

平衡态统计物理学基础（下）补充材料（2015.11.11加）

马中水 编

北京大学物理学院

二零一零年十一月

1 麦克斯韦-波尔兹曼分布、费米-狄拉克分布、和波色-爱因斯坦分布

经典力学中，由于至少在原理上我们能够根据粒子的轨迹来标定它们，从而全同粒子依然是可区分的。一旦每个粒子的初始位置和动量精确地确定，经典相空间代表点沿轨迹移动所扫过的点原则上能够确切地确定。因而，处于任意经典相空间代表点的粒子全同性由确定的关系与某一初始条件相联系，而不会与标记着的另一轨迹所混淆。因此，在经典力学中，即便是全同的粒子，原则上依然是可区分的。当然，我们不得不承认实际操作上不可能对对粒子系统无限精确完整地求解运动方程。

相反，在量子力学中，全同粒子绝对地不可区分。由于粒子的标签没有动力学意义，交换两个全同粒子的坐标或标签对描述它们的波函数至多只改变一单位模的相因子而已。与经典所不同的是，即使在原则上课不可能同时随意精确地确定一粒子的位置和动量。这对共轭变量被同时确定的精确性受到海森堡测不准关系 $\Delta q \Delta p > h$ 的限制。也就是说，一个变量的精确测定必然导致其共轭变量不确定性相对的大。因此，经典相空间代表点的集合无法绝对予以确定，以至于系统演化也不能局限成相空间中纤细的轨迹。每个粒子的轨迹初始地就由不确定性展宽，使得演化变得模糊和弥散，更像在色散介质中传播的波包扩散开来。然而，量子波包本质上即使没有色散介质它也会展开。

在某些环境下，这两种显然冲突的图像能够变得相相似。当波包相当地紧凑，而且系统的密度充分的小使得不同波包稀有交叠，那么我们可根据它们波包所遵循的轨迹来区分粒子。当一对波包重叠时，由此出现的量子效应引起的小修正需要考虑，但是在适当条件下其它的经典描述可以依然相当的精确。经典图像的适用性由热波长掌控。热波长对应于粒子热动量 $p_B = \sqrt{2\pi m k_B T}$ 的德布罗意波长

$$\lambda_T = \frac{h}{p_B} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

波包的宽度与粒子动量成反比。而动量正比于质量和麦克斯韦-波尔兹曼分布峰附近的速度。因此，质量大或高温将由小的 λ_T ，从而使得经典近似变得很合适。而小的质量或低温会导致大的 λ_T ，加大了波包之间的交叠，这就需要量子描述。因此，量子力学行为的重要与否由量子浓度来判断。量子浓度定义为

$$n_Q = \frac{N}{gV} \lambda_T^3$$

它是波包占据的体积与每个粒子所占有的体积之比，其中 g 是相空间中点的多重性因子（简并性）。对内禀角动量 s 的粒子， g 取值 $2s+1$ 。在还有其他内自由度时，这个 g 还会更大。

当 $n_Q \ll 1$ 时，可近似地用经典图像，但是当 n_Q 趋于 1 时，会出现非经典行为。

有必要认识到即使经典描述很有用，量子力学的全同粒子的不可分辨性依然有着重要的后果。为了解决吉布斯佯谬在数经典状态时仍然必须考虑不可分辨性来得到广延的热力学势。

同样，为了刻划熵必须对相空间做相格计算。

量子理想气体

首先我们利用前面给出的巨正则分布，在考虑粒子统计特性后，推导出三种分布。

巨正则分布对应于体积不变下一序列简并度为 $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_a, \dots)$ 的能态 $(E_1, E_2, \dots, E_a, \dots)$ 在粒子数为 N 情形的状态呈现的几率 $(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_a, \dots)$ 。

我们知道系统的统计性质完全由各个单粒子量子态上的粒子数所确定。那么，有多少粒子在 ρ_a 这样的几率下处在单粒子能态 ϵ_s 也对应地形成一个序列 $(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$ 。这种处于各个单粒子量子态的一组粒子数被称为粒子数对单粒子态的一个分布。

【注意不要把单粒子态与整个系统的微观状态混淆。】

设 s 表单粒子量子态。处在量子态 s 上的粒子数记为 n_s 。一组完整 n_s 构成的集合 $\{n_s\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的分布，简称分布。

通常，满足上面两式的分布 $\{n_s\}$ 出现的几率并不相同。通常所感兴趣的是在某一个给定单粒子量子态 s 上出现粒子数 n_s 的平均值 \bar{n}_s 。

由一组完整的平均值 \bar{n}_s 构成的集合 $\{\bar{n}_s\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的平均分布。

用 $E_a(N, V)$ 记 N 粒子系统的能量状态，粒子的量子态记为 ϵ_s ，第 s 个单粒子态的占据数记为 $n_s(E_a) = n_s[a]$ ，那么系统的量子态 j 由 $\{n_s\}$ 描述。也就是说 $a = \{n_1, n_2, \dots, n_\infty\}$ ，使得

$$N = \sum_s n_s[a]$$

和

$$E_a = \sum_s \epsilon_s n_s[a]$$

对无相互作用的量子气体，我们有

$$Z(T, V, N) = \sum_a \omega_a e^{-\beta E_a} = \sum_{\{n_s\}} I \omega_{\{n_s\}} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s}$$

其中求和 $\sum_{\{n_s\}}$ 中的 $\{n_s\}$ 要满足约束条件 $N = \sum_s n_s$ 。

这个约束引起数学问题。我们不得不采用巨正则配分函数来回避这个问题。

$$\begin{aligned}
\Xi(T, N, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_{\{n_s\}} l\omega_{\{n_s\}} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}} l\omega_{\{n_s\}} e^{-\alpha \sum_s n_s} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}} l\omega_{\{n_s\}} \prod_s [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \\
&= \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \dots \prod_s \prod_{\omega_s} [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \\
&= \left(\sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}]^{n_1} \right)^{\omega_1} \left(\sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)}]^{n_2} \right)^{\omega_2} \dots \\
&= \prod_k \left(\sum_{n_s=0}^{n_s^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \right)^{\omega_k}
\end{aligned}$$

(1) 电子, 质子, ^3He 等是费米子。从自旋统计角度上讲, 自旋为半整数的是费米子。对费米子, 泡利不相容原理禁止多于一个的粒子占据这个状态。因此, $n_s = 0$ 或 1 , 由此给出费米-狄拉克统计的配分函数

$$\Xi_{FD} = \prod_s [1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{\omega_s}$$

(2) ^4He , D核等是玻色子。从自旋统计角度上讲, 自旋为整数的是玻色子。对玻色子, 由于非负整数个玻色子可以占据单一量子态。因此, $n_s = 0, 1, 2, \dots, \infty$, 由此给出玻色-爱因斯坦统计的配分函数

$$\Xi_{BE} = \prod_s \left[\sum_{n_s=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{n_s} \right]^{\omega_s} = \prod_s [1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{-\omega_s}$$

其中我们使用了关系式 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = (1 - x)^{-1}$, $x < 1$ 。

由(1)和(2), 我们有

$$\Xi_{FD/BE} = \prod_s (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s} = \prod_s \Xi_s^{FD/BE}$$

其中

$$\Xi_s^{FD/BE} = (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s}$$

由公式

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_T$$

可求得平均粒子数为

$$\begin{aligned}
\bar{N}_{FD/BE} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_{FD/BE}}{\partial \mu} \right)_T \\
&= \pm k_B T \beta \sum_s \omega_s \frac{\pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} \\
&= \sum_s \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1}
\end{aligned}$$

它可以写成

$$\bar{N}_{FD/BE} = \sum_s \bar{n}_s^{FD/BE}$$

单粒子状态s中的平均粒子数为

$$\bar{n}_s^{FD/BE} = \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1}$$

或

$$\begin{aligned}
\bar{n}_s^{FD/BE} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_s^{FD/BE}}{\partial \mu} \right)_T \\
&= \pm k_B T \omega_s \frac{\pm \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} \\
&= \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1}
\end{aligned}$$

经典极限

费米和玻色两情形都将重现经典极限。在高温下 $\beta \ll 1$ ，泰勒展开使得

$$\begin{aligned}
\Xi_s^{FD/BE} \Big|_{\text{classical limit}} &= (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s} \\
&= [\exp(\pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})]^{\pm \omega_s} \\
&= \exp[\omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]
\end{aligned}$$

在经典极限下啊，我们希望粒子的平均距离 d_0 ($\bar{N}/V \simeq d_0^{-r}$) 比德布罗意波长 λ 压迫长，即经典时有

$$d_0 \gg \lambda$$

这导致 $e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \ll 1$ 。由于 $\epsilon_s > 0$ ，剩下的就是要求 $e^{\beta\mu} \ll 1$ 。由于

$$\begin{aligned}
\frac{\bar{N}}{V} &= \frac{1}{V} \sum_s \omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \\
&= \frac{1}{V} e^{\beta\mu} \sum_s \omega_s e^{-\beta\epsilon_s} \\
&= \frac{1}{V} e^{\beta\mu} \int \frac{d^r q d^r p}{h^r} e^{-\beta\epsilon(p)} \\
&= \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^r} = \lambda^{-r} e^{\beta\mu}
\end{aligned}$$

如果 $e^{\beta\mu} \ll 1$ ，那么 $\frac{\bar{N}}{\bar{V}} \ll \lambda^{-r}$ ，即， $d_0^{-r} \ll \lambda^{-r}$ 。则有

$$d_0 \gg \lambda$$

因此， $e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \ll 1$ 使得我们回到经典极限。

经典极限下的粒子数分布为

$$\begin{aligned} \bar{a}_s^{MB} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_s}{\partial \mu} \right)_T \\ &= k_B T \omega_s [\pm \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] \\ &= \omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \end{aligned}$$

这正是麦克斯韦-波尔兹曼分布。

需要强调的是：在上面的分析中，高温意味着 $k_B T \gg \Delta\epsilon$ （分立性模糊）和粒子间距远远大于德布罗意热波长（量子全同性不重要）。只有分立性和量子全同性不重要同时满足才能回到经典情形。

对玻色-爱因斯坦分布，如果基态的能量为零，则基态的占据数为

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

但是占据数必须是非负的，那么

$$e^{-\beta\mu} - 1 \geq 0$$

$$e^{-\beta\mu} \geq 1$$

这要求

$$\mu \leq 0$$

这就是说，化学势必须小于基态能量自洽地保证平均占据数为正。

对费米-狄拉克分布，粒子数总为正，化学势可正可负。但是需注意

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1}$$

费米-狄拉克分布的这个定性特征表现为分布有个量级为 $k_B T$ 宽度的坠落。在 $\epsilon > \mu$ 和 $\epsilon < \mu$ 的 $k_B T$ 宽度内的对称性称为粒子-空穴对称。在 $T \rightarrow 0$ 极限下，在 $\epsilon = \mu$ 形成垂直的峭壁，对应的 $\epsilon = \mu$ 称为费米能（费米能级）。如果温度足够的低，要求 $\mu > 0$ 。这是由于，如果 $\mu < 0$ ，

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1} = \frac{1}{e^{\beta|\mu|} + 1} \rightarrow 0$$

也就是说温度非常低的话，负 μ 下，没有粒子。所以，对有限粒子数情形，必须 $\mu > 0$ 。这是强简并费米子情形。

再回顾为了获得经典极限，如果温度不是十分高，我们必须取占据数0的极限来避免粒子间的量子干涉。化学势是把粒子添加到系统所要做“功”的量度。因而，我们必须使得化学势非常的小， $\mu \searrow -\infty$ 。

在这个极限下，玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克分布都趋向与麦克斯韦-波尔兹曼分布

$$\begin{aligned}\langle n_i \rangle &= \lim_{\mu \searrow -\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} \\ &= \lim_{\mu \searrow -\infty} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} e^{\beta|\mu|} \mp 1} \\ &= e^{-\beta|\mu|} e^{-\beta\varepsilon_i} = N e^{-\beta\varepsilon_i}\end{aligned}$$

其中

$$N = e^{-\beta|\mu|} = e^{\beta\mu}$$

是由系统中总粒子数确定的归一化常数。

注意到 $\mu \rightarrow -\infty$ ，对应于远离量子效应情形。对玻色子量子效应在 $\mu \simeq 0$ 非常明显，而对费米子量子效应在 $\mu > 0$ 非常明显。

热力学公式

(1) 理想系统的压强

我们先回到我们以前定义的巨热力势 $\Omega(T, V, \mu)$

$$J(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu\bar{N} = -k_B T \ln \Xi$$

因为基本方程给出

$$\bar{E} = U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

则

$$\Omega(T, V, \mu) = TS - pV + \mu N - TS - \mu\bar{N} = -pV$$

即

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln \Xi(T, V, \mu)$$

其中

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N) \\ &= \sum_{\text{microstates}} e^{-\beta(H - \mu N)}\end{aligned}$$

这里求和是对所有可能的微观状态求和（所有可能的粒子占据情形）。

下面我们利用这个公式来讨论压强性质。

由

$$\Xi_s^{BE}(\beta, \mu) = \frac{\omega_s}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}}$$

和

$$\Xi_s^{FD}(\beta, \mu) = \omega_s (1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})$$

压强为

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi(T, V, \mu) = \mp \omega_s \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})$$

而经典极限，使得化学势非常的小， $\mu \searrow -\infty$ ，则有

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \mp \omega_i \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \\ &= \mp \omega_i \ln(1 \mp e^{-\beta\epsilon_i} e^{-\beta|\mu|}) \\ &\approx \mp \omega_i \ln \exp(\mp e^{-\beta\epsilon_i} e^{-\beta|\mu|}) \\ &= \omega_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \end{aligned}$$

(2) 由压强我们可以看到费米子和玻色子系统的区别。(a) 如果 T, V, μ 相同，则由相同单粒子能量态的粒子所组成系统的压强表现出

$$p_{BE} > p_{MB} > p_{FD}$$

取

$$x = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

我们来比较 $-\ln(1-x)$ ， $\ln e^x$ ，和 $\ln(1+x)$ 。由于 $x \in (0, 1)$ 时，我们有

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

和

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \cdots > 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots = e^x > 1 + x$$

则

$$-\ln(1-x) > x > \ln(1+x)$$

从而得到

$$p_{BE} > p_{MB} > p_{FD}$$

这时，粒子数不同，

$$N_{BE} > N_{MB} > N_{FD}$$

从而撞击器壁的力就各不相同，以至于表现出来的压强不同。

相反，(b) 如果 T, V, N 相同（这种情形比上面情形更为人感兴趣），则有

$$p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}$$

我们来证明之。考虑到

$$\frac{p_{FD} V}{k_B T} = \ln \Xi_{FD}$$

和

$$\frac{p_{BE}V}{k_B T} = \ln \Xi_{BE}$$

而

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi_{MB}}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{\beta} \sum_s \omega_s \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} = \ln \Xi_{MB}$$

所以

$$\frac{p_{MB}V}{k_B T} = \ln \Xi_{MB} = \langle N \rangle$$

因此，我们需要来证明

$$\ln \Xi_{FD} > \langle N \rangle > \ln \Xi_{BE}$$

鉴于 N 不变，那么 $\langle N \rangle_{FD} = \langle N \rangle_{BE} = \langle N \rangle$ 。

我们来看第一个不等式

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{FD} - \langle N \rangle_{FD} &= \omega_i \ln(1+x) - \frac{\omega_i}{1+x^{-1}} \\ &= \omega_i \left[\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \right] \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \ln(1+x) - \frac{x}{1+x} &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} - x \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(1 - \frac{1}{n} \right) x^n \end{aligned}$$

由于 $x > 0$ ，所以 $\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} > 0$ 。那么

$$\ln \Xi_{FD} - \langle N \rangle_{FD} > 0$$

意味着

$$p_{FD} > p_{MB}$$

同理

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{BE} - \langle N \rangle_{BE} &= -\omega_i \ln(1-x) - \frac{\omega_i}{x^{-1} - 1} \\ &= \omega_i \left[\ln(1-x) - \frac{x}{1-x} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln(1-x) - \frac{x}{1-x} &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} - \sum_{n=1}^{\infty} x^n \\ &= -\sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{n} \right) x^n \end{aligned}$$

因为 $x > 0$, 所以

$$\ln \Xi_{BE} - \langle N \rangle_{BE} < 0$$

。从而

$$p_{MB} > p_{BE}$$

合起来则有

$$p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}$$

(3) 普适压强-内能 (P-E) 关系式

$$\begin{aligned} pV &= \mp k_B T \sum_s \omega_s \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}) \\ &= \mp k_B T \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \end{aligned}$$

其中 $D(\varepsilon)$ 是在体积 V 中单粒子态密度。

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \varepsilon_s \langle n_s \rangle = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle \\ &= \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \mp 1} \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} pV &= \mp k_B T \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \\ &= \mp k_B T \int d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right)' \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \\ &= \mp k_B T \left[\int d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right)' \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \right]_0^\infty \\ &\quad \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \\ &= \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \end{aligned}$$

考虑到

$$\frac{1}{h^3} \int_{q \in V} dq \int_{|p| < \sqrt{2m\varepsilon}} dp = \int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon')$$

对自由粒子

$$\begin{aligned}\frac{1}{h^3} \int_{q \in V} dq \int_{|p| < \sqrt{2m\varepsilon}} dp &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\varepsilon \left(\sqrt{2m\varepsilon'}\right)^2 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon'}} d\varepsilon' \\ &= \int_0^\varepsilon 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon'} d\varepsilon'\end{aligned}$$

得能态密度

$$D(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

注意 $D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$, 也就是说 $\varepsilon = 0$ 时, $D(\varepsilon) = 0$ 。

由于

$$\int_0^\varepsilon \varepsilon'^{1/2} d\varepsilon' = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} = \frac{2\varepsilon}{3} \varepsilon^{1/2}$$

则有

$$\int_0^\varepsilon D(\varepsilon') d\varepsilon' = \frac{2\varepsilon}{3} D(\varepsilon)$$

带入上面 pV 的方程

$$\begin{aligned}pV &= \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ &= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ &= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \frac{\pm \beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \\ &= \frac{2}{3} \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \\ &= \frac{2}{3} E\end{aligned}$$

即

$$pV = \frac{2}{3} E$$

(4) 内能和熵

由吉布斯-杜亥姆关系式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

我们有

$$s(T, \mu) = \frac{S}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu$$

和

$$n(T, \mu) = \frac{N}{V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T$$

内能为

$$\varepsilon = \frac{E}{V} = Ts - p + \mu n$$
$$p = \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

$$\begin{aligned} n(T, \mu) &= - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \\ &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \frac{\mp \beta e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} \\ &= \frac{1}{V} \sum_i n_i \end{aligned}$$

熵

$$s(T, \mu) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{k_B}{V} \sum_i [\pm (1 \pm n_i) \ln (1 \pm n_i) - n_i \ln n_i]$$

能量

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{k_B T}{V} \sum_i [\pm (1 \pm n_i) \ln (1 \pm n_i) - n_i \ln n_i] \\ &\quad \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \end{aligned}$$

利用

$$1 \pm n_i = 1 \pm \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} = \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

和

$$\ln (1 \pm n_i) = - \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i (1 \pm n_i) \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln n_i \\
&\quad \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\
&= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \\
&\quad - T \sum_i n_i \ln n_i \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\
&= -\frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln n_i + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\
&= -\frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \\
&\quad + \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\
&= \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \beta (\varepsilon_i - \mu) + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\
&= \frac{1}{V} \sum_i n_i \varepsilon_i
\end{aligned}$$

(5) 使用粒子态密度的连续极限, 我们有

$$\sum_i \rightarrow \frac{V}{(2\pi^3)} g \int d^3 k$$

压强可写成

$$p(T, \mu) = \mp \frac{k_B T}{(2\pi^3)} g \int d^3 k \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}]$$

其中g是内部自由度导致的动量k能级的简并度。

$$n(T, \mu) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k n_0(k)$$

$$s(T, \mu) = \frac{k_B}{(2\pi)^3} \int d^3 k [\pm (1 \pm n_0) \ln (1 \pm n_0) - n_0 \ln n_0]$$

$$\varepsilon = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k \varepsilon(k) n_0(k)$$

其中

$$n_0(k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(k) - \mu)} \mp 1}$$

1.1 粒子数的平衡分布

1.1.1 亥姆赫兹自由能和最小值条件

我们考虑 N 个经典粒子或遵从费米-狄拉克或波色-爱因斯坦统计的理想气体，气体盛放在与温度为 T 的热库相接触体积为 V 的容器中，我们的问题是气体分子的粒子数分布。

假定系统的能级可排成

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \cdots \leq \epsilon_s \leq \cdots$$

对应的简并度为 ω_s ，也就是说 ω_s 个态具有相同的能量使得，第 s 能级包含有 ω_s 个单粒子态，它们的能量取为 ϵ_s 。这样气体的状态就可以由占据数的集合来标定

$$a_1, a_2, \cdots, a_s, \cdots$$

其中 a_s 是粒子占据第 s 能级 ω_s 个单粒子态的总数。由于气体由 N 个粒子组成，那么有约束条件

$$\sum_s a_s = N$$

这里求和跑遍所有态的组。

为了给出气体的平衡性质，我们可以首先导出气体以占据数为变量的亥姆赫兹自由能表达式。这是因为等温等容时系统的亥姆赫兹自由能达最小值，因而，我们相对于占有数最小化自由能来确定平衡的平均粒子对各能级的分布。

