状态数最多。

根据等概率原理，对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的，那么微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最可几分布（最概然分布）。

玻耳兹曼系统粒子的最概然分布——玻耳兹曼分布。

一、玻尔兹曼分布的推导（*M.B.*系统）

1、写出分布及对应的微观状态数

$$\varepsilon_1, \qquad \varepsilon_2, \cdots, \qquad \varepsilon_l, \cdots$$

$$\omega_1, \qquad \omega_2, \cdots, \qquad \omega_l, \cdots$$

$$a_1, \qquad a_2, \cdots, \qquad a_l, \cdots$$

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

2、取对数，用斯特令公式化简

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

$$\Rightarrow \quad \ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

斯特令近似公式

$$\ln m! = m \ln m - m$$ 要求 $m >> 1$

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$ 要求 $a_l >> 1$

$$= N \ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

3、拉格朗日未定乘子法（拉氏乘子法）求极值

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

对上式做一次微分，对于极值，一次微分为零

$$\delta(\ln\Omega) = -\sum_l \left[\ln a_l \cdot \delta a_l + a_l\delta\left(\ln a_l\right)\right] + \sum_l \ln\omega_l \cdot \delta a_l$$

$$= -\sum_l \left(\ln a_l \cdot \delta a_l + \delta a_l\right) + \sum_l \ln\omega_l \cdot \delta a_l$$

$$= \sum_l \delta a_l \cdot \ln\frac{\omega_l}{a_l} = 0$$

由于系统确定，则还要满足约束条件：

$$N = \sum_l a_l \qquad E = \sum_l \varepsilon_1 a_l$$

对上两式子做一次微分得到：

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \qquad \delta E = \sum_l \varepsilon_1 \delta a_l = 0$$

上两式子乘以未定乘子得到：

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

$$\beta \delta E = \sum_l \beta \varepsilon_1 \delta a_l = 0$$

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

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

δa_l 任意，所以

$$\ln\frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l = 0$$

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

称为 麦克斯韦—玻耳兹曼分布（玻耳兹曼系统粒子的最概然分布）。

拉氏乘子 α、β 由约束条件决定：

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

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

二、粒子按量子态的分布

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

1、按量子态的分布函数

某量子态 s 上的平均粒子数 $f_s = \dfrac{a_l}{\omega_l}$　　$f_s = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$

约束条件为

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

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

2、粒子处于第 *l* 能级上的概率为

$$P_l = \frac{a_l}{N} = \frac{\omega_l}{N} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

3、粒子处于某量子态 s 上的概率为

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

三、对玻耳兹曼分布的几点说明

$$\delta \ln \Omega = \sum_l \delta\, a_l \cdot \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

1、要证明极大，二阶导数须小于零。

对 δ **ln*Ω*** 取二次微分

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \cdot \delta a_l \quad = -\sum_l \frac{\delta a_l}{a_l} \cdot \delta a_l$$

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

故上述分布为对应 **Ω** 最大的分布——最概然分布。

2、分布的可靠程度

设有分布 $\{a_l + \delta a_l\}$ 与 M-B 分布$\{a_l\}$相对偏差为 $\delta a_l/a_l \approx 10^{-5}$，

设新的分布对应的微观状态数为 $\Omega+\Delta\Omega$

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

$$\ln\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}=\delta\ln\Omega+\frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega \quad =-\frac{1}{2}\sum_l a_l\left(\frac{\delta a_l}{a_l}\right)^2\approx-\frac{1}{2}10^{-10}N$$

对于$N = 10^{23}$ 的宏观系统

$$\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}\approx e^{-10^{13}}\approx 0$$

可见，对宏观系统，在最概然分布处的微观状态数是一个非常尖锐的极大值。因此，最概然分布接近于全部可能的微观状态数，完全可以代表系统平衡时真正的统计分布。

3、非简并性条件的说明

用到斯特令公式，即要求 $a_l >> 1$, 但实际上可能不满足。

四、经典系统中的玻耳兹曼分布

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

意义：系统最概然分布时状态位于$\Delta\omega_l$ 中的粒子数为a_l。

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

§6.7 玻色分布和费米分布

一、玻色分布

包含微观状态数目最大的分布出现的概率最大，是系统的最概然分布。

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

$$\omega_l+a_l-1>>1;\quad \omega_l-1>>1$$

$$\omega_l+a_l-1\approx\omega_l+a_l;\quad \omega_l-1\approx\omega_l$$

$$\ln\Omega_{B.E.}=\sum_l(\omega_l+a_l-1)\ln(\omega_l+a_l-1)-\sum_l(\omega_l-1)\ln(\omega_l-1)-\sum_l a_l\ln a_l$$

$$\delta\ln\Omega_{B.E.}=\sum_l\delta a_l\left[\ln(\omega_l+a_l)-\ln a_l\right]$$

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \qquad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\delta\left[\ln \Omega_{B.E.} - \alpha N - \beta E\right] = \sum_l \delta a_l \left[\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta\varepsilon_l\right] = 0$$

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta\varepsilon_l = 0$$

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

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

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

此式给出了玻色系统粒子的最概然分布，称为 玻色分布。

二、费米分布

费米分布的推导作为练习，请同学们自己推导。

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

§ 6.8　三种分布的关系

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

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \xrightarrow{e^{\alpha} >> 1} a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

这时玻色分布和费米分布都过渡到玻耳兹曼分布。

由 $a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ 知　$e^{\alpha} >> 1$　与　$\frac{a_l}{\omega_l} << 1$

是一致的，都称为非简并性条件，或经典极限条件。

满足经典极限条件时，玻色系统和费米系统都过渡到玻耳兹曼分布。

通常条件下的理想气体（非定域系）即属于这种情况。

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。

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

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。

复习与思考题

1、解释玻尔兹曼统计，费米统计和玻色统计，并回答在什么情况下，上述三种类型的统计之间的差别变得不重要？

2、设某种粒子可能的能量值为$\varepsilon_1=0$， $\varepsilon_2=\varepsilon_0$， $\varepsilon_3=2\varepsilon_0$，$\varepsilon_4=3\varepsilon_0$，……， ε_1能级简并度为2，其余各能级均为3。设由4个这样的粒子构成一近独立粒子系统，系统的总能量$E=2\varepsilon_0$。

（1）假设粒子是经典粒子，粒子按能级分布有哪几种，各含多少微观态？（2）假设粒子是玻色子，粒子按能级分布有哪几种，又各含多少微观态？

作　　业

6.1；6.2；6.3；6.4