我们知道自由能为

$$F = E - TS$$

它与能量和熵相联系。对占有数集合 $a_1, a_2, \cdots, a_s, \cdots$ 标定的状态，能量为

$$E = \sum_s \epsilon_s a_s$$

系统的熵 S 与它的统计权重 $\Omega = \Omega(a_1, a_2, \cdots, a_s, \cdots)$ 通过波尔兹曼熵定义联系起来

$$S = k_B \ln \Omega$$

设 $\Omega_s(a_s)$ 为 a_s 个粒子填充第 s 能级的 ω_s 个态的方式数。由于不同组内的粒子排列方式是相互独立的，那么

$$\Omega = \prod_{s=1}^{\infty} \Omega_s(a_s)$$

因而

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \sum_s \ln \Omega_s(a_s)$$

从而,

$$F = F(N_1, N_2, \dots) = \sum_s [\epsilon_s a_s - k_B T \ln \Omega_s(a_s)]$$

现在关于占有数 $a_1, a_2, \dots, a_s, \dots$ 最小化 F 。由于占据数并非相互独立, 它们受限于总粒子数的约束条件。因而, 占有数不会相互独立地变化。我们可以剔除一个特殊的占有数, 例如, a_j , 它可以由其它的占有数来给出

$$a_j = N - \sum_{s \neq j} a_s$$

那么

$$F = \sum_{s \neq j} [\epsilon_s a_s - k_B T \ln \Omega_s(a_s)] + [a_j \epsilon_j - k_B T \ln \Omega_j(a_j)]$$

或者引入拉格朗日乘子 μ , 把 F 写成

$$F = \sum_s [\epsilon_s a_s - k_B T \ln \Omega_s(a_s)] + \mu \left[N - \sum_s a_s \right]$$

F 的最小值由

$$\frac{\partial F}{\partial a_s} = 0, \quad s = 1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots$$

确定。由

$$\frac{\partial F}{\partial a_s} = \left[\epsilon_s - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} \right] + \left[\epsilon_j - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_j(a_j)}{\partial a_j} \right] \frac{\partial a_j}{\partial a_s} = 0$$

和

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_s} = \frac{\partial}{\partial a_s} \left[N - \sum_{s' \neq j} a_{s'} \right] = -1$$

$s = 1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots$, 我们得

$$\left[\epsilon_s - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} \right] = \left[\epsilon_j - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_j(a_j)}{\partial a_j} \right]$$

$s = 1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots$ 。这个关系式表明中括号中的表达式对所有组 $s = 1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots$ 都有相同的值, 即

$$\epsilon_s - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} = \mu, \quad s = 1, 2, \dots$$

其中对所有组 μ 都相同。事实上, 由引进拉格朗日乘子的自由能, 通过 $\frac{\partial F}{\partial a_s} = 0$ 也可以得到

$$\epsilon_s - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} - \mu = 0$$

上式可写成

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} &= \frac{\epsilon_s}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \\ &= \alpha + \beta \epsilon_s, \quad s = 1, 2, \dots\end{aligned}$$

其中

$$\alpha = -\beta \mu$$

和

$$\beta = 1/k_B T$$

1.1.2 统计权重 $\Omega_i(N_i)$

进一步我们需要确定统计权重 $\Omega_i(N_i)$ 。为此，我们要考虑费米子和波色子的不同分开来讨论。

考虑两个全同粒子构成的系统，系统只有三个单粒子态。像经典力学那样，假如粒子被看成是可区分时，它们可以用 A 和 B 来标记，但是如果两个粒子是不可区分时，两个粒子就必须用相同的标记来记，即 A 。可区分经典粒子或不可区分的波色子和费米子的所有状态表示如下

经典粒子			波色子			费米子		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
—	— — — —	—	—	— — — —	—	—	— — — —	—
AB			AA					
	AB			AA				
		AB			AA			
A	B		A	A		A	A	
B	A							
A		B	A		A	A		A
B		A						
	A	B		A	A		A	A
	B	A						

可见经典时，有9个不同的微观状态，但是对波色子只有6个微观状态，费米子只有3个微观状态。此外，两粒子占据相同状态的几率与占据不同状态的几率之比，经典情形为0.5，波色子为1.0，费米子为0。因此，置换对称性的要求限制了状态数目，特别是对费米子。

波尔兹曼系统：

通常波尔兹曼系统对应的是可区分的经典粒子。那么 a_s 可区分的粒子来填充 ω_s 不可区分的态。当态被填充后，也就由可区分的粒子把态区分了。为此，我们可以等价地看成把 a_s 个不可区分的粒子来填充 ω_s 个可区分的态。

考虑这 ω_s 态是可区分的， a_s 中每一个粒子都可占据这 ω_s 个单粒子态任何一个，每个粒子占据这 ω_s 个单粒子态时是彼此独立的，因此，可能的占据方式数为

$$\omega_s^{a_s}$$

考虑粒子不可区分性，引入吉布斯修正因子 $(1/a_s!)$ 。由于 a_s 中哪个粒子来占据哪个单粒子态从态 s 的角度看不增添新的状态，所以要从方式数中除去 a_s 个粒子的交换数 $a_s!$ 。因此，可得 a_s 个粒子占据 s 能态上 ω_s 个量子态的方式数为

$$\Omega_s^{(MB)}(a_s) = \frac{\omega_s^{a_s}}{a_s!}$$

吉布斯因子正确地计及不同量子状态的粒子置换。对同一量子态中的粒子并不必要。当低密度时 $a_s \ll \omega_s$ ，这时只有很小的机会使得所有的粒子都处在相同的量子态。

对波色和费米系统，粒子和同一能级的简并状态都是不可区分的。那么不同于对波尔兹曼经典粒子系统，粒子和状态要同时考虑。

波色系统：

对遵从波色-爱因斯坦统计的粒子，每个态可容纳的粒子数不受限制，也就是说，可以填充任意多的粒子。考虑第 s 能级，并想象这组中的 a_s 个粒子一字排开， $\omega_s - 1$ 个配位把这些粒子分隔成 ω_s 个粒子集合。态和粒子排成一排个数 $\omega_s + a_s$ ，其中打头的是一个态，它后面排的总数为 $a_s + \omega_s - 1$ ，那么它们的可能排列组合方式为 $(a_s + \omega_s - 1)!$ 。

每个集表示占据一个单粒子态的粒子，这些粒子的各种排列不带来新的状态，所以要从中去掉粒子之间的交换数 $a_s!$ 。同样， $\omega_s - 1$ 个配位的交换不带来新的状态，也要去除它们的交换数 $(\omega_s - 1)!$ 。

那么 a_s 个粒子占据 s 能态上 ω_s 个量子态的方式数为

$$\Omega_s^{(BE)}(a_s) = \frac{(a_s + \omega_s - 1)!}{a_s! (\omega_s - 1)!}$$

分母中的 $a_s!$ 和 $(\omega_s - 1)!$ 是置换粒子和配位的方式数，粒子间的置换或配位间的置换不会带来新的排列，所以要从总的方式数中扣除。

如果有条件 $\omega_s \gg 1$ ，上式可写成

$$\Omega_i^{(BE)}(a_s) = \frac{(a_s + \omega_s)!}{a_s! \omega_s!}$$

费米系统：

对遵从费米-狄拉克统计的粒子，它们遵从泡利不相容原理。每个量子态或者有一个粒子，或者空着，即，每个态最多只能容纳一个粒子。对第 s 能级， $\omega_s \geq a_s$ 。我们必须从构成该组的 ω_s 个单粒子态中选 a_s 个不同的单粒子态，其中占据的态个数为 a_s ，空着的态个数为 $\omega_s - a_s$ 。那么 G_i 的各种排列组合数 $\omega_s!$ 去除占据了的态的各种

排列组合数 $a_s!$ 和空着的态的各种排列组合数 $(\omega_s - a_s)!$ 就得到 a_s 个粒子占据 s 能态上 ω_s 个量子态的方式数为

$$\Omega_s^{(FD)}(a_s) = \frac{\omega_s!}{a_s!(\omega_s - a_s)!}$$

事实上,在非简并条件(经典极限条件)下,波色系统和费米系统的粒子填充量子态的方式数可以回到波尔兹曼系统的填充方式数。 $\frac{a_s}{\omega_s} \ll 1$ 是非简并性条件,也就是经典极限条件。 $\frac{a_s}{\omega_s}$ 是第 s 能级中一个量子态平均的占据粒子数。 $\frac{a_s}{\omega_s} \ll 1$ 意味着同一量子态上有多于一个粒子的几率很小,因此能级 s 直接对应于填充的单粒子,也就等价于非简并。

计算如下

$$\begin{aligned}\Omega_s^{(BE)}(a_s) &= \frac{(a_s + \omega_s - 1)! (a_s + G_i)!}{a_s! (\omega_s - 1)! N_i! G_i!} \\ &= \frac{(a_s + \omega_s - 1)(a_s + \omega_s - 2)(a_s + \omega_s - 3) \cdots \omega_s (\omega_s - 1)!}{a_s! (\omega_s - 1)!} \\ &= \frac{(a_s + \omega_s - 1)(a_s + \omega_s - 2)(a_s + \omega_s - 3) \cdots \omega_s}{a_s!} \\ &= \frac{\omega_s^{a_s} \left(1 + \frac{a_s-1}{\omega_s}\right) \left(1 + \frac{a_s-2}{\omega_s}\right) \left(1 + \frac{a_s-3}{\omega_s}\right) \cdots \left(1 + \frac{1}{\omega_s}\right) 1}{a_s!}\end{aligned}$$

$\frac{a_s}{\omega_s} \ll 1$ 时

$$\Omega_s^{(BE)}(a_s) \simeq \frac{\omega_s^{a_s}}{a_s!}$$

同理,对费米子,我们有

$$\begin{aligned}\Omega_s^{(FD)}(a_s) &= \frac{\omega_s!}{a_s! (\omega_s - a_s)!} \\ &= \frac{\omega_s (\omega_s - 1) \cdots (\omega_s - a_s + 1)}{a_s!} \\ &= \frac{\omega_s^{a_s} 1 \left(1 - \frac{1}{\omega_s}\right) \cdots \left(1 - \frac{a_s-1}{\omega_s}\right)}{a_s!}\end{aligned}$$

那么在 $\frac{a_s}{\omega_s} \ll 1$ 时

$$\Omega_s^{(FD)}(a_s) \simeq \frac{\omega_s^{a_s}}{a_s!}$$

1.1.3 麦克斯韦-波尔兹曼分布、费米-狄拉克分布、和波色-爱因斯坦分布

对 $N \gg 1$, 采用斯特林公式

$$\ln N! = N \ln N - N$$

设 ω_s 和 a_s 都远远大于1, 我们有

$$\begin{aligned}\ln \Omega_s^{(MB)}(a_s) &= a_s \ln \omega_s - \ln a_s! \\ &= a_s \ln \omega_s - a_s \ln a_s + a_s\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}\ln \Omega_s^{(FD/BE)}(a_s) &= \pm \ln \omega_s! \mp \ln (\omega_s \mp a_s)! - \ln a_s! \\ &= \pm \omega_s \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) \ln (\omega_s \mp a_s) - a_s \ln a_s\end{aligned}$$

因此, 我们有

$$\frac{\partial \ln \Omega_s^{(MB)}(a_s)}{\partial a_s} = \ln \frac{\omega_s}{a_s}$$

和

$$\frac{\partial \ln \Omega_s^{(FD/BE)}(a_s)}{\partial a_s} = \ln \frac{\omega_s \mp a_s}{a_s}$$

代入到前面给出的 $\frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial a_s} = \alpha + \beta \epsilon_s$, 可得

$$\ln \frac{\omega_s}{a_s} \Big|_{MB} = \alpha + \beta \epsilon_s$$

和

$$\ln \frac{\omega_s \mp a_s}{a_s} \Big|_{(FD/BE)} = \alpha + \beta \epsilon_s$$

即

$$\frac{a_s^{(MB)}}{\omega_s} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}$$

和

$$\frac{a_s^{(FD/BE)}}{\omega_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1}$$

这个表达式告诉我们温度为 T 时热平衡中理想气体中经典粒子或波色子或费米子如何在各个单粒子态组中分布。

由 F 的最小值由方程 $\frac{\partial F}{\partial a_s} = 0$ 所得到的分布对应的是系统达到平衡态是能级 s 上的平均粒子数。因此。假如用 s 来标记该组内的态, 简并度为 ω_s , 我们可以写成第 s 能态的平均占有数分布为 \bar{n}_s

$$\bar{n}_s^{(MB)} = \omega_s e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}$$

这就是麦克斯韦-波尔兹曼分布, 和

$$\bar{n}_s^{(FD/BE)} = \frac{\omega_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1}$$

正号对应于费米-狄拉克分布和负号对应于波色-爱因斯坦分布，其中我们用严格的单粒子态能量 ϵ_s 替换了第 i 态组的能量 E_i 。这个表达式不再依赖于对态组的划分。

该表达式指：体积 V 处在温度 T 的热平衡中 N 个无相互作用经典粒子或费米子或波色子组成的气体第 s 能态的平均占据数 \bar{n}_s (注意我们强调了体积 V 是因为状态态依赖于 V)。

1.1.4 参量 μ 的物理

我们在上推导中曾引入了 α 或 μ ，那么我们要确认它的意思。约束条件

$$\sum_s a_s = N$$

可重新用平均粒子占据数 \bar{n}_s 写成

$$\sum_s \bar{n}_s = N$$

其中求和是对所有粒子态进行。由

$$\sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1} = N$$

可见参量 α 的选择必须使得平均占据数相加给出总的粒子数 N 。

由

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V} &= \sum_s \left[\epsilon_s - k_B T \frac{\partial \ln \Omega_s(a_s)}{\partial N} \right] \frac{\partial a_s}{\partial N} \\ &= \mu \sum_i \frac{\partial a_s}{\partial N} \\ &= \mu \frac{\partial}{\partial N} \sum_s a_s \\ &= \mu \end{aligned}$$

可见

$$\mu = \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V}$$

正是在热力学中定义的化学势（体积 V 中处于温度 T 热平衡下 N 个粒子系统的）。事实上，由 $F = -k_B T \ln Z$ 和 $\alpha = -\mu/k_B T$ ，我们可以用系统的配分函数写成

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V}$$

1.2 通过状态对填充粒子数的限制对麦克斯韦-波尔兹曼分布、波色-爱因斯坦分布、和费米-狄拉克分布的理解

另一种推导麦克斯韦-波尔兹曼分布、波色-爱因斯坦分布、和费米-狄拉克分布的方法。

假定系统内部变化使得粒子从一个状态变到另一个状态，而保持 E , V , N 不变。

考虑四个能态 ϵ_i 、 ϵ_j 、 ϵ_k 、和 ϵ_l 。假定 $\epsilon_k > \epsilon_i$ ，和 $\epsilon_j > \epsilon_l$ ，并且 $\Delta\epsilon = \epsilon_k - \epsilon_i = \epsilon_j - \epsilon_l$ 。设存在着两个相伴的跃迁：从 $i \rightarrow k$ 跃迁，同时伴随着另一个 $j \rightarrow l$ 的跃迁，其跃迁几率为 $T_{ij \rightarrow kl}$ 。

跃迁率正比于 i 和 j 能级的粒子平均占据比率 $\tilde{a}_i = \bar{n}_i/\omega_i$ ，即

$$R_{ij \rightarrow kl} = \tilde{a}_i \tilde{a}_j T_{ij \rightarrow kl}$$

如果我们只关心从 i 态跃迁出去，那么就要对所有相伴的 $j \rightarrow l$ 跃迁求迹，因而，从能级 i 跃迁出去的总比率为

$$R_{i, \text{出}} = \tilde{a}_i \sum_{j, k, l} \tilde{a}_j T_{ij \rightarrow kl}$$

类似地，我们可以求得进入到能级 i 的总比率

$$R_{i, \text{进}} = \sum_{j, k, l} \tilde{a}_k \tilde{a}_l T_{kl \rightarrow ij}$$

当系统处于平衡态，进出平衡，使得

$$R_{i, \text{出}} = R_{i, \text{进}}$$

代入上两式，我们有

$$\tilde{a}_i \sum_{j, k, l} \tilde{a}_j T_{ij \rightarrow kl} = \sum_{j, k, l} \tilde{a}_k \tilde{a}_l T_{kl \rightarrow ij}$$

由于时间反演不变性，我们有

$$T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$$

那么，对于 i, j, k, l 的每一组合，我们要求存在细致平衡原理

$$\tilde{a}_i \tilde{a}_j = \tilde{a}_k \tilde{a}_l$$

或它的对数

$$\ln \tilde{a}_i + \ln \tilde{a}_j = \ln \tilde{a}_k + \ln \tilde{a}_l$$

此外，能量守恒要求

$$\epsilon_i + \epsilon_j = \epsilon_k + \epsilon_l$$

引入乘子 β 后，两式合起来有

$$\ln \tilde{a}_i + \beta \epsilon_i + \ln \tilde{a}_j + \beta \epsilon_j = \ln \tilde{a}_k + \beta \epsilon_k + \ln \tilde{a}_l + \beta \epsilon_l$$

由于粒子数分布是能量的函数，而且所选四态 ϵ_i 、 ϵ_j 、 ϵ_k 、和 ϵ_l 任意，从而，上面表达式表示 $\ln \tilde{a}_i + \beta \epsilon_i$ 是与态 i 无关的量，即

$$\ln \tilde{a}_i = -\beta \epsilon_i - \alpha$$

从而，

$$\tilde{a}_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

这就是麦克斯韦-波尔兹曼分布

$$\bar{n}_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

上面的麦克斯韦-波尔兹曼分布不依赖于 k 和 l 两态的占有数。下面我们来考虑两个末态的特性对粒子数的约束。

考虑平衡态， $T_{ij \rightarrow kl}$ 是由 $i \rightarrow k$ 的跃迁率，由于能量守恒， $i \rightarrow k$ 的跃迁将伴随着 $j \rightarrow l$ 的跃迁。

假定跃迁率依赖于能级 k 和 l 的占有数。那么，对于波色子，由于量子态对容纳粒子数的个数没有限制。对于 $i \rightarrow k$ 和 $j \rightarrow l$ 的跃迁发生后，相应的 k 和 l 两状态的粒子各增加1，跃迁率正比与末态的粒子数使得 $R_{i,出}^{(波色子)} \propto T_{ij \rightarrow kl} (1 + \tilde{a}_k) (1 + \tilde{a}_l)$ 。然而对于费米子，由于泡里不相容原理对它们的约束，那么倘若原来 k 或 l 态已有粒子占据，那么跃迁到这个态的过程就不能发生，从而，跃迁率 $R_{i,出}^{(费米子)} \propto T_{ij \rightarrow kl} (1 - \tilde{a}_k) (1 - \tilde{a}_l)$ 。因此，我们有

$$R_{i,出} = \tilde{a}_i \sum_{j,k,l} \tilde{a}_j T_{ij \rightarrow kl} (1 \pm \tilde{a}_k) (1 \pm \tilde{a}_l)$$

同样的分析给出其逆过程

$$\begin{aligned} R_{i,进} &= \sum_{j,k,l} \tilde{a}_k \tilde{a}_l T_{kl \rightarrow ij} (1 \pm \tilde{a}_i) (1 \pm \tilde{a}_j) \\ &= (1 \pm \tilde{a}_i) \sum_{j,k,l} \tilde{a}_k \tilde{a}_l T_{kl \rightarrow ij} (1 \pm \tilde{a}_j) \end{aligned}$$

平衡时

$$\tilde{a}_i \sum_{j,k,l} \tilde{a}_j T_{ij \rightarrow kl} (1 \pm \tilde{a}_k) (1 \pm \tilde{a}_l) = (1 \pm \tilde{a}_i) \sum_{j,k,l} \tilde{a}_k \tilde{a}_l T_{kl \rightarrow ij} (1 \pm \tilde{a}_j)$$

由于时间反演不变性，

$$T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$$

那么，对于 i, j, k, l 的每一组合，我们要求

$$\tilde{a}_i \tilde{a}_j (1 \pm \tilde{a}_k) (1 \pm \tilde{a}_l) = \tilde{a}_k \tilde{a}_l (1 \pm \tilde{a}_i) (1 \pm \tilde{a}_j)$$

两边除以 $(1 \pm \tilde{a}_i) (1 \pm \tilde{a}_j) (1 \pm \tilde{a}_k) (1 \pm \tilde{a}_l)$ 得

$$\frac{\tilde{a}_i}{1 \pm \tilde{a}_i} \frac{\tilde{a}_j}{1 \pm \tilde{a}_j} = \frac{\tilde{a}_k}{1 \pm \tilde{a}_k} \frac{\tilde{a}_l}{1 \pm \tilde{a}_l}$$

取对数后

$$\ln \frac{\tilde{a}_i}{1 \pm \tilde{a}_i} + \ln \frac{\tilde{a}_j}{1 \pm \tilde{a}_j} = \ln \frac{\tilde{a}_k}{1 \pm \tilde{a}_k} + \ln \frac{\tilde{a}_l}{1 \pm \tilde{a}_l}$$

结合能量守恒

$$\epsilon_i + \epsilon_j = \epsilon_k + \epsilon_l$$

我们有

$$\ln \frac{\tilde{a}_i}{1 \pm \tilde{a}_i} = -\alpha - \beta \epsilon_i$$

两边取指数

$$\frac{\tilde{a}_i}{1 \pm \tilde{a}_i} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

重新组合

$$\tilde{a}_i \mp \tilde{a}_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

可得

$$\tilde{a}_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1}$$

可见当我们从“+”开始，对于波色子，由于 k 和 l 的粒子越多，出现跃迁的几率就越大，那么跃迁率 $R_{i,out} \propto (1 + \tilde{a}_k) (1 + \tilde{a}_l)$ 。应了那句话“拥有的越多，得到的越多”，给出的是玻色-爱因斯坦分布。

$$\bar{n}_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

当我们从“-”开始，对于费米子，由于泡里不相容原理，跃迁率 $R_{i,out} \propto (1 - \tilde{a}_k) (1 - \tilde{a}_l)$ ，给出的是费米-狄拉克分布。

$$\bar{n}_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$$

1.3 配分函数

1.3.1 费米-狄拉克或波色-爱因斯坦统计理想气体的配分函数

因为

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi$$

和

$$J(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$$

我们有

$$\ln \Xi = \frac{1}{k_B} S - \beta E + \mu \beta N$$

代入

$$E = \sum_{s=1}^{\infty} \epsilon_s a_s$$

和

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \sum_{s=1}^{\infty} \ln \Omega_s(a_s)$$

配分函数可写成

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_{s=1}^{\infty} [\ln \Omega_s(a_s) - \beta \epsilon_s a_s] + \mu \beta N \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} [\ln \Omega_s(a_s) - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \end{aligned}$$

利用

$$\ln \Omega_s^{(FD/BE)}(a_s) = \pm \omega_s \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) \ln (\omega_s \mp a_s) - a_s \ln a_s$$

平衡态时

$$a_s = \frac{\omega_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1}$$

取对数后, 得

$$\ln a_s = \ln \omega_s - \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1)$$

代入配分函数

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \sum_{s=1}^{\infty} [\pm \omega_s \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) \ln (\omega_s \mp a_s) - a_s \ln a_s - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} \left[\pm \omega_s \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) \ln \frac{\omega_s e^{\alpha + \beta \epsilon_s}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1} - a_s \ln a_s - \beta \epsilon_s a_s \right] - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} [\pm \omega_s \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) \ln \omega_s \mp (\omega_s \mp a_s) (\alpha + \beta \epsilon_s) \pm \omega_s \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1) \\
&\quad - a_s \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1) - a_s \ln \omega_s + a_s \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1) - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} [\mp \omega_s (\alpha + \beta \epsilon_s) + a_s \alpha \pm \omega_s \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1)] - \alpha N \\
&= \alpha N \pm \sum_{s=1}^{\infty} \omega_s \ln \left(\frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} \pm 1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}} \right) - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} \ln [1 \pm e^{-(\alpha + \beta \epsilon_s)}]^{\pm \omega_s}
\end{aligned}$$

单粒子态的求和可进一步写成

$$\ln \Xi = \sum_{s=1}^{\infty} \ln [1 \pm e^{-(\alpha + \beta \epsilon_s)}]^{\pm \omega_s} = \ln \prod_{s=1}^{\infty} [1 \pm e^{-(\alpha + \beta \epsilon_s)}]^{\pm \omega_s}$$

巨正则配分函数为

$$\Xi = \prod_s [1 \pm e^{-(\alpha + \beta \epsilon_s)}]^{\pm \omega_s}$$

1.3.2 麦克斯韦统计理想气体的配分函数

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \sum_{s=1}^{\infty} [\ln \Omega_s(a_s) - \beta \epsilon_s a_s] + \mu \beta N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} [\ln \Omega_s(a_s) - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N
\end{aligned}$$

利用

$$\begin{aligned}
\ln \Omega_i^{(MB)}(a_s) &= a_s \ln \omega_s - a_s \ln a_s + a_s \\
a_s &= \omega_s e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}
\end{aligned}$$

和

$$\ln a_s = \ln \omega_s - \alpha - \beta \epsilon_s$$

可得

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \sum_{s=1}^{\infty} [\ln \Omega_s(a_s) - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} [a_s \ln \omega_s - a_s \ln a_s + a_s - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} [a_s \ln \omega_s - a_s \ln \omega_s + \alpha a_s + \beta \epsilon_s a_s + a_s - \beta \epsilon_s a_s] - \alpha N \\
&= \alpha \sum_{s=1}^{\infty} a_s - \alpha N + \sum_{s=1}^{\infty} \omega_s e^{-\alpha - \beta \epsilon_s} \\
&= \sum_{s=1}^{\infty} \omega_s e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}
\end{aligned}$$

两边取指数，可得玻尔兹曼分布的配分函数

$$\Xi = \prod_{s=1}^{\infty} e^{\omega_s e^{-(\alpha + \beta \epsilon_s)}} = \prod_s e^{\bar{n}_s}$$

1.4 由巨正则分布推导三种分布

事实上，我们完全可以由上一章给出的巨正则分布再考虑了粒子的特征性质后推导三种分布。

巨正则分布对应于体积不变下一序列简并度为 $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s, \dots)$ 的能态 $(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_s, \dots)$ 在粒子数为 N 情形的状态呈现的几率 $(\rho_{N,1}, \rho_{N,2}, \dots, \rho_{N,s}, \dots)$ 。我们知道系统的统计性质完全由各个单粒子量子态上的粒子数所确定。那么，有多少粒子在 ρ_s 这样的几率下处在能态 ϵ_s 也对应地形成一个序列 $(a_1, a_2, \dots, a_s, \dots)$ 。这种处于各个单粒子量子态的一组粒子数被称为粒子数对单粒子态的一个分布。

设 s 表单粒子量子态。处在量子态 s 上的粒子数记为 a_s 。一组完整 a_s 构成的集合 $\{a_s\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的分布，简称分布。

系统的能量和总粒子数为

$$E = \sum_s \epsilon_s a_s$$

和

$$N = \sum_s a_s$$

作为开系，能量和粒子数都不是不变的。

通常，满足上面两式的分布 $\{a_s\}$ 出现的几率并不相同。通常所感兴趣的是在某一个给定单粒子量子态 s 上出现粒子数 a_s 的平均值 \bar{a}_s 。

由一组完整的平均值 $\overline{a_s}$ 构成的集合 $\{\overline{a_s}\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的平均分布。

下面我们通过巨正则分布来求 $\overline{a_s}$ 。

巨正则分布可写成

$$\rho_{N,\{a_s\}} = \frac{1}{\Xi} \Omega[\{a_s\}_N] e^{\beta(\mu N - E[\{a_s\}_N])}$$

其中配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{a_s\}_N} \Omega[\{a_s\}_N] e^{\beta(\mu N - E[\{a_s\}_N])}$$

在第 l 态上的平均粒子数

$$\begin{aligned} \overline{a_l} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{a_s\}_N} a_l \rho_{N,\{a_s\}} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{a_s\}_N} a_l \Omega[\{a_s\}_N] e^{\beta(\mu N - E[\{a_s\}_N])} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{a_s\}_N} a_l \Omega[\{a_s\}_N] e^{\sum_s \beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \end{aligned}$$

上式中求和是先对固定 N 的不同分布 $\{a_s\}_N$ 求和，然后再对 N 求和。

假如我们把两个分开的求和合并成对包含了各种不同 N 的所有分布 $\{a_s\}$ 求和，那么上式可写成

$$\overline{a_l} = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_s\}} a_l \Omega[\{a_s\}] e^{\sum_s \beta(\mu - \epsilon_s) a_s}$$

其中

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\{a_s\}} \Omega[\{a_s\}] e^{\sum_s \beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \\ &= \sum_{\{a_s\}} \Omega[\{a_s\}] \prod_s e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \\ &= \prod_s \sum_{a_s} \Omega_s[a_s] e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \\ &= \prod_s \Xi_s \end{aligned}$$

其中

$$\Xi_s = \sum_{a_s} \Omega_s[a_s] e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s}$$

那么

$$\begin{aligned}
\overline{a_l} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_s\}} a_l \Omega[\{a_s\}] e^{\sum_s \beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \\
&= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_s\}} a_l \Omega[\{a_s\}] \prod_s e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s} \\
&= \frac{1}{\Xi} \prod_s \sum_{a_s} a_l \Omega_s[a_s] e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s}
\end{aligned}$$

从求和中抽出第 l 态

$$\begin{aligned}
\overline{a_l} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{a_l} a_l \Omega_l[a_l] e^{\beta(\mu - \epsilon_l) a_l} \prod_{s \neq l} \Xi_s \\
&= \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} a_l \Omega_l[a_l] e^{\beta(\mu - \epsilon_l) a_l} \\
&= \frac{1}{\beta \Xi_l} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{a_l} \Omega_l[a_l] e^{\beta(\mu - \epsilon_l) a_l} \\
&= \frac{1}{\beta \Xi_l} \frac{\partial \Xi_l}{\partial \mu} \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_l}{\partial \mu}
\end{aligned}$$

对波色子

$$\begin{aligned}
\Omega_s^{(BE)}(a_s) &= \frac{(a_s + \omega_s - 1)!}{a_s! (\omega_s - 1)!} \\
\Xi_s &= \sum_{a_s} \Omega_s[a_s] e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s} = \sum_{N_s=0}^{\infty} \frac{(a_s + \omega_s - 1)!}{a_s! (\omega_s - 1)!} e^{\beta(\mu - \epsilon_s) a_s}
\end{aligned}$$

利用幂级数展开式

$$(1 - x)^{-n} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(n + j - 1)!}{j! (n - 1)!} x^j$$

比较 $x = e^{\beta(\mu - \epsilon_s)}$, $n = \omega_s$, 和 $j = a_s$, 所以

$$\Xi_l^{(BE)} = [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}]^{-\omega_l}$$

因此

$$\begin{aligned}
\overline{a_l} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_l}{\partial \mu} \\
&= -\omega_l \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}]}{\partial \mu} \\
&= \frac{\omega_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} - 1}
\end{aligned}$$

这正是波色-爱因斯坦分布。

对费米子

$$\Omega_s^{(FD)}(a_i) = \frac{\omega_s!}{a_s!(\omega_s - a_s)!}$$

$$\begin{aligned}\Xi_l &= \sum_{a_l=0}^{\omega_l} \Omega_l^{(FD)}(a_l) e^{\beta(\mu - \epsilon_l)a_l} \\ &= \sum_{a_l=0}^{\omega_l} \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} e^{\beta(\mu - \epsilon_l)a_l}\end{aligned}$$

由二项式展开式

$$(1+x)^n = \sum_{j=0}^n \frac{n!}{j!(n-j)!} x^j$$

比较可得

$$\Xi_l^{(FD)} = [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}]^{\omega_l}$$

所以

$$\begin{aligned}\bar{a}_l &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_l}{\partial \mu} \\ &= \omega_l \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}]}{\partial \mu} \\ &= \frac{\omega_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} + 1}\end{aligned}$$

这正是费米-狄拉克分布。

经典粒子

$$\Omega_s^{(MB)}(a_s) = \frac{\omega_s^{a_s}}{a_s!}$$

配分函数有

$$\begin{aligned}\Xi_l &= \sum_{N_l=0}^{\infty} \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} e^{\beta(\mu - \epsilon_l)a_l} \\ &= \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{1}{a_l!} [a_l e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}]^{a_l} \\ &= e^{a_l e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}}\end{aligned}$$

其中我们用了

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n$$

那么

$$\begin{aligned}\bar{a}_l &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_l}{\partial \mu} \\ &= \frac{1}{\omega_l \beta} \frac{\partial e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}}{\partial \mu} \\ &= \omega_l e^{\beta(\mu - \epsilon_l)}\end{aligned}$$

这正是麦克斯韦-波尔兹曼分布。

1.5 三种分布下占据数的比较

对于温度倒数 β 化学势 μ 系统中能量为 ϵ 的态平均占据数 \bar{n}

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon} + \gamma}$$

其中 γ 给出分布的统计性质，

$$\gamma = \begin{cases} 1, & \text{费米-狄拉克分布} \\ 0, & \text{麦克斯韦-波尔兹曼分布} \\ -1, & \text{波色-爱因斯坦分布} \end{cases}$$

通常便利地让能谱以 $\epsilon_0 = 0$ 为能量的参照，从而 $\epsilon \geq 0$ 。粒子数为正要求对波色子化学势非正，即， $-\infty < \mu \leq 0$ ，但对麦克斯韦-波尔兹曼分布和费米-狄拉克分布 μ 可取任何符号。

在 $\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \gg 1$ 极限下，三个分布皆为

$$\bar{n} = e^{-\alpha - \beta \epsilon}$$

这意味着平均占据数非常小 $\bar{n} \ll 1$ 。通常人们认为经典极限自然地对应于高温，但是这个比较演示了经典极限的更为冗繁的描述是“小的单轨道占据”，这不可分辨性问题的吉布斯分解变得精确。并非一定要求温度很大，即能态的分立谱近似地用联系相空间，但是我们必须要求对大非正化学势，其密度充分地小，使得经典极限条件满足

$$\mu \ll \epsilon - k_B T$$

当温度增大时，在固定的 ϵ ， μ 变得越来越负来满足这个条件。为了量度经典近似的精确性，我们对经典理想气体把化学势与由麦克斯韦-波尔兹曼分布得到的动量状

态的平均粒子数之和给出的密度联系起来,

$$\begin{aligned}
 \frac{N}{V} &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)} \\
 &= e^{\beta\mu} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \\
 &= e^{\beta\mu} \left(\frac{m}{\beta 2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\
 &= \lambda_B^{-3} e^{\beta\mu}
 \end{aligned}$$

解得化学势

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln \left(\lambda_B^3 \frac{N}{V} \right) = \frac{1}{\beta} \ln(n_Q)$$

显然, $\mu \ll 0$, $n_Q = \lambda_B^3 \frac{N}{V} \ll 1$ 。也就是说, 大的负化学势要求小的量子粒子聚集使得在特征温度下波包间最小重叠。费米-狄拉克和波色-爱因斯坦分布情形的化学势与密度间关系较为复杂, 但是在经典极限 $n_Q \ll 1$ 下, 变为麦克斯韦-波尔兹曼的结果。

1.6 在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下, 量子力学退化到经典力学。

全同粒子的不可区分性

量子力学中, 原则上全同粒子是不可区分的。分别处在坐标 (x', p') 和 (x'', p'') 的两个粒子的状态经典上是可以按照它们的坐标来区分。然而, 在量子力学观点上看, 这些是相同的单态。不可区分性导致波色和费米统计, 但是在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下, 给出 $1/N_A! N_B! \dots$ 因子。由于给定相空间代表点 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)$ 所产生的 $N!$ 个经典状态, 按这个原理它们必然相互相同, 从而, 全同粒子的不可区分性需要引入分母的 $N!$

一个由 N 个粒子组成的系统, 其哈密顿量为

$$H = \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

假定粒子是不可区分的。考虑粒子的对称性, 粒子处在体积 L^3 满足硬墙边界条件的波函数为

$$\psi(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N) = \frac{1}{\sqrt{N! n_{\mathbf{k}_1}! n_{\mathbf{k}_2}! \dots}} \sum \theta(P) P \prod_j \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j}$$

构成完备集, 其中 $n_{\mathbf{k}_j}$ 是第 \mathbf{k}_j 态中粒子的数目, P 是置换操作算符, 仅仅在集合 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 中交换粒子的方式数, 对波色系统 $\theta(P) = 1$, 但是对费米系统依赖于

置换 P 的偶奇 $\theta(P) = \pm 1$ 。对费米统计，上面波函数是一个行列式，而对波色米统计，上面波函数形式比较复杂。因此，考虑粒子的对称性后，我们有

$$\begin{aligned}
\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') &\equiv \frac{1}{N!} \sum \theta(P) P \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1) \delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}''_2) \cdots \delta(\mathbf{r}'_N - \mathbf{r}''_N) \\
&= \frac{1}{N! L^{3N}} \sum_{\mathbf{k}_1} \cdots \sum_{\mathbf{k}_N} \sum \theta(P) P \prod e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)} \\
&\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3N} N!} \int \cdots \int d\mathbf{k}_1 \cdots d\mathbf{k}_N \sum \theta(P) P \prod e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)} \\
\langle \mathbf{r}' | e^{-\beta H} | \mathbf{r}'' \rangle &= \exp \left[-\beta \left\{ \sum \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla'_i)^2 + V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right\} \right] \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{3N} N!} \int \cdots \int d\mathbf{k}_1 \cdots d\mathbf{k}_N \\
&\quad \exp \left[-\beta \sum \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla'_i)^2 - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right] \sum \theta(P) P \prod e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{3N} N!} \int \cdots \int d\mathbf{k}_1 \cdots d\mathbf{k}_N \sum \theta(P) P \prod e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)} \\
&\quad \exp \left[-\beta \sum \frac{1}{2m} (\hbar \mathbf{k}_i - i\hbar \nabla'_i)^2 - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right] \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{3N} N! \hbar^{3N}} \int \cdots \int d\hbar^3 \mathbf{k}_1 \cdots d\hbar^3 \mathbf{k}_N \sum \theta(P) P \prod e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)} \\
&\quad \exp \left[-\beta \sum \frac{1}{2m} (\hbar \mathbf{k}_i - i\hbar \nabla'_i)^2 - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right] \\
&= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int \cdots \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \sum \theta(P) P \prod e^{i \frac{\mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j)}{\hbar}} \\
&\quad \exp \left[-\beta \sum \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i - i\hbar \nabla'_i)^2 - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right]
\end{aligned}$$

在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下，

$$\begin{aligned}
&\lim_{\hbar \rightarrow 0} \exp \left[-\beta \sum \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i - i\hbar \nabla'_i)^2 - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right] \\
&= \exp \left[-\beta \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N) \right]
\end{aligned}$$

因此， $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下配分函数可求得

$$\begin{aligned}
&\int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r} \rangle \\
&= \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int \cdots \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \sum \theta(P) P e^{-\beta \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N)} \\
&= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \sum \theta(P) P e^{-\beta \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta V(\mathbf{r}'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N)}
\end{aligned}$$

这与经典配分函数一致。

2 理想波色气体

2.1 波色气体的化学势

理想波色气体的粒子数分布为

$$\bar{a}_s = \frac{\omega_s}{e^{-\beta\mu + \beta\epsilon_s} - 1}$$

对应的配分函数为

$$\Xi = \prod_s [1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{-\omega_s}$$

其对数有

$$\ln \Xi = - \sum_s \omega_s \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]$$

巨热力势为

$$J = k_B T \sum_s \omega_s \ln [1 - e^{-\beta\epsilon_s} e^{\beta\mu}]$$

假定最低能级为 $s = 0$ ，能量 $\epsilon_0 = 0$ ，而其它的 $\epsilon_s \neq 0$ ($s \neq 0$)

$$\ln \Xi = - \sum_{s=1} \omega_s \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] - \omega_0 \ln [1 - e^{\beta\mu}]$$

首先，我们来看波色子化学势的符号

取 $s = 0$ 时，能量 $\epsilon_0 = 0$ 的粒子占有数为

$$\bar{a}_0 = \frac{\omega_0}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

由于粒子数一定是非负的，即

$$\bar{a}_1 \geq 0$$

那么，对化学势能 μ 的取值我们有如下限制

$$e^{-\beta\mu} \geq 1$$

(注意 $e^{-\beta\mu} = 1$ 时 \bar{a}_0 发散，没定义)。两边取对数，得 $\ln e^{-\beta\mu} \geq 0$ ，即 $-\beta\mu \geq 0$ 。然而， $\beta > 0$ ，因此，波色子的化学势必须满足

$$\mu \leq 0$$

这就是说：波色子的化学势是非正的。 $\mu \rightarrow 0$ 导致 \bar{a}_0 发散，后面我们将讨论其带来的有意义结果。

当 $|\mu|$ 很大时，

$$e^{-\beta\mu} = e^{\beta|\mu|} \gg 1$$

也就是

$$e^{\beta\mu} \ll 1$$

$$\bar{a}_0 = \frac{\omega_0}{e^{-\beta\mu} - 1} \simeq \omega_0 e^{\beta\mu} \ll 1$$

即，最低能态上的粒子数可以忽略，从而我们可以借助微扰论来处理。

$$\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}, \quad |x| < 1$$

2.2 低密度， $e^{\beta\mu} \ll 1$ 极限情形

理想量子气体（巨正则系综）

$$\ln \Xi = \pm \sum_s \omega_s \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})$$

其中“+” 对应于费米子，而“-” 对应于玻色子。

对自由粒子，状态可以用波矢 \mathbf{k} 来标记。考虑周期性边界条件，我们有

$$k_\mu = \frac{2\pi n_\mu}{L}, \quad n_\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

其中 L 是空间尺度 $V = L^3$ 。

$$\begin{aligned} \sum_s \omega_s &\rightarrow \sum_\sigma \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^3} = \sum_\sigma \frac{V}{h^3} \int d\mathbf{p} = \sum_\sigma \frac{V}{h^3} \hbar^3 \int d\mathbf{k} \\ &= \sum_\sigma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} = V \frac{g_\sigma}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk \end{aligned}$$

由于与自旋无关，所以 $\sum_\sigma = g_\sigma = 2s + 1$ 表自旋简并度。

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{g_\sigma}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk = \frac{g_\sigma}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 \frac{dk}{d\epsilon} d\epsilon = \int_0^\infty D(\epsilon) d\epsilon$$

$$D(\epsilon) = \frac{g_\sigma}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\epsilon}$$

能态密度（单位体积单位能量间隔中能量为 ϵ 的状态数目）。

对非相对论粒子，色散关系为

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

相应的 k 矢可写成

$$k = \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}}$$

$$\begin{aligned} D(\epsilon) &= \frac{g_\sigma}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} = \frac{g_\sigma}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \\ &= \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} = \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{k_B T} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\epsilon}{k_B T}} \\ &= \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{\epsilon}{k_B T}} \end{aligned}$$

其中

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}$$

由于 $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ ，所以在能量为零时的状态为零。那么下面的积分中事实上是把零能的状态贡献没有计入。然而，在低密度极限下，当化学势的绝对值不是十分小时，零能态的占有数很小，相对于整个粒子数来讲可以忽略，那么在忽略 \bar{a}_0 时，我们有

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm V \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon \ln(1 \pm e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon}) \\ &= \pm V \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty \sqrt{y} dy \ln(1 \pm z e^{-y}) \end{aligned}$$

其中

$$y = \beta\epsilon$$

和

$$z = e^{\beta\mu} = e^{-\alpha}$$

压强可写成

$$\begin{aligned} P &= k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \pm k_B T \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \int_0^\infty \sqrt{y} dy \ln(1 \pm z e^{-y}) \\ &= \pm k_B T \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} \left[\sqrt{y} dy \ln(1 \pm z e^{-y}) \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty y^{3/2} \frac{\mp z e^{-y}}{1 \pm z e^{-y}} dy \right] \\ &= \frac{4g_\sigma}{3\sqrt{\pi} \lambda_T^3} k_B T \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y \pm 1} dy \end{aligned}$$

粒子数为

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \frac{dz}{d\alpha} = \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi} \lambda_T^3} V \int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{z^{-1} e^y \pm 1} dy$$

内能

$$\begin{aligned}
E &= - \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right|_z \\
&= \pm 3V \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}\lambda_T^4} \frac{d\lambda_T}{d\beta} \int_0^\infty \sqrt{y} dy \ln(1 \pm ze^{-y}) \\
&= \pm 3V \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \frac{1}{2\beta} \int_0^\infty \sqrt{y} dy \ln(1 \pm ze^{-y}) \\
&= \pm 3V \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \frac{1}{2\beta} \left[\sqrt{y} dy \ln(1 \pm ze^{-y}) \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty y^{3/2} \frac{\mp ze^{-y}}{1 \pm ze^{-y}} dy \right] \\
&= \frac{4g_\sigma}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \frac{3V}{2} k_B T \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{z^{-1}e^y \pm 1} dy
\end{aligned}$$

可见

$$E = \frac{3}{2} PV$$

即

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

记

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{y^{n-1}}{z^{-1}e^y + 1} dy = \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^n}$$

和

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{y^{n-1}}{z^{-1}e^y - 1} dy = \sum_{l=1}^\infty \frac{z^l}{l^n}$$

其中的 Γ 函数为

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$$

由于

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

所以

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

和

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

我们有

$$P = \frac{4g_\sigma}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} k_B T \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \begin{Bmatrix} f_{5/2}(z) \\ g_{5/2}(z) \end{Bmatrix} = \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} k_B T \begin{Bmatrix} f_{5/2}(z) \\ g_{5/2}(z) \end{Bmatrix}$$

$$N = \frac{2g_\sigma}{\sqrt{\pi}\lambda_T^3} V \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \left\{ \begin{array}{c} f_{3/2}(z) \\ g_{3/2}(z) \end{array} \right\} = \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} V \left\{ \begin{array}{c} f_{3/2}(z) \\ g_{3/2}(z) \end{array} \right\}$$

和

$$E = \frac{3}{2} \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} k_B T \left\{ \begin{array}{c} f_{5/2}(z) \\ g_{5/2}(z) \end{array} \right\}$$

或

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ \begin{array}{c} f_{5/2}(z) / f_{3/2}(z) \\ g_{5/2}(z) / g_{3/2}(z) \end{array} \right\}$$

和

$$PV = N k_B T \left\{ \begin{array}{c} f_{5/2}(z) / f_{3/2}(z) \\ g_{5/2}(z) / g_{3/2}(z) \end{array} \right\}$$

其中

$$\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{5/2}}}{\sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{3/2}}}$$

和

$$\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}}$$

z 很小时 ($z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} \ll 1$) , 我们可展开成

$$\begin{aligned} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} &= \frac{\sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{5/2}}}{\sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{3/2}}} \\ &= \frac{z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \cdots}{z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \cdots} \\ &= \frac{1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} + \cdots}{1 - \frac{z}{2^{3/2}} + \frac{z^2}{3^{3/2}} + \cdots} \\ &\simeq \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} + \cdots\right) \left(1 - \frac{z}{2^{3/2}} + \frac{z^2}{3^{3/2}} + \cdots\right) \\ &= 1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z}{2^{3/2}} + \cdots \\ &= 1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \cdots \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}
\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} &= \frac{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}} \\
&= \frac{z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \cdots}{z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \cdots} \\
&= \frac{1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} + \cdots}{1 + \frac{z}{2^{3/2}} + \frac{z^2}{3^{3/2}} + \cdots} \\
&\simeq \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} + \cdots\right) \left(1 - \frac{z}{2^{3/2}} - \frac{z^2}{3^{3/2}} + \cdots\right) \\
&= 1 + \frac{z}{2^{5/2}} - \frac{z}{2^{3/2}} + \cdots \\
&= 1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \cdots
\end{aligned}$$

因而

$$PV = Nk_B T \left(1 \pm \frac{z}{2^{5/2}} + \cdots\right)$$

和

$$N = \frac{g_{\sigma}}{\lambda_T^3} V \begin{Bmatrix} f_{3/2}(z) \\ g_{3/2}(z) \end{Bmatrix} = \frac{g_{\sigma}}{\lambda_T^3} V \begin{Bmatrix} z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \cdots \\ z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \cdots \end{Bmatrix}$$

令

$$y = \frac{\lambda_T^3}{g_{\sigma}} \frac{N}{V}$$

那么

$$y = \begin{Bmatrix} f_{3/2}(z) \\ g_{3/2}(z) \end{Bmatrix}$$

由此, z 是 y 的函数, 它可展开成

$$z = a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \cdots$$

对 $g_{3/2}(z)$ 来说, 它可写成

$$\begin{aligned}
g_{3/2}(z) &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \\
&= a_1 y + \left(a_2 + \frac{a_1^2}{2^{3/2}}\right) y^2 + \left(a_3 + \frac{2a_1 a_2}{2^{3/2}} + \frac{a_1^3}{3^{3/2}}\right) y^3 \\
&\quad + \left(a_4 + \frac{2a_1 a_3 + a_2^2}{2^{3/2}} + \frac{3a_1^2 a_2}{3^{3/2}} + \frac{a_1^4}{8}\right) y^4 + \cdots
\end{aligned}$$

但是

$$y = g_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{n^{3/2}}$$

两边系数相等, 得

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -\frac{1}{2^{3/2}} \\ a_3 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \\ a_4 &= -\frac{1}{8} - \frac{5}{8^{3/2}} + \frac{5}{6^{3/2}} \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

代入到 z 的表达式, 有

$$\begin{aligned} z &= y - \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) y^4 + \dots \\ &= \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} \frac{N}{V} - \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^6}{g_\sigma^2} \frac{N^2}{V^2} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^9}{g_\sigma^3} \frac{N^3}{V^3} - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^{12}}{g_\sigma^4} \frac{N^4}{V^4} + \dots \end{aligned}$$

波色气体的状态方程为

$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \dots \right) \\ &= Nk_B T \left[1 - \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} g_\sigma} \frac{N}{V} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) \frac{\lambda_T^6}{g_\sigma^2} \frac{N^2}{V^2} - \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} - \frac{2}{6^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^9}{g_\sigma^3} \frac{N^3}{V^3} + \dots \right] \end{aligned}$$

可见, 理想波色子气体的压强相对于经典气体的值减弱, 这来自于波色子自旋统计性质。就好像在粒子间存在着“有效的吸引”。这正是波色子占据相同状态的粒子数目不受限制的后果。

对 $f_{3/2}(z)$ 我们可以做同样的计算, 得

$$\begin{aligned} z &= y + \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) y^4 + \dots \\ &= \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} \frac{N}{V} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^6}{g_\sigma^2} \frac{N^2}{V^2} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^9}{g_\sigma^3} \frac{N^3}{V^3} + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^{12}}{g_\sigma^4} \frac{N^4}{V^4} + \dots \end{aligned}$$

费米气体的状态方程为

$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \dots \right) \\ &= Nk_B T \left[1 + \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} g_\sigma} \frac{N}{V} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) \frac{\lambda_T^6}{g_\sigma^2} \frac{N^2}{V^2} + \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} - \frac{2}{6^{3/2}} \right) \frac{\lambda_T^9}{g_\sigma^3} \frac{N^3}{V^3} + \dots \right] \end{aligned}$$

可见, 理想费米子气体的压强相对于经典气体的值增强, 这来自于费米子所要遵从的泡里不相容原理。就好像在粒子间存在着“有效的排斥”。这正是一旦有一个费米子占据某一状态, 那么该状态就不能再接纳其它的粒子。

2.3 波色-爱因斯坦凝聚

$e^{\beta\mu} \rightarrow 1$ 是最大化学势的极限。由于 $\mu \leq 0$ 即最大化学势有极限 $\mu \rightarrow 0$ ，在这个极限下，零能态的贡献不能忽略，因为

$$\bar{a}_0 = \frac{\omega_0}{e^{-\beta\mu} - 1} \simeq \frac{\omega_0}{1 - \beta\mu - 1} = -\frac{\omega_0}{\beta\mu} = \frac{\omega_0}{\beta|\mu|}$$

所以 \bar{a}_0 随着 $\mu \rightarrow 0$ 而变的很大，也就是说在 $e^{\beta\mu} \rightarrow 1$ 时零能态的贡献不能忽略。那么计算配分函数时不能忽略来自零能态的贡献，

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\omega_0 \ln(1 - e^{-\alpha}) - \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon_l}) \\ &= -\omega_0 \ln(1 - e^{-\alpha}) - g_{\sigma} \int_0^{\infty} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon}) \\ &= -\omega_0 \ln(1 - e^{-\alpha}) + g_{\sigma} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{\beta \epsilon^{3/2}}{e^{\alpha + \beta\epsilon} - 1} d\epsilon \\ &= -\omega_0 \ln(1 - z) + \frac{4g_{\sigma} V}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \int_0^{\infty} \frac{y^{3/2}}{z^{-1}e^y - 1} dy \\ &= -\omega_0 \ln(1 - z) + \frac{4g_{\sigma} V}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) g_{5/2}(z) \end{aligned}$$

因为

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

得

$$\ln \Xi = -\omega_0 \ln(1 - z) + \frac{g_{\sigma} V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

其中

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{y^{n-1}}{z^{-1}e^y - 1} dy = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n}$$

和

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}$$

因为

$$\frac{dz}{d\alpha} = \frac{de^{-\alpha}}{d\alpha} = -e^{-\alpha} = -z$$

平均粒子数可写为

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \\
&= \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} - \frac{4g_\sigma V}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial z} \frac{dz}{d\alpha} \\
&= \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} + \frac{4g_\sigma V}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) z \frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial z} \\
&= \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)
\end{aligned}$$

其中我们还用了

$$z \frac{\partial g_n(z)}{\partial z} = z \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l z^{l-1}}{l^n} = z \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^{l-1}}{l^{n-1}} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{n-1}} = g_{n-1}(z)$$

即

$$\bar{N} = \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}$$

这可以写成

$$\bar{N} = N_0 + N'$$

其中 N_0 是 $\epsilon = 0$ 态的粒子数

$$N_0 = \frac{\omega_0}{e^\alpha - 1}$$

而 N' 是 $\epsilon > 0$ 所有能级上的粒子数总和

$$N' = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}$$

即

$$N' = V g_\sigma \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-l\alpha}}{l^{3/2}}$$

我们来看粒子数方程。上面已知 $e^\alpha \rightarrow 1$ 时 $N_0 = \omega_0 (e^\alpha - 1)^{-1}$ 发散。

我们暂且不管 N_0 这一项，我们首先来看 N' 在 $e^\alpha = 1$ 时的行为。

前一讨论已知道

$$z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} = \frac{1}{e^{\beta|\mu|}} < 1$$

所以

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} > \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = g_{3/2}(z)$$

$$\bar{N} = \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

除了 $z \rightarrow 1$ 之外, $N_0 = \frac{\omega_0}{z^{-1}-1}$ 可以忽略 (因为第二项中的因子 V/λ_T^3 使得在热力学极限下第二项占主导)。由

$$\bar{N} = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

可解得相应的 z , 即化学势 $\mu = k_B T \ln z$ 。

上面的讨论已发现 e^α 随着温度的升高而趋于 ∞ 。也就是说随着温度的提高在 $\epsilon = 0$ 态的粒子数越来越少。那么, 除了在极低温情形外, 基态的粒子数可以忽略。则有

$$\bar{N} = N' \\ \frac{\bar{N}}{V g_\sigma} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} = (T)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-l\alpha}}{l^{3/2}}$$

在粒子密度给定下 (即, 密度不变), 温度降低, 为保持上式左边不变, 级数 $\sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-l\alpha}}{l^{3/2}}$ 的和必须增加, 这意味着随温度降低 α 减小, 也就是说温度降低 $\frac{\mu}{k_B T}$ 增大, $\frac{|\mu|}{k_B T}$ 减小 ($\mu \leq 0$)

$$\boxed{T \downarrow} \Rightarrow \boxed{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-l\alpha}}{l^{3/2}} \uparrow} \Rightarrow \boxed{\frac{|\mu|}{k_B T} \downarrow}$$

所以, 化学势随温度的降低而增高, 当温度降到某一临界温度 T_c 时, 化学势为零 ($\mu = 0$), e^α 趋于 1。由于在 T_c 时, 化学势已经为零, 而再继续降低温度, 玻色气体的化学势不可能为正, 因而, 化学势将不再变化, 而维持在零化学势。

$$\bar{N} = N' = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$$

其中

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = R(3/2) = 2.612 \dots$$

是黎曼 ζ -函数。一般的黎曼 ζ -函数 $R(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n}$ 可以查数学用表给出。

再分析

$$z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu} = \frac{1}{e^{\beta|\mu|}} < 1$$

所以

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} > \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = g_{3/2}(z) \\ \bar{N} = \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

除了 $z \rightarrow 1$ 之外, $N_0 = \frac{\omega_0}{z^{-1}-1}$ 可以忽略 (因为第二项中的因子 V/λ_T^3 使得在热力学极限下第二项占主导)。由

$$\bar{N} = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

可解得相应的 z , 即化学势 $\mu = k_B T \ln z$ 。

在 z 逼近1 时, $N_0 = \frac{\omega_0}{z^{-1}-1}$ 可以忽略。 z 以 $1/V$ 形式偏离1。因而, 我们取

$$z = 1 - \frac{a}{V}$$

其中 a 是一个常数。把这个 z 代入到 \bar{N} 的表达式中, 得

$$\bar{N} = \omega_0 \frac{1 - \frac{a}{V}}{\frac{a}{V}} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}\left(1 - \frac{a}{V}\right)$$

由于

$$g_{3/2}\left(1 - \frac{a}{V}\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\left(1 - \frac{a}{V}\right)^l}{l^{3/2}} \simeq \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = g_{3/2}(1)$$

也就是说当 $\frac{a}{V}$ 很小时 (z 很小的偏离1), $g_{3/2}(z)$ 的值变化不大, 那么可用 $g_{3/2}(1)$ 代替, 使得

$$\bar{N} \simeq \omega_0 \frac{1 - \frac{a}{V}}{\frac{a}{V}} + \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$$

由此可解出 a

$$\begin{aligned} a &= \frac{\omega_0 V}{\bar{N} + \omega_0 - \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)} \\ &= \frac{\omega_0 \lambda_T^3}{\frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 + \omega_0 \frac{\lambda_T^3}{V} - g_\sigma g_{3/2}(1)} \\ &\simeq \frac{\omega_0 \lambda_T^3 / g_\sigma}{\frac{\bar{N}}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} - g_{3/2}(1)} \end{aligned}$$

热力学极限小量 $\frac{\lambda_T^3}{V}$ 被忽略。由于 $z < 1$, 所以 $a > 0$ (正数), 那么 $\frac{\bar{N}}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} > g_{3/2}(1)$ 。

$$z = \begin{cases} 1 - \frac{\omega_0 \lambda_T^3 / V g_\sigma}{\frac{\bar{N}}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} - g_{3/2}(1)}, & \text{紧邻1时} \\ \text{方程 } g_{3/2}(z) = \frac{\bar{N}}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} \text{ 的解,} & \text{远离1时} \end{cases}$$

可见, 作为 $\frac{V}{\bar{N}} \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3}$ 的函数, 在低温阶段 e^α 逼近1时, 曲线开始明显转折。 $\frac{V}{\bar{N}} \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} = g_{3/2}^{-1}(1)$ 这一点是一个特殊点, 它经历一相变 (从此 $z = 1$)

在粒子数确定, 体系确定, 和自旋简并确定下, 由于

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}$$

那么变化意味着 β 的变化，从而，曲线转折以为这随温度变化出现相变，与转折点相对应的温度就是爱因斯坦凝聚温度 T_c 。

$$T < T_c$$

$$N' = Vg \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}}$$

$$T \rightarrow 0, \quad N' \rightarrow 0, \quad \bar{N} \rightarrow \frac{\omega_0}{e^\alpha - 1}$$

由于 $\bar{N} \gg 1$

$$\alpha \sim \ln \left(1 + \frac{\omega_0}{\bar{N}} \right) \simeq \ln e^{\frac{\omega_0}{\bar{N}}} = \frac{\omega_0}{\bar{N}}$$

对于1 立方厘米气体， $\bar{N} \sim 10^{18}$ ，所以 $\alpha \sim 10^{-18}$ 。因而，在绝对零度附近

$$\alpha \ll 1$$

$$N_0 = \frac{\omega_0}{e^\alpha - 1} \simeq \frac{\omega_0}{1 + \alpha - 1} \simeq \bar{N}$$

再回到前面 z 稍微偏离1 情形，

$$N_0 = \frac{\omega_0}{z^{-1} - 1} = \omega_0 \frac{1 - \frac{a}{V}}{\frac{a}{V}}$$

$$\simeq \frac{\omega_0 V}{a} = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} \left[\frac{\bar{N} \lambda_T^3}{V g_\sigma} - g_{3/2}(1) \right]$$

在 $\frac{\bar{N} \lambda_T^3}{V g_\sigma} = g_{3/2}(1)$ 处，基态占有数 $N_0 = 0$ 。

假定凝聚只发生在温度低于爱因斯坦凝聚温度 T_c 。也就是说 $T = T_c$ 时，爱因斯坦凝聚即将发生，而全部粒子依然还处在激发态上

$$\bar{N} = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$$

$$\bar{N} = N' = \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$$

$$= V g_\sigma \left(\frac{2\pi mk_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = 2.612 V g_\sigma \left(\frac{2\pi mk_B T_c}{h^2} \right)^{3/2}$$

从而可以求得临界温度

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{1}{g_{3/2}(1) g_\sigma V} \bar{N} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{1}{2.612 V g_\sigma} \bar{N} \right)^{2/3}$$

可见 m 越小, $n_p = \frac{\bar{N}}{V}$ 越大, 则 T_c 越高。那么气体的 T_c 值越高, 就越容易在较高的温度下显示出它的量子效应。

温度低于爱因斯坦凝聚温度 T_c 时,

$$\begin{aligned} N_0 &\simeq \frac{\omega_0 V}{a} \\ &= \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} \left[\frac{\bar{N}}{V} \frac{\lambda_T^3}{g_\sigma} - g_{3/2}(1) \right] \\ &= \bar{N} \left[1 - \frac{g_\sigma V}{\bar{N} \lambda_T^3} g_{3/2}(1) \right] \\ &= \bar{N} - \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) \end{aligned}$$

也就是说 \bar{N} 中处在激发态的粒子数为

$$\begin{aligned} N' &= \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) \\ &= V g_\sigma \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \\ &= V g_\sigma \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \\ &= \bar{N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \\ \bar{N} &= N_0 + N' = N_0 - \bar{N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

从而得到 $T < T_c$ 时处在 $\epsilon = 0$ 的粒子数

$$N_0 = \bar{N} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

显然, $T = 0$ 时,

$$N_0 = \bar{N}$$

这预示着在零温时, 所有粒子将都处在基态上。

在 $T > T_c$, $\epsilon = 0$ 的基态上几乎没有粒子, $N_0 = 0$ 。当系统的温度降至 T_c 时, 居然保持在 $N_0 = 0$, 但粒子行将在 $\epsilon = 0$ 的基态上开始凝聚, 当着温度降低到 $T < T_c$, 部分粒子凝聚在 $\epsilon = 0$ 态, $N_0 = \bar{N} \left[1 - (T/T_c)^{3/2} \right] \neq 0$ 。这个现象称为波色-爱因斯坦凝聚。 T_c 是开始凝聚的温度, 称为凝聚温度。

当温度降低至 $T = 0$ 时, 在 $\epsilon > 0$ 的粒子数为零, 即全部粒子都凝聚到基态。

2.3.1 讨论

a) $T = T_C$ 时, $N_0 = 0$ 。 $T \geq T_C$ 时认为基态粒子数几乎为零, 全部粒子都处在 $\epsilon > 0$ 的激发态;

b) $T = 0$ 时, $N_0 = \bar{N}$, 即全部粒子都处在 $\epsilon = 0$ 的基态上;

c) $0 < T < T_C$ 时, 一部分粒子处在基态, 而其它部分粒子处在激发态。

d) 凝聚在能级 $\epsilon = 0$ 上粒子的动量、能量、和熵都为零。也就是说, 粒子凝聚到 $\epsilon = 0$ 态是在动量空间中的凝聚, 而不是像通常凝聚态相变那样在坐标空间的凝聚 (水蒸汽凝结成液滴是坐标空间的凝结);

在动量空间中看, 波色凝聚表明当 $T < T_c$ 时, 所有粒子都有向原点聚拢的倾向, 而且, 绝大多数粒子被凝聚在动量空间的原点。在绝对零度时, 所有的粒子都凝聚在动量空间的原点;

e) 在极低温下依然保持气态的只有 He, 它的临界温度 $T_c = 3.13K^\circ$ 。在这么低的温度下, 气体的密度很大, 因此分子间的相互作用不能忽略, 那么考虑分子间的相互作用, 系统就不再可以被看做是近独立子系啦。理想波色气体的凝聚只是一个理论上模型。

f) 波色凝聚只在波色子系统才能发生, 这时没有泡里不相容原理的约束。

对于费米子系统, 即使在绝对零度, 通常也不会发生所有粒子全部凝聚在基态的现象。

g) 并非所有的波色系统都能发生波色-爱因斯坦凝聚。

理想波色气体
有排斥势相互作用的波色子系统 } \rightarrow 可以发生波色-爱因斯坦凝聚

对有吸引势相互作用的波色子系统, 通常即使在绝对零度时, 也不可能发生所有的波色子都凝聚在动量空间原点这样的现象。其原因是: 所有粒子均处在 $p = 0$, 意味着 $\Delta p = 0$ 。依据测不准原理, Δx 应为无穷。对于有吸引势相互作用的波色子系统, 由于粒子间的吸引作用, Δx 不可能为无穷。既然 Δx 不可能为无穷, 那么 $\Delta p \neq 0$ 。尽管不能严格地凝聚在动量空间原点, 但是凝聚发生在零动量态附近还是可能的, 这就是广义波色凝聚。

对于理想波色子气体或有排斥势的波色子系统, 理论上, 让 $N \rightarrow \infty$, 我们总能在热力学极限下, $N/V = \text{常数}$, 使得 $V \rightarrow \infty$ 。因此没有破坏测不准原理的限制。

h) 只有化学势 μ 可能随温度 T 变化的波色子系统才有可能发生波色-爱因斯坦凝聚, 凝聚发生在化学势 μ 由小于零, 并趋于零时出现的。

对于化学势不随温度变化, 或者严格为零的波色子系统 (如光子气), 不会发生波色-爱因斯坦凝聚。

i) 波色-爱因斯坦凝聚是非常低温度下高密度无相互作用波色子系统中所显现的特殊现象。

E. Cornell、W. Ketterle、和 C. Wieman 因在原子气体中实现波色-爱因斯坦凝聚获得 2001 年的诺贝尔物理学奖。然而, 理论的根基是在 75 年前就提出来了。1924 年

Satyendranath Bose 由统计物理原理推出普朗克定律，1925 年 Albert Einstein 把它推广到有质量粒子，并发现低温下出现相变（也就是后来称为的波色-爱因斯坦凝聚）。这一想法一直停留在理念的层面上，甚至作者爱因斯坦自己也说：理论是漂亮的，但是实际真是这样吗？

波色-爱因斯坦凝聚可以通过两种不同表述方式来分析，a) 统计物理，b) 量子简并粒子的物质波。

统计物理的图像是从温度 T 时波色子的配分函数 $f(\epsilon) = [e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1]^{-1}$ 出发，利用总粒子数约束条件 $N = \sum_{\epsilon} f(\epsilon)$ 把总粒子数表示成

$$N = N_0 + \int_0^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$$

其中 N_0 是基态上粒子数， $D(\epsilon)$ 是态密度。在临界温度一下，积分的第二项变得远远小于总的粒子数 N ，也就是说大部分粒子处在基态。可看为临界温度时出现基态聚集现象的相变。

而从物质波角度上看，粒子的德布罗意波长依赖与粒子的动量，因而，也就依赖于温度 $\lambda_{dB} = \lambda_T = \sqrt{2m\hbar^2/mk_B T}$ 。在粒子密度为 n 、粒子平均间距为 $n^{-1/3}$ 的媒质中，一旦德布罗意波长变得与粒子的间距可比拟时，即 $n^{-1/3} \approx \lambda_{dB} = \lambda_T$ ，量子客体的不可分布性变得十分重要。这正是上面我们强调的量子简并变得十分重要。原则上，这个条件可以要么通过增加德布罗意波长（降低温度），要么缩小粒子的间距（增加密度）来达到。然而，这两个解决方式并不等价。这时因为，缩小粒子间的间隔必将导致粒子间的相互作用的增强，那必然使得粒子不再能被看做是自由粒子。

我们对一般的热气体和凝聚气体样品中典型的幅度做一比较。对温度在 $900K^\circ$ 时密度为 $n \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的原子气体，平均间距为 $n^{-1/3} \simeq 10^7 m$ ，而 $\lambda_T \simeq 10^{-12} m$ 。可见 $\lambda_T \ll n^{-1/3}$ 。另一方面对囚禁在温度 $T \simeq 100nK^\circ$ 的 $N = 10^4$ 个冷原子气体来讲， $\lambda_T \approx n^{-1/3}$ ，即量子简并出现。

2.3.2 热力学函数

1) 临界密度

$$\begin{aligned} n_{p,0} &= \left. \frac{\bar{N}}{V} \right|_{T_c} \\ &= g_{\sigma} \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} g_{3/2}(1) \\ &= 2.612 g_{\sigma} \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

占据数可标成

$$\frac{N_0}{\bar{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{n_p}{n_{p,0}}$$

2) 压强

$$\begin{aligned} P &= k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{4g_\sigma}{3\sqrt{\pi}\lambda_T^3} k_B T \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) g_{5/2}(z) - \frac{\omega_0}{V} \ln(1-z) \\ &= \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} k_B T g_{5/2}(z) - \frac{\omega_0}{V} \ln(1-z) \end{aligned}$$

中的项 $-\frac{\omega_0}{V} \ln(1-z)$ 在 z 接近1 时, 变为

$$\begin{aligned} -\frac{\omega_0}{V} \ln(1-z) &\simeq -\frac{\omega_0}{V} \ln \frac{a}{V} \\ &= \frac{\omega_0}{V} \ln V - \frac{\omega_0}{V} \ln \frac{\omega_0 \lambda_T^3 / g_\sigma}{\bar{N} \lambda_T^3 / g_\sigma - g_{3/2}(1)} \end{aligned}$$

由于 $V \sim \bar{N}$, 所以在热力学极限下为零。因此,

$$P = \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} k_B T \begin{cases} g_{5/2}(1), & T < T_c \\ g_{5/2}(z), & T > T_c \end{cases}$$

这个方程隐含着: 当 $n_p > n_{p,0}$ 时, 压强与粒子数密度无关。

此外, 在 $T < T_c$

$$P = \frac{g_\sigma}{\lambda_T^3} k_B T \sim T^{5/2}$$

随温度的关系非常地不同于经典理想气体, 它与温度的二分之五次方成正比, 而且与体积无关。这情形与饱和蒸气压有点类似。

当温度趋于零时, 压强为零 (还记得波色子间有效的吸引作用吗?)。

3) 其它的热力学量可以类似地求得。例如, 内能。

在 $T < T_c$ 时, 基态对内能没有贡献 (因为 $\epsilon = 0$), 波色子气体的内能就是那些处于能级 $\epsilon > 0$ 粒子的能量之和

$$\begin{aligned} E &= g_\sigma \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon \\ &= g_\sigma \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{5/2-1}}{e^x - 1} dx \\ &= g_\sigma \frac{2\pi V}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} k_B T \Gamma(n) g_{5/2}(1) \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_\sigma V}{\lambda_T^3} k_B T g_{5/2}(1) \end{aligned}$$

其中我们用了

$$\begin{aligned} \lambda_T &= \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} \\ \int_0^\infty \frac{y^{n-1}}{z^{-1} e^y - 1} dy &= \Gamma(n) g_n(z) \end{aligned}$$

和

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

利用

$$\frac{g_{\sigma}V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(1) = \bar{N}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

我们得

$$E|_{T < T_c} = \frac{3}{2} \frac{g_{\sigma}V}{\lambda_T^3} k_B T g_{5/2}(1) = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

在 $T > T_c$ 时, 基态几乎没有粒子, 所有粒子都处在处于 $\epsilon > 0$ 的能级, 粒子的总能量为

$$\begin{aligned} E &= g_{\sigma} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{-\mu/k_B T} e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon \\ &= g_{\sigma} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{5/2-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx \\ &= g_{\sigma} \frac{2\pi V}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} k_B T \Gamma(n) g_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_{\sigma}V}{\lambda_T^3} k_B T g_{5/2}(z) \end{aligned}$$

再利用

$$\frac{g_{\sigma}V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(1) = \bar{N}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

得

$$E|_{T > T_c} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

即

$$E = \frac{3g_{\sigma}V}{2\lambda_T^3} k_B T \begin{cases} g_{5/2}(1), & T < T_c \\ g_{5/2}(z), & T > T_c \end{cases}$$

这与 $E = 3PV/2$ 一致。

4) 等容热容量

因此, 等容热容量为

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \begin{cases} \frac{15g_{\sigma}V k_B}{4\lambda_T^3} g_{5/2}(1), & T < T_c \\ \frac{15g_{\sigma}V k_B}{4\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{3g_{\sigma}V k_B}{2\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \ln z, & T > T_c \end{cases} \end{aligned}$$

这里用了

$$zg'_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{n-1}} = g_{n-1}(z)$$

可见 $T < T_c$ 时, 理想玻色气体的等容热容量与温度的三分之二次方成正比。
随着温度变化规律为

$$C_V = \begin{cases} \text{按 } T^{3/2} \text{ 随温度增加,} & T < T_c \\ \text{达到热容量最大值 } 1.925 N k_B, & T = T_c \\ \text{随温度减小, 在高温时趋于经典值 } \frac{3}{2} N k_B, & T > T_c \end{cases}$$

5) 熵

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T \frac{C_V}{T} dT \\ &= \begin{cases} \frac{5g_{\sigma}V}{2\lambda_T^3} k_B g_{5/2}(1), & T < T_c \\ \frac{5g_{\sigma}V}{2\lambda_T^3} k_B g_{5/2}(z) - V k_B \ln z, & T > T_c \end{cases} \end{aligned}$$

6) 吉布斯函数

$$G = \begin{cases} 0, & T < T_c \\ \ln z, & T > T_c \end{cases}$$

2.3.3 低维系统中的玻色凝聚

考虑二维理想玻色气体。

$$\begin{aligned} N' &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \frac{e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}}{1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1} \end{aligned}$$

转求和为积分, 得

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1} &\rightarrow \frac{2\pi A}{h^2} \int_0^{\infty} p dp \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon(p)} - 1} \\ &= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} \end{aligned}$$

认为玻色凝聚发生的条件为 $\mu = 0$

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^\infty d\epsilon \left[\sum_{l=1}^\infty e^{-l\beta\epsilon} \right] \\
 &= \frac{2\pi mA}{h^2\beta} \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l} \\
 &\rightarrow \infty
 \end{aligned}$$

所以没有玻色凝聚发生。

考虑一维理想玻色气体。

$$N' = \sum_{l=1}^\infty \omega_l \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l=1}^\infty \omega_l &\rightarrow \frac{L}{h} \int_{-\infty}^\infty dp \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon(p)} - 1} \\
 &= \frac{2L}{h} \int_0^\infty dp \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon(p)} - 1} \\
 &= \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1}
 \end{aligned}$$

其中用了

$$\sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} d\epsilon = dp$$

认为玻色凝聚发生的条件为 $\mu = 0$

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^\infty \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}} \left[\sum_{l=1}^\infty e^{-l\beta\epsilon} \right] \\
 &\rightarrow \infty
 \end{aligned}$$

积分发散，所以没有玻色凝聚发生。

以上计算表明：一维和二维理想波色子系统不存在波色-爱因斯坦凝聚。

需要注意的是，这些结论是与我们取 $\mu = 0$ 的条件有直接关系。

$He4$ 的沸点为 $4.2K$ ，这么低的沸点标志着其分子间力十分微弱。低温下，液氦按Tc理论公式计算给出 $T_c = 3.13K^\circ$ 。鉴于液 $He4$ 中， $He4$ 原子之间有很强的相互作用，因而，不能简单地看做是无相互作用的理想玻色气体，预计爱因斯坦凝聚将

会发生在 $3.13K^\circ$ 以下。实验中发现从其沸点 $4.2K$ 开始冷却，液 $He4$ 在 $T = 2.19K^\circ$ 时，发生一个相变，使 $He4(I)$ 转变成 $He4(II)$ 。两者的转变温度成为 λ 点。在 λ 点之上， $He4$ 与通常的液体无大区别，但是在 λ 点之下， $He4(II)$ 表现出超流特性（粘滞性几乎消失，其粘度是水的 10^9 分之一），反常热导（热导率增加，较Cu或Ag大100倍），而且商和热容均出现奇异。

$$\Delta S = \Delta V \frac{dP}{dT}$$

2.3.4 光子阱中的玻色凝聚

上面我们已谈到了2001年诺贝尔物理奖给了Weiman, Cornell, 和Ketterle。他们在稀薄原子气体中观察到玻色凝聚。实验技术要求首先把原子囚禁并冷却。光学方法囚禁中性的玻色原子（如 ^{87}Rb ）导致一个限制势 $V(r)$ ，它是原子坐标的二次型势。因而，原子的单粒子哈密顿量可写成

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2}m(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)$$

其中 ω_1 , ω_2 , 和 ω_3 是囚禁势的角频率。这是一个各向异性的三维谐振子。由于可以分离变量，它的解可以分解成一维简谐振子波函数的乘积，而本征谱为三个一维谐振子谱之和，即

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_2 + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_3$$

对应的分布为

$$\begin{aligned} \bar{a}_{n_1, n_2, n_3} &= \frac{1}{e^{\beta(E_{n_1, n_2, n_3} - \mu)} - 1} \\ &= \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\beta[(n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1 + (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 + (n_3 + \frac{1}{2})\hbar\omega_3]} - 1} \\ &= \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\frac{1}{2}\beta(\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3)} e^{\beta(n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + n_3\hbar\omega_3)} - 1} \end{aligned}$$

对所有态的求和得

$$\begin{aligned} &\sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(E_{n_1, n_2, n_3} - \mu)} - 1} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \frac{1}{e^{-\beta\mu} e^{\frac{1}{2}\beta(\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3)} e^{\beta(n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + n_3\hbar\omega_3)} - 1} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left[e^{-\beta\mu} e^{\frac{1}{2}\beta(\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3)} \right]^l \frac{1}{1 - e^{-l\beta\hbar\omega_1}} \frac{1}{1 - e^{-l\beta\hbar\omega_2}} \frac{1}{1 - e^{-l\beta\hbar\omega_3}} \end{aligned}$$

假定 $k_B T \gg \hbar \omega_i$ ($i = 1, 2, 3$) , 那么

$$\frac{1}{1 - e^{-l\beta\hbar\omega_i}} \simeq \begin{cases} \frac{k_B T}{\hbar \omega_i}, & l \lesssim l^*(T) \\ 1, & l > l^*(T) \end{cases}$$

其中 $l^*(T) = \frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \gg 1$ 和

$$\bar{\omega} = (\omega_1 \omega_2 \omega_3)^{1/3}$$

因此

$$N(T, y) \simeq \frac{y^{l^*+1}}{1-y} + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \sum_{l=1}^{l^*} \frac{y^l}{l^3}$$

其中右边的第一项来自于 $l > l^*(T)$, 而第二项来自于求和中的 $l \lesssim l^*(T)$ 。考虑到 $l^* \gg 1$, 再加上考虑到立方逆的和收敛, 因而我们可以把上面的求和扩展到无穷。

第一项可写成

$$N_0 = \frac{1}{\frac{1}{y} - 1}$$

也就是说

$$y = \frac{N_0}{N_0 + 1}$$

我们来看看是否会 $N_0 \gg 1$ 。

$$\begin{aligned} N(T, y) &\simeq \frac{y^{l^*+1}}{1-y} + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \sum_{l=1}^{l^*} \frac{y^l}{l^3} \\ &= \frac{N_0^{l^*+1}}{(N_0 + 1)^{l^*+1}} (N_0 + 1) + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \zeta_3(y) \\ &= N_0^{l^*+1} (N_0 + 1)^{-l^*} + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \zeta_3(y) \\ &= N_0 \left(1 + \frac{1}{N_0} \right)^{-l^*} + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3 \zeta_3(y) \end{aligned}$$

我们来看第一项

$$N_0 \left(1 + \frac{1}{N_0} \right)^{-l^*} = \frac{N_0}{\left(1 + \frac{1}{N_0} \right)^{l^*}}$$

因为

$$\left(1 + \frac{1}{N_0} \right)^{l^*} = \sum_{n=0}^{l^*} \frac{l^* (l^* - 1) (l^* - 2) \cdots (l^* - n + 1)}{n!} \frac{1}{N_0^n}$$

当 $N_0 \ll l^*$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{N_0}\right)^{l^*} &= \sum_{n=0}^{l^*} \frac{l^* (l^* - 1) (l^* - 2) \cdots (l^* - n + 1)}{n!} \frac{1}{N_0^n} \\ &\simeq \sum_{n=0}^{l^*} \frac{1}{n!} \left(\frac{l^*}{N_0}\right)^n \\ &\sim e^{\frac{l^*}{N_0}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_0 \left(1 + \frac{1}{N_0}\right)^{-l^*} &= \frac{N_0}{\left(1 + \frac{1}{N_0}\right)^{l^*}} \\ &\sim N_0 e^{-\frac{l^*}{N_0}} \\ &\approx 0 \end{aligned}$$

当 $N_0 \gg l^*$

$$N_0 \left(1 + \frac{1}{N_0}\right)^{-l^*} \approx N_0$$

因而，正像在理想玻色气体那样，我们由条件

$$y = \frac{N_0}{N_0 + 1} \simeq 1$$

来确认临界温度，得

$$\begin{aligned} N(T_c, y=1) &= \left(\frac{k_B T_c}{\hbar \bar{\omega}}\right)^3 \zeta_3(y) \\ T_c &= \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B} \left(\frac{N}{\zeta_3(1)}\right)^{1/3} = 4.5 \left(\frac{\bar{\omega}}{2\pi \times 100 \text{ Hz}}\right) N^{1/3} [nK] \end{aligned}$$

可见如果囚禁的粒子数目很多时， $k_B T_c \gg \hbar \bar{\omega}$ 。这时，我们有

$$N = N_0 + \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}}\right)^3 \zeta_3(1), \quad T < T_c$$

和

$$N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{\omega}}\right)^3 \zeta_3(y), \quad T > T_c$$

有趣的是，不同于理想玻色气体，在二维原子囚禁势中可以出现玻色-爱因斯坦凝聚。对于扁圆等势面 $V(r) = V_0$ 的非常各向异性囚禁势，我们可以在条件

$$\hbar \omega_3 \gg k_B T \gg \hbar \omega_{1,2}$$

下，求得

$$T_C^{(2D)} = \frac{\hbar\bar{\omega}}{\pi k_B} \sqrt{6N}$$

其中 $\bar{\omega} = \sqrt{\omega_1\omega_2}$ 。

极端扁长的囚禁势 $\omega_3 \ll \omega_{1,2}$ 情形，由于 $\zeta_1(y)$ 在 $y = 1$ 时发散，因而，与上面计算很不同，这时有

$$N = N_0 + \frac{k_B T}{\hbar\omega_3} \ln(1 + N_0)$$

其中我们把 y 用 $\frac{N_0}{N_0+1}$ 代替。假如出现凝聚的临界条件为 $N_0 = \alpha N$ ，其中 α 是某一分数，那么我们可求得

$$T_c(\alpha) = (1 - \alpha) \frac{\hbar\omega_3}{k_B} \frac{N}{\ln(1 + \alpha N)}$$

2.4 辐射的统计理论

受热的固体能够辐射电磁波。

电磁波的强度和其对频率的依赖关系受到固体的温度以及固体自身性质的影响。当物体对电磁波的吸收和辐射达到平衡后，电磁辐射的特性将只依赖于物体的温度，而与物体的其它性质无关。

我们将讨论与物体达到平衡的电磁辐射。

辐射的电磁波具有波动性和粒子性。根据量子统计理论，从光的粒子性观点出发可以研究平衡辐射问题。

爱因斯坦认为光是由很多以速率 c 运动的光量子（光子）组成。

考察一个封闭的空腔。腔壁不断发射和吸收电磁波，经过一段时间之后，空腔内的电磁辐射将与墙壁达到平衡，电磁辐射与墙壁具有共同的温度 T 。这时，我们称平衡辐射或者空腔辐射。

闭合空腔中的辐射可以看成相互间无相互作用的光子理想气体。光子理想气体具有一下特点：

a) 光子的自旋量子数为1，它是波色子，服从波色-爱因斯坦统计分布；

b) 所有的光子速率均为常数 c 。光子的能量 ϵ 和动量 p 与辐射场的角频率 ω 和波矢 k 间遵循德布罗意关系

$$\epsilon = \hbar\omega \quad \text{和} \quad p = \hbar k$$

此外， $\omega = ck$ 和 $\epsilon = cp$ 由 $\epsilon^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$ 知，光子可看成质量为零速度为 c 的粒子。

c) 光子系统的总粒子数不守恒。这是由于腔壁中的原子不断地吸收或发射光子，也就是说腔壁容许系统在温度变化时改变光子数，这使得光子气体中光子的数目不守恒。光子的数目由平衡条件决定。因此，平衡时自由能达其最小值，其光子数取值要求

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0$$

那么由 $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ 可知腔内辐射的化学势为零（注意：对于一般的光子气体来讲 μ 并非一定要为零，在没有黑体腔壁时它通常是不为零的）。

d) 腔壁发射和吸收光子的过程中能量是守恒的。

上面的c) 和d) 表明光子气体对应的波色-爱因斯坦分布约化成

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1}$$

其中 $\omega_{\mathbf{k}}$ 是频率。这称为普朗克分布。

光子的自旋为1，但是它们的简并度因子为 $g_{\sigma} = 2$ 。原子上自旋 s 的粒子的简并度为 $2s + 1$ 。但是任何以光速传播的无质量粒子，自旋在其动量方向的可能的投影仅仅是要么平行要么反平行，这称为螺旋度。因而，对于 $s \neq 0$ 的任何无质量粒子 $g = 2$ 。光子的简并度对应于两个相互正交的极化状态。

具体可由真空中 ($\rho = 0$ 和 $\mathbf{j} = 0$) 的麦克斯韦方程

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

来分析。第二和第四两方程给出

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

也就是

$$\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

第一个方程电场散度为零，导致

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \mathbf{E} = 0$$

其解为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

其中

$$k = \frac{\omega}{c}$$

那么

$$p = \hbar k = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{\epsilon}{c}$$

隐含着光子是无质量的相对论粒子。

另外，电场解满足横波条件

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$$

也就是光的极化方向垂直于光的传播方向。

从而得：光子的质量为零，有两个极化方向。

事实上，我们可采用正则系综求出其配分函数

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta s \hbar \omega} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

分布为

$$p(n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}}$$

那么平均光子数

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}} &= \sum_n n p(n) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} \right) \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta s \hbar \omega_{\mathbf{k}}} \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \end{aligned}$$

平均能量

$$\bar{\epsilon} = \sum_n n \hbar \omega_{\mathbf{k}} p(n) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta s \hbar \omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

频率 ω 和 $\omega + d\omega$ 之间的辐射能量

$$2 \frac{d^3 x d^3 p}{h^3}$$

对角度积分后有

$$2 \frac{4\pi d^3 x p^2 dp}{h^3} = 8\pi \frac{d^3 x}{h^3} \frac{\hbar^3 \omega^2}{c^3} d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} d^3 x \omega^2 d\omega$$

$$D(\omega) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2$$

能量密度

$$\begin{aligned} u(\omega) d\omega &= \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \end{aligned}$$

$$u(\nu) d\nu = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{(2\pi)^3 \hbar \nu^3}{e^{\beta \hbar \nu} - 1} d\nu = \frac{8\pi \hbar \nu^3}{c^3 (e^{\beta \hbar \nu} - 1)} d\nu$$

没有量子化，而仅仅考虑态的连续集合时，配分函数为

$$Z_\omega = \int_0^\infty dx e^{-\beta \hbar \omega x} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

$$\bar{\epsilon}_\omega = -\frac{\partial \ln Z_\omega}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}$$

与频率 ω 无关。对各种模求和，总辐射能为无穷（紫外发散）

巨正则方法

考虑 N 个光子

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \hbar \omega)N} = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \hbar \omega)}}$$

$$\bar{s} = \bar{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar \omega - \mu)} - 1}$$

那么 μ 是什么？由于与库没有光子的交换（只交换能量），那么能量不变下，导致热库的熵不随黑体中的光子数的变化而改变

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} = -k_B \beta \mu$$

因而

$$\mu = 0$$

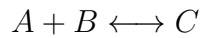
也就是说化学势为零，因此

$$\bar{s} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

微观上看，光子由腔壁中的电子发射或吸收，平衡时

$$\gamma + e \longleftrightarrow e$$

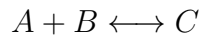
我们来看平衡过程



平衡对应于熵最大 $\delta S = 0$ 。那么

$$\delta S|_{U,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_{U,V} \delta N_A + \left(\frac{\partial S}{\partial N_B} \right)_{U,V} \delta N_B + \left(\frac{\partial S}{\partial N_C} \right)_{U,V} \delta N_C = 0$$

在方程



中，类似于化学反应方程，我们可把复合后看做为生成物，而生成前为反应物，那么

$$\delta N_A = \delta N_B = -\delta N_C$$

对应的化学势关系为

$$\mu_A + \mu_B - \mu_C = 0$$

对于腔壁中的电子发射或吸收光子来说，我们有

$$\mu_\gamma + \mu_e - \mu_e = 0$$

所以光子的化学势为零

$$\mu_\gamma = 0$$

这是由于光子数不是常数（光子的湮灭和产生）。

微正则方法

为了计算单模的平均光子数，我们考虑相同温度下的N个简谐振子的集合，并计算总能量U

$$\bar{\epsilon} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U}{N}$$

$$\bar{s} = \frac{\bar{\epsilon}}{\hbar\omega} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U}{N\hbar\omega}$$

微正则系综的熵 $S(U)$ ，其中 $U = n\hbar\omega$ 是n个光子的能量。平衡态时的温度定义为

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

表明T是能量的函数 $T = T(U)$ ，反解有 $U = U(T)$ ，那么 $\bar{s} = \bar{s}(T)$ 。

能量U的状态数 $g(n, N)$ ，它等于N个整数使得

$$\sum_{i=1}^N n_i = n = \frac{U}{\hbar\omega}, \quad n_i \geq 0$$

的组合数。

$$\left(\sum_{m=0}^{\infty} t^m \right)^N = \frac{1}{(1-t)^N} = \sum_n g(n, N) t^n$$

$$g(n, N) = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial t^n} \frac{1}{(1-t)^N} \Big|_{t=0}$$

$$= \frac{1}{n!} N(N-1)(N-2) \cdots (N+n-1)$$

$$= \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$

利用斯特林公式，我们有

$$\begin{aligned}
\frac{S}{k_B} &= \ln g(n, N) \\
&= (N+n-1) \ln(N+n-1) \\
&\quad - (N+n-1) - n \ln n + n - (N-1) \ln(N-1) + (N-1) \\
&= (N+n-1) \ln(N-1) \left(1 + \frac{n}{N-1}\right) - n \ln n - (N-1) \ln(N-1) \\
&= n \ln(N-1) + (N-1) \ln\left(1 + \frac{n}{N-1}\right) - n \ln n \\
&\quad + n \ln(N-1+n) - n \ln(N-1) \\
&= (N-1) \ln\left(1 + \frac{n}{N-1}\right) + n \ln\left(1 + \frac{N-1}{n}\right) \\
&\simeq N \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right) + n \ln\left(1 + \frac{N}{n}\right) \\
&= N \ln\left(1 + \frac{n\hbar\omega}{N\hbar\omega}\right) + \frac{n\hbar\omega}{\hbar\omega} \ln\left(1 + \frac{N\hbar\omega}{n\hbar\omega}\right) \\
&= N \ln\left(1 + \frac{U}{N\hbar\omega}\right) + \frac{U}{\hbar\omega} \ln\left(1 + \frac{N\hbar\omega}{U}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial \ln g(n, N)}{\partial U} \\
&= k_B \left[\frac{N}{1 + \frac{U}{N\hbar\omega}} \frac{1}{N\hbar\omega} + \frac{1}{\hbar\omega} \ln\left(1 + \frac{N\hbar\omega}{U}\right) - \frac{U}{\hbar\omega} \frac{\frac{N\hbar\omega}{U^2}}{1 + \frac{N\hbar\omega}{U}} \right] \\
&= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln\left(1 + \frac{N\hbar\omega}{U}\right) \\
&= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln\left(1 + \frac{1}{\bar{s}}\right)
\end{aligned}$$

$$\bar{s} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

第一性原理

边长为L的立方盒子（金属，电场与表面垂直）

$$\begin{aligned}
E_x &= E_x \sin \omega t \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \\
B_x &= B_x \sin \omega t \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \\
E_x &= E_x \sin \omega t \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)
\end{aligned}$$

$$B_y = B_y \sin \omega t \cos \left(\frac{n_x \pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L} \right) \cos \left(\frac{n_z \pi z}{L} \right)$$

$$E_z = E_x \sin \omega t \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L} \right) \cos \left(\frac{n_z \pi z}{L} \right)$$

$$B_x = B_x \sin \omega t \cos \left(\frac{n_x \pi x}{L} \right) \cos \left(\frac{n_y \pi y}{L} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi z}{L} \right)$$

$$B_0 = \frac{\pi}{\omega L} n \times E_0$$

$$B_0^2 = \frac{n^2 \pi^2}{\omega^2 L^2} E_0^2$$

$$\frac{n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{\omega^2}{c^2}$$

$$n^2 = \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 c^2}$$

$$c^2 B_0^2 = E_0^2$$

$$\nabla \cdot E = 0$$

$$n \cdot E = 0$$

$$n_x E_{0,x} + n_y E_{0,y} + n_z E_{0,z} = 0$$

可见只有两个自由度（尽管光子的自旋为1，三个自由度受到一个横波条件限制，所以只有两个偏振方向）。

另外，能量

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \overline{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H})} \Big|_{\text{空间, 时间}} \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \overline{(E^2 + c^2 B^2)} \Big|_{\text{空间, 时间}} \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\overline{E^2} \Big|_{\text{空间, 时间}} + c^2 \overline{B^2} \Big|_{\text{空间, 时间}} \right) \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{E_0^2}{16} + c^2 \frac{B_0^2}{16} \right) \end{aligned}$$

这里对四个cos平方做平均，每个贡献一个1/2。另外，因为

$$c^2 B_0^2 = E_0^2$$

我们有

$$U = \frac{\varepsilon_0 E_0^2}{16}$$

而 $U = \bar{s} \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$ 。

用半径平方 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 c^2}$ 球的四分之一积分代替对态的求和，在频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 间

$$\begin{aligned} U_\omega d\omega &= 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 2 \int \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\mathbf{n} \\ &= 2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{4\pi}{8} n^2 dn \\ &= \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \end{aligned}$$

$$n^2 = \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 c^2}$$

$$dn = \frac{L}{\pi c} d\omega$$

频率间隔 $d\omega$ 内的能量密度（单位体积）为

$$u_\omega d\omega = \frac{U_\omega}{L^3} d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

$$u_\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

的最大值对应的频率可由

$$\begin{aligned} \frac{du_\omega}{d\omega} &= 0 \\ \frac{3\hbar\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \frac{\hbar\omega^3 \beta \hbar e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} &= 0 \\ 3(e^{\beta\hbar\omega} - 1) &= \beta \hbar \omega e^{\beta\hbar\omega} \\ 3(e^x - 1) &= x e^x \end{aligned}$$

其中 $x = \beta\hbar\omega$ 。

如果 $e^x \gg 1$ ， $x = 3$ 。事实上，更为精确地我们有 $x = 2.822$ 。因此

$$\beta\hbar\omega_{\text{最大}} = 2.822$$

$$\omega_{\text{最大}} = 2.822 \frac{k_B}{\hbar} T$$

这就是维恩移动定律。利用 $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$ ，我们可以求得对应的波长为

$$\lambda_{\text{最大}} = \frac{hc}{2.822 k_B T}$$

因此，随着温度的升高，黑体的颜色由红变蓝。

总能量密度

$$u = \int_0^\infty u_\omega d\omega = \int_0^\infty \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

变量代换

$$\begin{aligned}\omega &\rightarrow x = \beta \hbar \omega \\ u &= \int_0^\infty u_\omega d\omega = \frac{1}{\hbar^3 \pi^2 c^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx \\ \int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx &= \frac{\pi^4}{15} \\ u &= \frac{\pi^4}{15} \frac{1}{\hbar^3 \pi^2 c^3 \beta^4} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 \\ u(T) &= a_B T^4\end{aligned}$$

其中

$$a_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3}$$

这就是斯特凡-波尔兹曼定律。

熵

每个膜的熵之和

$$\begin{aligned}S_\omega &= - \sum_s p_s \ln p_s = \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ \Xi &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ S_\omega &= - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) + \beta \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ S_\omega d\omega &= 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} S_\omega = 2 \int S_\omega d\mathbf{n} = 2 S_\omega \frac{4\pi}{8} n^2 dn = \frac{L^3 \omega^2}{\pi^2 c^3} S_\omega d\omega\end{aligned}$$

总熵为

$$\begin{aligned}
 S &= \int_0^\infty S_\omega \frac{\omega^2 L^3}{\pi^2 c^3} d\omega \\
 &= -\frac{L^3}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega + \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\beta \hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\
 &= -\frac{L^3}{3\pi^2 c^3} \left[\omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\beta \hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \right] \\
 &\quad + \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\beta \hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\
 &= \frac{L^3}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\beta \hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega + \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\beta \hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\
 &= \beta L^3 \left(\frac{1}{3} u + u \right) \\
 &= \frac{4L^3}{3} \frac{u}{k_B T}
 \end{aligned}$$

其中用了前面计算的能量密度

$$u = \int_0^\infty \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

最后

$$S = \frac{4V}{3} u \beta = \frac{4V}{3} \frac{\pi^2 k_B^3}{15 \hbar^3 c^3} T^3 = \frac{4}{3k_B} a_B V T^3$$

光子数

$$\begin{aligned}
 \bar{s} &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\
 N_\gamma &= \int_0^\infty \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega = \frac{1}{\beta^3 \hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx
 \end{aligned}$$

利用公式

$$\int_0^\infty \frac{x^{l-1}}{e^x - 1} dx = (l-1)! \zeta(l)$$

得

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2 \times 1.22$$

代入上式

$$N_\gamma = \frac{V}{\beta^3 \hbar^3 \pi^2 c^3} 2 \times 1.22 = 1.22 \times \frac{30 a_B}{\pi^4 k_B} V T^3 \simeq 0.37 \frac{a_B}{k_B} V T^3$$

用光子数表示，熵又可写成

$$S = \frac{2\pi^4}{45 \zeta(3)} N_\gamma \simeq 3.6 N_\gamma$$

可见熵正比于光子数。

2.4.1 辐射通量

考虑一个面积为 ΔA 的小孔，光子沿方向 $(\theta \rightarrow \theta + d\theta, \phi \rightarrow \phi + d\phi)$ 所撑起的立体角 $d\Omega$ 出射，其中

$$d\Omega = \frac{r \sin \theta d\phi \times r d\theta}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi$$

总立体角为 $\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$ 。

光子在 Δt 时间内行走的距离为 $c\Delta t$ 。体积为

$$dA \times c\Delta t \cos \theta$$

因此，单位时间沿着方向 $(\theta \rightarrow \theta + d\theta, \phi \rightarrow \phi + d\phi)$ 穿过小孔频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 间的光子数目为

$$\begin{aligned} & \frac{\text{通量管的体积}}{\Delta t} \times \text{立体角分数} \times \text{频率间隔中的光子数密度} \\ &= c \cos \theta dA \times \frac{d\Omega}{4\pi} \times \frac{N(\omega)}{V} d\omega \end{aligned}$$

因而，频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔内单位时间的光子辐射总能量为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \times c \cos \theta dA \times \hbar \omega \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4\pi} 2\pi \frac{1}{2} \sin^2 \theta \Big|_0^{\pi/2} dA \hbar \omega \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4} \hbar \omega dA \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4} u(\omega, T) dA d\omega \end{aligned}$$

因此，频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔通过单位面积的辐射通量为

$$\frac{1}{4} c u(\omega, T) d\omega$$

总辐射通量为

$$\frac{1}{4} c \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{1}{4} c a_B T^4$$

其中

$$a_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3}$$

这里我们用了上面求得的 $u = a_B T^4$ 。

$$J = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{1}{4}ca_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} (W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4})$$

地球表面温度

例子：估算地球表面温度。

上面我们得到了电磁黑体的辐射通量 $J = \sigma T^4$ ，其中 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$ ，下面我们利用该式讨论地球和太阳的系统。太阳的半径为 $R_\odot = 6.96 \times 10^8 m$ ，地球的半径为 $R_\oplus = 6.38 \times 10^6 m$ ，地球运转轨道的半径为 $a_\oplus = 1.50 \times 10^{11} m$ 。假定地球已经达到温度为 T_\oplus 的稳定状态。由太阳入射到地球上的总辐射与地球自身辐射强度相平衡。入射到地球上的辐射强度为

$$J_{\text{入射}} = \frac{\pi R_\oplus^2}{4\pi a_\oplus^2} \cdot \sigma T_\odot^4 \cdot 4\pi R_\odot^2 = \frac{R_\oplus^2 R_\odot^2}{a_\oplus^2} \pi \sigma T_\odot^4$$

由地球辐射的强度为

$$J_{\text{辐射}} = \sigma T_\oplus^4 \cdot 4\pi R_\oplus^2$$

由辐射平衡 $J_{\text{入射}} = J_{\text{辐射}}$ ，我们得

$$\sigma T_\oplus^4 \cdot 4\pi R_\oplus^2 = \frac{R_\oplus^2 R_\odot^2}{a_\oplus^2} \pi \sigma T_\odot^4$$

即

$$T_\oplus = \sqrt{\frac{R_\odot}{2a_\oplus}} T_\odot$$

因此

$$T_\oplus = 0.04817 T_\odot$$

那么由 $T_\odot = 5780 K$ ，得 $T_\oplus = 278.4 K$ ”这就意味着我们粗略的计算给出的地球表面温度大约为 $287 K$ 。这仅仅比正常所说的地球表面温度高 $10 K$ ”出现差异的原因在于实际地球并非是一个完全的黑体，也就是说并非完全依照斯特凡定律辐射，而且也不可能吸收所有入射到其上的辐射。此外，正如我们所熟知的地球大气层将囚禁一部分辐射，这就是称之为绿屋效应的现象。

3 理想费米气体

首先我们还是来看费米气体化学势的符号。费米分布函数为

$$\bar{a}_s = \frac{\omega_s}{e^{-\beta\mu + \beta\epsilon_s} + 1}$$

因为，不同于波色子，对任意能量 ϵ_s ，无论化学势 μ 取什么值，分母总是正的，也就是说满足平均粒子数为正的基本要求。因而， μ 取正、负、或零均可。

当 μ 为负时, 即 $\mu = -|\mu|$

$$\bar{a}_s = \frac{\omega_s}{e^{\beta|\mu|}e^{\beta\epsilon_s} + 1}$$

如果 $|\mu| \gg 1$, 那么

$$\frac{\bar{a}_s}{\omega_s} \simeq e^{-\beta|\mu|}e^{-\beta\epsilon_s} \ll 1$$

也就是说量子态 s 上的粒子平均占据数很小, 粒子近似地可由能级来区分, 从而, 使得费米统计分布过渡到经典麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布。

μ 为负, 但是其绝对值 $|\mu|$ 不是非常大情形, 这时 $\frac{\bar{a}_s}{\omega_s}$ 并非远小于1, 使得能级依然 s 上有足够多的粒子, 气体为弱简并的。

当 μ 为正时,

$$\bar{a}_s = \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

例如在能量 ϵ_s 在 μ 附近那些能级 $\bar{a}_s \sim \omega_s$, 因而, 能级 s 上有充分多的粒子, 几乎占据所有 ω_s 个简并的态, 这时费米气体为强简并的。

下面我们将分别对弱简并和强简并费米气体进行讨论。

3.1 弱简并理想费米气体

μ 为负, 但是其绝对值 $|\mu|$ 不是非常大情形。

与讨论玻色气体一样, 我们假定 (a) 理想费米气体是非相对论性的; (b) $|\mu|$ 不是很大。

费米气体的巨配分函数为

$$\ln \Xi = \sum_s \omega_s \ln (1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon_s})$$

在子系统能级密度可被看成连续变化时,

$$\sum_s \omega_s \rightarrow \int D(\epsilon) d\epsilon$$

其中 $D(\epsilon)$ 为单位能量间隔内子系的状态数目, 即态密度, 可写成

$$D(\epsilon) = g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

这里 g_σ 是粒子自旋相关特性对状态数的贡献。对自旋为 s 的粒子, $g_\sigma = 2s + 1$ 。

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \int_0^\infty D(\epsilon) \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}) d\epsilon \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}) \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} e^{-n\alpha} \int_0^\infty e^{-n\beta\epsilon} \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} e^{-n\alpha} \int_0^\infty e^{-nx} x^{1/2} dx \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} e^{-n\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{n^{3/2}} \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} e^{-n\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{n^{3/2}}
\end{aligned}$$

因为

$$\int_0^\infty e^{-nx} x^{1/2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{n^{3/2}} = \frac{\pi^{1/2}}{2n^{3/2}}$$

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} e^{-n\alpha} \frac{\pi^{1/2}}{2n^{3/2}} \\
&= (2s + 1) V \left(\frac{2m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{2^{3/2} n^{5/2}} \\
&= (2s + 1) V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{n^{5/2}}
\end{aligned}$$

由此, 平均粒子数可求得为

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = (2s + 1) V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n-1} e^{-n\alpha}}{n^{3/2}}$$

内能

$$\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\
&= \frac{3}{2} (2s + 1) V \frac{1}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{n^{5/2}} \\
&= \frac{3}{2\beta} \ln \Xi
\end{aligned}$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ &= k_B \left(\frac{5}{2} \ln \Xi + \bar{N} \alpha \right) \end{aligned}$$

和压强

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \\ &= \frac{1}{\beta} (2s+1) \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{n^{5/2}} \\ &= \frac{2}{3V} \left[\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} (2s+1) V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{n^{5/2}} \right] \\ &= \frac{2U}{3V} \end{aligned}$$

3.1.1 弱简并理想费米气体的状态方程

类似于理想玻色气体情形，我们引入

$$z = e^{-\alpha}$$

由平均粒子数

$$\frac{\bar{N}}{(2s+1) V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} e^{-n\alpha}}{n^{3/2}}$$

记

$$y = \frac{\bar{N}}{(2s+1) V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}} = \frac{\bar{N}}{(2s+1) V} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

可写成

$$\begin{aligned} y &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} z^n}{n^{3/2}} \\ &= z - \frac{1}{2^{3/2}} z^2 + \frac{1}{3^{3/2}} z^3 - \frac{1}{4^{3/2}} z^4 + \dots \end{aligned}$$

z 可表示成

$$z = a_1 y + a_2 y^2 + \dots$$

比较系数，得解为

$$z = y + \frac{1}{2^{3/2}}y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right)y^3 + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}}\right)y^4 \dots$$

代入到压强表达式中

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\beta} (2s+1) \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-n\alpha}}{n^{5/2}} \\ &= \frac{1}{\beta} (2s+1) \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n z^n}{n^{5/2}} \\ &= \frac{1}{y} \frac{\bar{N}}{(2s+1)V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}} \frac{1}{\beta} (2s+1) \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n z^n}{n^{5/2}} \\ &= \frac{\bar{N}}{\beta V} \frac{1}{y} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n z^n}{n^{5/2}} \\ &= \frac{\bar{N}}{\beta V} \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}y + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)y^2 + \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} - \frac{3}{6^{3/2}}\right)y^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

即

$$PV = \bar{N}k_B T \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}y + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)y^2 + \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} - \frac{3}{6^{3/2}}\right)y^3 + \dots \right]$$

对应于 $y = \frac{\bar{N}}{(2s+1)} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{V}$ ，状态方程可写成

$$PV = \bar{N}k_B T + \frac{B'(T)}{V} + \frac{C'(T)}{V^2} + \frac{D'(T)}{V^3} + \dots$$

形式，其中对应的系数 $B'(T)$ ， $C'(T)$ ， $D'(T)$ 等分别为第二、第三、和第四维里系数等。

正如我们在讨论理想玻色气体时曾提到的那样，理想费米子气体的压强比具有同样温度和密度的经典气体的压强要大，这就好像费米气体中的气体分子间有一个等效的排斥作用。这个等效并非真实的粒子间的相互作用，而是源于泡里不相容原理的量子效应。

3.2 强简并理想费米气体（金属中的自由电子）

3.2.1 金属中的自由电子

金属中，原子的最外层价电子脱离原来原子，变成可以在整个金属内运动的公有化传导电子。若忽略电子与晶格的相互作用，以及电子间的相互作用，这些传导电子

可被看成在平均场中运动的自由电子，整块金属就好像是一个保持电子气具有确定体积的坚固匣子似的。由此，金属中的自由电子可近似地用强简并理想费米子气体来对待。

对常温下的金属中的自由电子来讲，采用典型的金属中电子密度，可求得

$$y \sim 10^7 \frac{1}{T^{3/2}}$$

那么在300K 时， $y \sim 3400 \gg 1$ 。由

$$e^{-\alpha} = z = y + \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \dots$$

可知 $e^{-\alpha} \gg 1$ ，因而，非简并条件 $e^{-\alpha} \ll 1$ 不满足。这说明金属中自由电子必须看成是强简并的费米气体来处理。

3.2.2 费米分布和费米能

$T = 0$ 情形 考查 $T = 0$ 时泡里不相容原理对费米-狄拉克分布的影响。

对平均费米子分布

$$\bar{a}_s = \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

它表把 \bar{a}_s 个费米子来填充 ω_s 重简并的态上。那么 \bar{a}_s/ω_s 表示一个态上的平均粒子数。为此，我们写费米-狄拉克分布函数用平均分布函数来表示

$$f(\epsilon_s) = \frac{\bar{a}_s}{\omega_s} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

即平衡态时第s能级中一个量子态的平均费米子数。

若能级是连续的，上式可写成

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$

由于化学势 μ 是温度的函数，我们记零温的化学势为 $\mu(T = 0) = \mu_0$ 。

在 $T = 0$ 时，当 $\epsilon < \mu_0$ 时， $e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} = \frac{1}{e^{\frac{\mu_0 - \epsilon}{k_B T}}} \rightarrow 0$ ，而当 $\epsilon > \mu_0$ 时， $e^{\beta(\epsilon - \mu_0)} \rightarrow \infty$ ，

因此，当 $\epsilon < \mu_0$ 时， $f(\epsilon) = 1$ ，而 $\epsilon > \mu_0$ 时， $f(\epsilon) = 0$ 。也就是说当能量低于化学势时，所有态的费米子占据数为1，而能量高于化学势的态没有费米子占据。

$$f(\epsilon) = \Theta(\mu_0 - \epsilon)$$

(a) 粒子尽可能处于低的能态，泡里不相容原理限制每个量子态只容许有一个电子；(b) 对自由电子而言，每个能级中一个动量确定的状态只能有自旋反平行的两个量子态，即 $g_\sigma = 2$ ；(c) 低量子态填充一个电子后，其余电子被迫向更高级能

级填充，前一能级充满后，电子将依次往高能级上填充，直到电子填满；（d）对应的电子占据的最高能级就是零温的化学势 μ_0 ；（e）对应于能量大于 μ_0 的能级都是空着的。

因此， $T = 0$ 完全简并费米气体由低于化学势所有轨道被占据而高于化学势的所有轨道空着的冻结分布来描述。对固定的密度，化学势只是温度的函数。为方便起见，我们定义费米能 ϵ_F 为给定密度下系统零温时的化学势

$$\epsilon_F = \mu_0$$

。类似地，可以定义费米温度 T_F 为费米能对应的热激发能 $k_B T_F$

$$T = 0 \implies \mu(T = 0) = \epsilon_F = k_B T_F$$

化学势与温度的关系可由系统的平均密度来确定。

零温时， ϵ_F 以下的所有态的单位占据， $f = \Theta(\epsilon_F - \epsilon)$ ，使得完全简并非相对论费米气体中的总粒子数为

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \\ &= \frac{g_\sigma V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

反解出 ϵ_F 有

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_\sigma V} \right)^{2/3}$$

把它写成

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

可求得

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2 N}{g_\sigma V} \right)^{1/3} = \left(\frac{6\pi^2 \rho}{g_\sigma} \right)^{1/3} = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$$

它称为费米波矢。相当于在 k 空间中给出一半径为 $k_F = \sqrt{2m\epsilon_F/\hbar^2}$ 费米球

$$k_{Fx}^2 + k_{Fy}^2 + k_{Fz}^2 = \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2}$$

我们来对金属中的费米能做点体会。考虑铜。通常

$$\rho = \frac{N}{V} = 8.5 \times 10^{28} m^{-3}$$

电子质量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} kg$ 。可估算出 $\epsilon_F \simeq 1.1 \times 10^{-18} J$ 。而 $T = 300 K$ 时的热激发能 $k_B T = 4.1 \times 10^{-21} J$ 。可见 $\epsilon_F/k_B T \approx 270 \gg 1$ 。也就是说 $\epsilon_F \gg k_B T$ 。

电子的内能

$$\begin{aligned}
 D(\epsilon) d\epsilon &= \frac{g_\sigma V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\
 &= \frac{3}{2} N \frac{g_\sigma V}{6\pi^2 N} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\
 &= \frac{3}{2} N \frac{\sqrt{\epsilon}}{\epsilon_F^{3/2}} d\epsilon \\
 &= N d \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{3/2}
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 D(\epsilon) d\epsilon &= \frac{3}{2} N \frac{\frac{\hbar k}{\sqrt{2m}} \sqrt{\epsilon}}{\frac{\hbar^3}{(2m)^{3/2}} k_F^3} \frac{\hbar^2 k}{m} dk \\
 &= 3N \frac{k^2}{k_F^3} dk \\
 &= N d \left(\frac{k}{k_F} \right)^3
 \end{aligned}$$

单粒子平均能量

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon}{\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon)}$$

$T = 0$ 时 $f(\epsilon) = \Theta(\mu_0 - \epsilon)$, 所以积分上限为 ϵ_F , 分布函数为1, 则

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon} = \frac{\frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2}}{\frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}} = \frac{3}{5} \epsilon_F$$

假设我们依然可用

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2$$

那么

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2\bar{\epsilon}}{m_e}} = \sqrt{\frac{6\epsilon_F}{5m_e}}$$

对上面对铜的估算, 我们有 $\bar{v} \sim 10^5$ 米/秒。这就是说, 即使在 $T=0$ 时, 泡里不相容原理依然使得电子具有极高的平均速率。

因此, 零温时 N 个粒子构成的简并费米气体总内能为

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

任何非相对论理想气体的压强（经典或量子）都简单地等于三分之二的能量密度，即

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{2}{3} \frac{\overline{E}}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \\
 &= \frac{g_\sigma}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \\
 &= \frac{\hbar^2}{5m} \left(\frac{6\pi^2}{g_\sigma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \\
 &= \frac{\hbar^2}{5m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}
 \end{aligned}$$

它表示强简并理想气体的状态方程完全不同于经典理想气体的状态方程。

而且也不同于理想玻色气体，那里 $T \rightarrow 0$ 时发生玻色-爱因斯坦凝聚。在 $T < T_c$ ，压强与温度的二分之五次方成正比，而且与体积无关， $P = g_\sigma k_B T / \lambda_T^3 \sim T^{5/2}$ 。 $T \rightarrow 0$ 时， $P \rightarrow 0$ 。

上述讨论反映了 $T=0$ 时自由电子的很多性质都和泡里不相容原理迫使电子填充到高能级有关。

3.2.3 有限温度情形

低温时的电子行为 $k_B T \ll \epsilon_F$ 。

热激发能 $k_B T$ 使得电子跃迁在邻近较高的能级上，那么对那些处在低能级上的电子来讲，它们只能跃迁到它所处能级的 $k_B T$ 范围能级上，而不能跃迁到 ϵ_F 之上。但是，那些 $k_B T$ 范围的能级原本已经被电子所占据，按泡里不相容原理，这些能级不可能再接纳它们，从而，它们只好待在原来的能级。也就是说，低能级上的电子不能受热激发。

但是在 ϵ_F 下，宽度为 $k_B T$ 范围内的电子可以受热被激发到 ϵ_F 以上 $k_B T$ 范围的能级中。

上述说明低能上的电子不能受热激发，能级跃迁到激发态的只是发生在费米能级 ϵ_F 附近宽度为 $k_B T$ 范围内的电子身上。

因此，在 $\epsilon_F \pm k_B T$ 之外的范围，费米分布函数与 $T=0$ 时的一样。但在 $\epsilon = \mu$ 处， $f(\mu) = 1/2$ ，即

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \text{当 } \epsilon < \epsilon_F - k_B T \\ \frac{1}{2}, & \text{当 } \epsilon = \epsilon_F \\ 0, & \text{当 } \epsilon > \epsilon_F + k_B T \end{cases}$$

配分函数

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \int_0^\infty D(\epsilon) \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) d\epsilon \\
&= g_\sigma \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
&= \frac{8}{3} \pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) d\epsilon^{3/2} \\
&= \frac{8}{3} \pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \left[\epsilon^{3/2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) \Big|_0^\infty + \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}}} d\epsilon \right] \\
&= \frac{8\pi V}{3k_B T} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}} + 1} d\epsilon \\
&= \frac{8\pi V}{3k_B T} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon - \mu) d\epsilon
\end{aligned}$$

平均粒子数

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}} + 1} d\epsilon \\
&= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon - \mu) d\epsilon
\end{aligned}$$

内能

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}}} d\epsilon \\
&= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon - \mu) d\epsilon
\end{aligned}$$

可见这些量的计算都涉及到形如

$$I(T, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon - \mu) \phi(\epsilon)$$

的积分。

Sommerfeld 展开式 对理想费米气体，我们常常要用到形如

$$I(T, \mu) = \int_{-\infty}^\infty d\epsilon f(\epsilon - \mu) \phi(\epsilon)$$

的积分。下面要介绍的Sommerfeld 展开式为类似积分展开成温度提供了系统的表示，它在分析理想费米气体的低温行为是一个非常重要的解析工具。

$$\Phi(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' \phi(\epsilon')$$

使得 $\phi(\epsilon) = \Phi'(\epsilon)$ 。我们有

$$\begin{aligned} I(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon - \mu)}{d\epsilon} \Phi(\epsilon) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \Phi(\epsilon + \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\epsilon^n}{n!} \frac{d^n \Phi(\mu)}{d\mu^n} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\epsilon \frac{d}{d\mu} \right)^n \Phi(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} e^{\epsilon \frac{d}{d\mu}} \Phi(\mu) \end{aligned}$$

取 $f(\epsilon - \mu)$ 是费米分布函数

$$f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{\epsilon=\infty} = 0$$

$$f(\epsilon - \mu) \Phi(\epsilon) \Big|_{\epsilon=-\infty} \simeq \Phi(-\infty)$$

设 $\Phi(-\infty) = 0$ ，则

$$I(T, \mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} e^{\epsilon \frac{d}{d\mu}} \Phi(\mu)$$

$$\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} = - \frac{1}{k_B T} \frac{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1 \right)^2}$$

$$\begin{aligned} I(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{k_B T} \frac{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1 \right)^2} e^{\epsilon \frac{d}{d\mu}} \Phi(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \frac{1}{\left(e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1 \right)} \frac{1}{\left(e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1 \right)} e^{\frac{\epsilon}{k_B T} \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)} \Phi(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{1}{(e^v + 1)} \frac{1}{(e^{-v} + 1)} e^{v \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)} \Phi(\mu) \end{aligned}$$

$$v = (2n + 1) i \pi + \epsilon$$

$$\begin{aligned} e^{\pm v} &= e^{\pm(2n+1)i\pi} e^{\pm\epsilon} \\ &= [\cos(2n+1)\pi \pm i \sin(2n+1)\pi] \left(1 \pm \epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots\right) \\ &= - \left(1 \pm \epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &(e^v + 1)(e^{-v} + 1) \\ &= \left(\epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots\right) \left(-\epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots\right) \\ &= -\epsilon^2 + O(\epsilon^4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e^{v(k_B T \frac{d}{d\mu})} &= e^{(2n+1)i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} e^{\epsilon(k_B T \frac{d}{d\mu})} \\ &\simeq e^{(2n+1)i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \left[1 + \epsilon \left(k_B T \frac{d}{d\mu}\right) + \frac{1}{2}\epsilon^2 \left(k_B T \frac{d}{d\mu}\right)^2 + \dots\right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{1}{(e^v + 1)} \frac{1}{(e^{-v} + 1)} e^{v(k_B T \frac{d}{d\mu})} \Phi(\mu) \\ &= -e^{(2n+1)i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{1}{\epsilon^2} \left[1 + \epsilon \left(k_B T \frac{d}{d\mu}\right) + \frac{1}{2}\epsilon^2 \left(k_B T \frac{d}{d\mu}\right)^2 + \dots\right] \Phi(\mu) \\ &= -2\pi i e^{(2n+1)i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \left(k_B T \frac{d}{d\mu}\right) \Phi(\mu) \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{1}{(e^v + 1)} \frac{1}{(e^{-v} + 1)} e^{v(k_B T \frac{d}{d\mu})} \\
&= 2\pi i \sum_{n=1}^{\infty} \text{留数} \left[\frac{1}{(e^v + 1)} \frac{1}{(e^{-v} + 1)} e^{v(k_B T \frac{d}{d\mu})} \right]_{v=(2n+1)i\pi} \\
&= -2\pi i \sum_{n=0}^{\infty} k_B T \frac{d}{d\mu} e^{(2n+1)i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \\
&= -2\pi i k_B T \frac{d}{d\mu} e^{i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{2i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \right]^n \\
&= -2\pi i k_B T \frac{d}{d\mu} e^{i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} \frac{1}{1 - e^{2i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})}} \\
&= -2\pi i k_B T \frac{d}{d\mu} \frac{1}{e^{-i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})} - e^{i\pi(k_B T \frac{d}{d\mu})}} \\
&= \pi k_B T \frac{d}{d\mu} \frac{1}{\sin \pi \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)} \\
&= \left(\pi k_B T \frac{d}{d\mu} \right) \sin^{-1} \pi \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)
\end{aligned}$$

那么

$$I(T, \mu) = \left(\pi k_B T \frac{d}{d\mu} \right) \sin^{-1} \pi \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right) \Phi(\mu)$$

这里 $\left(\pi k_B T \frac{d}{d\mu} \right) \sin^{-1} \pi \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)$ 是一个作用于 $\Phi(\mu)$ 上的微分算子。依据泰勒定理，我们有

$$\left(\pi k_B T \frac{d}{d\mu} \right) \sin^{-1} \pi \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right) = 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{360} \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)^4 + \dots$$

因而

$$\begin{aligned}
I(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu) \phi(\epsilon) \\
&= \Phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)^2 \Phi(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} \left(k_B T \frac{d}{d\mu} \right)^4 \Phi(\mu) + \dots \\
&\quad \Phi(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' \phi(\epsilon')
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d^2}{d\mu^2} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \frac{d^4}{d\mu^4} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \phi(\epsilon) + \dots \\
&= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi'''(\mu) + \dots
\end{aligned}$$

这个过程就称为Sommerfeld 展开。

有限温度情形 化学势的移动

利用Sommerfeld 展开式，我们可以计算理想费米气体的化学势 $\mu(n, T)$ 。粒子数密度为

$$\begin{aligned} n(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\mu) + \dots \end{aligned}$$

$$\mu = \epsilon_F + \delta\mu$$

$$\begin{aligned} n(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F + \delta\mu} d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F + \delta\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\epsilon_F + \delta\mu) + \dots \\ &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\epsilon_F) + \dots \\ &\quad + \left[D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\epsilon_F) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\epsilon_F) + \dots \right] \delta\mu \\ &\quad + O(\delta\mu)^2 \end{aligned}$$

$$n(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon)$$

$$\begin{aligned} \delta\mu &= -\frac{\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\epsilon_F) + \dots}{D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\epsilon_F) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\epsilon_F) + \dots} \\ &\simeq -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} + O(T^4) \end{aligned}$$

$$D(\epsilon) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

$$D'(\epsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{-1/2}$$

$$\frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} = \frac{1}{2\epsilon_F}$$

$$\delta\mu \simeq -\frac{\pi^2}{12\epsilon_F} (k_B T)^2 + O(T^4)$$

$$\begin{aligned}
\mu &= \epsilon_F + \delta\mu \\
&= \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12\epsilon_F} (k_B T)^2 \\
&= \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

3.2.4 比热

$$\begin{aligned}
\frac{\overline{E}(T, \mu)}{V} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \epsilon f(\epsilon - \mu) \\
&= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [D(\mu) + \mu D'(\mu)] + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 [3D''(\mu) + \mu D'''(\mu)] \\
&\quad + \dots
\end{aligned}$$

$$\mu = \epsilon_F + \delta\mu$$

$$\begin{aligned}
&\frac{\overline{E}(T, \mu)}{V} \\
&= \int_{-\infty}^{\epsilon_F + \delta\mu} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [D(\epsilon_F + \delta\mu) + (\epsilon_F + \delta\mu) D'(\epsilon_F + \delta\mu)] \\
&\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 [3D''(\epsilon_F + \delta\mu) + (\epsilon_F + \delta\mu) D'''(\epsilon_F + \delta\mu)] \\
&\quad + \dots \\
&= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) + \epsilon_F D(\epsilon_F) \delta\mu \\
&\quad + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [D(\epsilon_F) + D'(\epsilon_F) \delta\mu + \epsilon_F D'(\epsilon_F) + \epsilon_F D''(\epsilon_F) \delta\mu + \delta\mu D'(\epsilon_F)] \\
&\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 [3D''(\epsilon_F) + 3D'''(\epsilon_F) \delta\mu + \epsilon_F D'''(\epsilon_F) + \epsilon_F D''(\epsilon_F) \delta\mu + \delta\mu D'''(\epsilon_F)] \\
&\quad + O((\delta\mu)^2) \\
&= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [D(\epsilon_F) + \epsilon_F D'(\epsilon_F)] + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 [3D''(\epsilon_F) + \epsilon_F D'''(\epsilon_F)] \\
&\quad + \epsilon_F D(\epsilon_F) \delta\mu + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [2D'(\epsilon_F) + \epsilon_F D''(\epsilon_F)] \delta\mu \\
&\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 [4D'''(\epsilon_F) + \epsilon_F D''''(\epsilon_F)] \delta\mu \\
&\quad + O((\delta\mu)^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_V &= \left[\frac{\partial E(T, \mu)}{\partial T} \right]_{V, N} \\
&= \frac{\pi^2}{3} V k_B^2 T [D(\epsilon_F) + \epsilon_F D'(\epsilon_F)] + \frac{7\pi^4}{90} V k_B^4 T^3 [3D''(\epsilon_F) + \epsilon_F D'''(\epsilon_F)] + \dots
\end{aligned}$$

低温下

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} V k_B^2 T [D(\epsilon_F) + \epsilon_F D'(\epsilon_F)] + O(T^3)$$

因为

$$D(\epsilon_F) = 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2}$$

和

$$D'(\epsilon_F) = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{-1/2}$$

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{\pi^2}{3} V k_B^2 T \times 6\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} + O(T^3) \\
&= 2\pi^3 V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} k_B^2 T + O(T^3) \\
&= 2\pi^3 V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} k_B^2 T + O(T^3) \\
&= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\pi^2 k_B^2 T}{4\epsilon_F} + O(T^3) \\
&= \frac{3N\pi^2 k_B^2}{4\epsilon_F} T + O(T^3)
\end{aligned}$$

其中用了

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

即，低温下自由电子气的热容量是与温度T的一次方成正比。

低温下晶格的热容量

$$C_V^{\text{晶格}} = \frac{12}{5} N_{\text{格点}} k_B \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

那么

$$\frac{C_V^{\text{电子}}}{C_V^{\text{晶格}}} = \frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{格点}}} \frac{5k_B T}{16\pi^2 \epsilon_F} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

对铜来讲， $\theta_D = 315K$ ， $\epsilon_F \sim 1.1 \times 10^{-18} J$ ，

$$\frac{C_V^{\text{电子}}}{C_V^{\text{晶格}}} \sim \frac{8}{T^2}$$

可见，（a）只要不是极低的温度， $C_V^{\text{电子}}/C_V^{\text{晶格}} \ll 1$ ，电子对热容量的贡献可以忽略；在常温下， $k_B T \ll \epsilon_F$ ，所以传导电子的热容量比起离子振动的热容量要小很多。（b）低温下，由于晶格热容量是按 T^3 规律趋于零，而电子热容量是按线性趋于零。那么晶格热容量趋于零的速度要比电子热容量趋于零快，因而，在足够低的温度时（大约几个开尔文， $T < 3K$ ）传导电子的热容量开始变得重要。

3.3 磁化率和泡利顺磁

物体的磁性来源于（i）带电粒子的轨道运动，和（ii）内禀磁矩。粒子的内禀磁矩与它的量子力学自旋相联系

$$m = \frac{g\mu_B}{\hbar} S$$

其中

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2mc}$$

为波尔磁子， g 是粒子的 g 因子， S 是量子力学自旋矢量算符，其分量满足 $SU(2)$ 对易关系 $[S^\alpha, S^\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S^\gamma$ 。单粒子哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(p - \frac{q}{c} A \right)^2 - m \cdot H \\ &= \frac{1}{2m} \left(p + \frac{e}{c} A \right)^2 + \frac{g}{2} \mu_B \sigma \cdot H \end{aligned}$$

其中对电子，在树图层面上 $g = 2$ ，但是采用量子电动力学考虑辐射修正后 $g = 2.0023193043617(15)$ 。为简单起见，我们取 $g = 2$ 。选取自旋空间 z 轴沿着磁场方向，那么在 S^z 表象中自旋的本征值为 $\sigma \frac{1}{2} \hbar$ （ $\sigma = \pm 1$ ）。

3.3.1 自旋顺磁性

在无轨道磁耦合情形，单粒子色散关系为

$$\epsilon_\sigma(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B H \sigma$$

零温时，自旋极化的电子形成它们自己的费米面。也就是说，存在自旋朝上的费米面，其费米波矢为 $k_{F\uparrow}$ ，和自旋朝下的费米面，其费米波矢为 $k_{F\downarrow}$ 。费米面必须相等，因此

$$\frac{\hbar^2 k_{F\uparrow}^2}{2m} + \mu_B H = \frac{\hbar^2 k_{F\downarrow}^2}{2m} - \mu_B H$$

也就是说

$$k_{F\downarrow}^2 - k_{F\uparrow}^2 = \frac{4m\mu_B H}{\hbar^2} = \frac{4mH}{\hbar^2} \frac{e\hbar}{2mc} = \frac{2eH}{\hbar c}$$

总电子密度为

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = \frac{k_{F\uparrow}^3}{6\pi^2} + \frac{k_{F\downarrow}^3}{6\pi^2}$$

$$k_{F\uparrow}^3 + k_{F\downarrow}^3 = 6\pi^2 n$$

显然，随着增加H，自旋朝下的费米面上升，而自旋朝下的费米面下跌。在自旋少子的费米面将为零时 $k_{F\uparrow} = 0$ ，对应的临界磁场为

$$H_C = \frac{\hbar c}{2e} k_{F\uparrow}^2 = \frac{\hbar c}{2e} (6\pi^2 n)^{2/3}$$

有限温度时，我们利用Sommerfeld 展开，有

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon) f(\epsilon_{\uparrow} - \mu) + \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon) f(\epsilon_{\downarrow} - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon) f(\epsilon + \mu_B H - \mu) + \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon) f(\epsilon - \mu_B H - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon - \mu_B H) f(\epsilon - \mu) + \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon + \mu_B H) f(\epsilon - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [D_{\uparrow}(\epsilon - \mu_B H) + D_{\downarrow}(\epsilon + \mu_B H)] f(\epsilon - \mu) \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [D(\epsilon - \mu_B H) + D(\epsilon + \mu_B H)] f(\epsilon - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[D(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 D''(\epsilon) + \dots \right] f(\epsilon - \mu) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[D(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 D''(\epsilon) + \dots \right] f(\epsilon - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 D'''(\mu) \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D''(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'''(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D(\epsilon) + \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] D'(\mu) \\ &\quad + \left[\frac{7\pi^2}{60} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'''(\mu) + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) + D(\mu) \delta\mu + \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] D'(\mu) \\ &\quad + \left[\frac{7\pi^2}{60} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'''(\mu) + \dots \end{aligned}$$

$$n = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon)$$

$$\begin{aligned}\delta\mu &= - \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] \frac{D'(\mu)}{D(\mu)} \\ &\quad - \left[\frac{7\pi^2}{60} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'''(\mu)}{D(\mu)} \\ &\quad + \dots \\ &\simeq - \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \right] \frac{d \ln D(\mu)}{d\mu} + \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{\uparrow} - n_{\downarrow} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon) f(\epsilon_{\uparrow} - \mu) - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon) f(\epsilon_{\downarrow} - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon) f(\epsilon + \mu_B H - \mu) - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon) f(\epsilon - \mu_B H - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\uparrow}(\epsilon - \mu_B H) f(\epsilon - \mu) - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_{\downarrow}(\epsilon + \mu_B H) f(\epsilon - \mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [D_{\uparrow}(\epsilon - \mu_B H) - D_{\downarrow}(\epsilon + \mu_B H)] f(\epsilon - \mu) \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [D(\epsilon - \mu_B H) + D(\epsilon + \mu_B H)] f(\epsilon - \mu) \\ &= -\mu_B H \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[D'(\epsilon) + \frac{1}{6} \mu_B^2 H^2 D'''(\epsilon) + \dots \right] f(\epsilon - \mu) \\ &= -\mu_B H \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D'(\epsilon) - \mu_B H \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) - \mu_B H \frac{1}{6} \mu_B^2 H^2 \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D'''(\epsilon) + \dots \\ &= -\mu_B H D(\mu) - \frac{1}{6} \mu_B H [\pi^2 (k_B T)^2 + \mu_B^2 H^2] D''(\mu) + \dots\end{aligned}$$

磁化强度

$$M = -\mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = \mu_B^2 H \left[D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) \right] + \dots$$

磁化率为

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,V} = \mu_B^2 \left[D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) \right] + \dots$$

低温下

$$\chi \simeq \mu_B^2 D(\mu)$$

称为泡里顺磁磁化率。

自旋顺磁性的详细推导

有外磁场时，量子态 k 中电子的能量分裂成自旋朝上和自旋朝下的两个能带，

$$E_k^\pm = E_k \pm \mu_B H$$

假设 $D(E)dE$ 表示无外磁场时晶体中具有能量在 E 和 $E+dE$ 之间单位体积的态数目，那么所有电子贡献的沿着磁场 H 方向的单位体积磁矩 M 为

$$\begin{aligned} M &= \mu_B \int [-D(E - H\mu_B) + D(E + H\mu_B)] f(E) dE \\ &= -2\mu_B^2 H \int D(E) \frac{df}{dE} dE \end{aligned}$$

$f(E)$ 是费米分布函数

$$f(E) = [e^{(E-\mu)/k_B T} + 1]^{-1}$$

化学势 μ 由单位体积的电子数

$$2 \int D(E) f(E) dE = n$$

来确定。

如果电子是非兼并的，即，费米分布可以用玻尔兹曼分布近似，则

$$M = \frac{n\mu_B^2}{k_B T} H$$

$$\chi_{para} = \frac{n\mu_B^2}{k_B T}$$

这种情况下，每个自旋都是自由的，从而局里-郎之万定律应该成立。

然而，如果电子高度兼并，我们要用适当的费米分布公式，可得

$$\chi = 2\mu_B^2 D(\mu_0) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d^2 \log D}{dE^2} \right) \Big|_{\mu_0} + \dots \right]$$

μ_0 是零温时的费米能级。

当能级密度能够用自由电子的标准形式来近似时

$$D(E) = C\sqrt{E}$$

我们由上式可得

$$\chi_{para} = \frac{3n\mu_B^2}{2k_B T} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + \dots \right]$$

其中 T_0 是简并温度，定义为

$$k_B T_0 = \mu_0 = \left(\frac{3n}{2C} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$$

对任意温度 T ，我们有

$$\chi = \frac{n\mu_B^2}{k_B T} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)}$$

$$\xi = \mu/k_B T,$$

$$F_{1/2}(\xi) = \int_0^\infty x^{1/2} (e^{x-\xi} + 1)^{-1} dx$$

3.3.2 朗道抗磁性

抗磁性 (diamagnetism)

磁场 H 下，自由电子在平面中做圆周运动，半径为

$$\rho = mc v / e H$$

角速度为

$$2\omega_H = eH/mc$$

圆周运动明确表示diamagnetic磁矩，但是经典统计力学表示自由电子系统自身没有diamagnetism。在边缘附近生成的表面电流和与边缘碰撞电子抵消内部diamagnetic电流生成的磁通。

用量子力学的观点，角速度为 ω_H 的圆周运动等价于二维振子。

$$\begin{aligned} \varepsilon(p_z, l) &= \frac{1}{2m} p_z^2 + 2\hbar\omega_H \left(l + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2m} p_z^2 + 2\mu_B H \left(l + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

这个表达式对电子在边缘附近的运动不适用。如果边缘是一个高势垒，量子化的能量随着靠近边而增加。从而，热平衡时电子将be depleted to some extent near the boundary。使得表面电流变小。因而，内部的diamagnetic 电流所产生的磁通不能完全被抵消，使得某些diamagnetism 保留，并正比于自由电子系统的体积。这就是朗道发现的自由电子系统的diamagnetism。

$$\begin{aligned} \Omega dp_z &= \frac{2V}{h^3} dp_z \int \int_{2\hbar\omega_H l < (p_x^2 + p_y^2)/2m < 2\hbar\omega_H (l+1)} dp_x dp_y \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} 2m\hbar\omega_H dp_z \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\hbar e}{c} H dp_z \end{aligned}$$

其中2 来自于自旋兼并度。

尽管在这个方程中表面（边缘）效应没有考虑，但是电子态的个数正确地计算，提供了轨道半径 ρ 充分地小（与样品的尺度相比，使得正比于表面积的项可以忽

略)。朗道证明了由系统自由能导出的磁矩等于内部和表面电流diamagnetic电流间的差给出的diamagnetic 磁矩。

$$F = N\mu - k_B T \Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \log \left\{ 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon(p_z, l)}{k_B T}} \right\}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = 0$$

$$N = \Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \left\{ e^{\frac{\varepsilon(p_z, l) - \mu}{k_B T}} + 1 \right\}^{-1}$$

如果电子系统是非兼并的，则有

$$F = -Nk_B T \log f/N - Nk_B T$$

$$\begin{aligned} f &= \Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{\varepsilon(p_z, l)}{k_B T}} \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{\mu_B H}{k_B T} / \sinh \frac{\mu_B H}{k_B T} \end{aligned}$$

因而，平均磁化强度为

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = -N\mu_B L \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

从而磁化率为

$$\chi_{dia} = -N\mu_B^2 / 3k_B T$$

其中 $L(x) = \coth x - 1/x$ 是郎之万函数。当取 $\hbar \rightarrow 0$ ($\mu_B \rightarrow 0$) 则有 $\chi_{dia} \rightarrow 0$ ，这正是经典极限的结果。

一旦要采用兼并费米分布时，

$$F = N\mu - k_B T \Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \log \left\{ 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon(p_z, l)}{k_B T}} \right\}$$

可以精确地计算，但是相当复杂。因而，我们考虑零温情形，上式中的第二项可以如下计算

$$\begin{aligned}
I &= -k_B T \Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \log \left\{ 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon(p_z, l)}{k_B T}} \right\} \\
&\simeq -\Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z [\mu - \varepsilon(p_z, l)] \\
&= -\Omega \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \left[\mu - 2\mu_B H \left(l + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2m} p_z^2 \right] \\
&= -\frac{16\pi V}{3h^3} \mu_B H (2m)^{3/2} \sum_{l=0}^{\infty} [\mu - \mu_B H (2l + 1)]^{3/2}
\end{aligned}$$

其中 $\sum_{l=0}^{\infty}$ 仅仅对正项求和。假定 $\mu \gg \mu_B H$ ，采用近似

$$\sum_{n=0}^N F(n) \simeq \int_{-1/2}^{N+1/2} F(n) dn - \frac{1}{24} F'(n) \Big|_{-1/2}^{N+1/2}$$

我们有

$$I = -\frac{16\pi}{15h^3} (2m)^{3/2} \mu^{5/2} V + \frac{2\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \mu^{1/2} (\mu_B H^2) + \dots$$

对它做关于 H 的微商，我们得到 M 。

忽略由于 H 带来 μ 的变化，用

$$k_B T_0 = \mu_0 = \left(\frac{3n}{2C} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$$

这里 C 是态密度 $D(E) = C\sqrt{E}$ 前面的系数，代入到 M 的表达式中，我们得到

$$\chi_{dia}(0) = -\frac{n\mu_B^2}{2\mu_0} = -\frac{1}{3}\chi_{para}(0)$$

可见关系式 $\chi_{dia}(0) = -\frac{1}{3}\chi_{para}(0)$ 对任意温度的自由电子都成立。

鉴于金属或半导体中电子的有效质量并不等于自由电子的质量，那么方程 $\hbar\omega_H = \mu_B H$ 并不等于玻尔magneton。从这一点看上面的三分之一的关系并非绝对地正确。

设 $1/m^*$ 是有效质量的倒数，电子的能量可写成

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (\alpha_x p_x^2 + \alpha_y p_y^2 + \alpha_z p_z^2) = \frac{1}{2} \mathbf{p} \frac{1}{\mathbf{m}^*} \mathbf{p} = \frac{1}{2m} \mathbf{p} \alpha \mathbf{p}$$

有磁场时的运动方程为

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{e}{mc} \alpha \mathbf{p} \times \mathbf{H}$$

如果 \mathbf{H} 平行于张量 \mathbf{m}^* 的主轴 z ,

$$\dot{p}_x = -\frac{eH}{mc}\alpha_y p_y$$

$$\dot{p}_y = \frac{eH}{mc}\alpha_x p_x$$

那么我们有

$$\ddot{p}_x = -\frac{eH}{mc}\alpha_y \dot{p}_y = -\left(\frac{eH}{mc}\right)^2 \alpha_x \alpha_y p_x$$

$$\ddot{p}_x + \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 \alpha_x \alpha_y p_x = 0$$

$$2\omega_H = \frac{eH}{mc}\sqrt{\alpha_x \alpha_y}$$

也就是说有效磁子 (magneton) 不是 μ_B 而是 $\mu'_B = \mu_B \sqrt{\alpha_x \alpha_y}$ 。这时

$$\chi_{dia}(0) = -\frac{n\mu_B'^2}{2\mu_0} = -\frac{n\mu_B^2}{2\mu_0}\alpha_x \alpha_y$$

其中

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} (\alpha_x \alpha_y \alpha_z)^{1/3} = \frac{h^2}{8\|\mathbf{m}^*\|^{1/3}} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}$$

$\|\mathbf{m}^*\|$ 是 \mathbf{m}^* 的行列式。从而, 结合自旋paramagnetism, 我们可得到磁化率张量

$$\chi = \frac{3n}{2\mu_0}\mu_B^2 \left[1 - \frac{1}{3} \frac{m^2 \mathbf{m}^*}{\|\mathbf{m}^*\|}\right]$$

当有效质量是各向同性时,

$$\chi = \frac{3n}{2\mu_0}\mu_B^2 \left[1 - \frac{m^2}{3m^{*2}}\right]$$

如果 m^* 小的话, 有效磁子 (magneton) μ'_B 会比较大, 使得diamagnetic 项可能比paramagnetic 项大。

朗道抗磁性的详细推导

当包含轨道效应时, 单粒子能级为

$$\epsilon(n, k_z, \sigma) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B H \sigma$$

n 是朗道能级指标, $\omega_c = eH/mc$ 是回旋频率。

$$\frac{\mu_B H}{\hbar\omega_c} = \frac{ge\hbar H}{4mc} \frac{m^* c}{\hbar e H} = \frac{g}{4} \frac{m^*}{m}$$

定义

$$r = \frac{g}{2} \frac{m^*}{m}$$

$$\mu_B H = \frac{g}{2} \frac{m^*}{m} \hbar \omega_c = r \hbar \omega_c$$

$$\begin{aligned} \epsilon(n, k_z, \sigma) &= \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B H \sigma \\ &= \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} r \sigma \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \end{aligned}$$

$$J = -\frac{HA}{\phi_0} L_z k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \ln \left[1 + e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-(n+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}r\sigma) \frac{\hbar \omega_c}{k_B T}} e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m k_B T}} \right]$$

没有均匀磁场时，两维弹道带点粒子的能级塌陷成朗道能级。系统面积内每个朗道能级尺度的粒子数等于通过系统的磁通量子数：

$$N_\phi = \frac{HA}{\phi_0}$$

其中 $\phi_0 = hc/e$ 是狄拉克磁通量子。

$$\frac{HA}{\phi_0} L_z k_B T = \hbar \omega_c \frac{V}{\lambda_T^3}$$

因此

$$\begin{aligned} J(T, V, \mu, H) &= \hbar \omega_c \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \left\{ -\frac{V}{\lambda_T^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{2\pi} \ln \left[1 + e^{-\frac{(n+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}r\sigma)\hbar \omega_c - \mu}{k_B T}} e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m k_B T}} \right] \right\} \\ &= \hbar \omega_c \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} Q \left[\left(n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} r \sigma \right) \hbar \omega_c - \mu \right] \\ Q(\epsilon) &= -\frac{V}{\lambda_T^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{2\pi} \ln \left[1 + e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m k_B T}} \right] \end{aligned}$$

利用Euler-MacLaurin公式，

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} dx F(x) + \frac{1}{2} F(0) - \frac{1}{12} F'(0) + \dots$$

$$\begin{aligned} &J(T, V, \mu, H) \\ &= \sum_{\sigma=\pm 1} \left[\int_{\frac{1}{2}(1+r\sigma)\hbar \omega_c}^{\infty} d\epsilon Q(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \hbar \omega_c Q \left(\frac{1}{2} (1 + r\sigma) \hbar \omega_c - \mu \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{12} (\hbar \omega_c)^2 Q' \left(\frac{1}{2} (1 + r\sigma) \hbar \omega_c - \mu \right) + \dots \right] \end{aligned}$$

再按磁场 H 来展开, 得

$$\begin{aligned}
& J(T, V, \mu, H) \\
&= \sum_{\sigma=\pm 1} \left[\int_0^\infty d\epsilon Q(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} (1 + r\sigma) \hbar\omega_c Q(-\mu) + \frac{1}{2} \frac{1}{4} (1 + r\sigma)^2 (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \hbar\omega_c Q(-\mu) + \frac{1}{2} (1 + r\sigma) \frac{1}{2} (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu) - \frac{1}{12} (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu) + \dots \right] \\
&= \left[2 \int_0^\infty d\epsilon Q(\epsilon - \mu) + 2\hbar\omega_c Q(-\mu) + \frac{1}{4} r^2 (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu) \right. \\
&\quad \left. + \frac{2}{3} (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu) + \dots \right] \\
&= 2 \int_0^\infty d\epsilon Q(\epsilon - \mu) + 2\hbar\omega_c Q(-\mu) + \left(\frac{1}{4} r^2 + \frac{2}{3} \right) (\hbar\omega_c)^2 Q'(-\mu)
\end{aligned}$$

磁化率

$$\begin{aligned}
\chi &= -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 J}{\partial H^2} \\
&= \left(r^2 - \frac{1}{3} \right) \mu_B^2 \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \left(-\frac{2}{V} Q'(-\mu) \right) \\
&= \left(\frac{g^2}{4} - \frac{m^2}{3m^{*2}} \right) \mu_B^2 n^2 \kappa_T
\end{aligned}$$

κ_T 是等温压缩系数。对大多数金属, $m^* \simeq m$

3.3.3 The deHaas-van Alphen effect

在几个开尔文的温度和 10^4 高斯的强磁场时, 磁化率随磁场变化振荡。这个现象称为deHaas-van Alphen 效应。其原因是磁场变化时自由能周期变化。用二维为例, 态密度是常数 D 。外磁场效应是给出能级, 宽度为 $2\hbar\omega_H = 2\mu_B H$ 。假定费米能 μ_0 处在量子态 $l = r$ 和 $l = r + 1$ 之间, 使得

$$\mu_0 = 2r\mu_B H + \varepsilon$$

其中

$$\varepsilon < 2\mu_B H$$

成立。假定 $H = 0$ 时总能量为0, 则系统的能量为

$$\begin{aligned}
E &= D\varepsilon \left[\mu_B H - \frac{\varepsilon}{2} \right] \\
&= 2D \left[\frac{\mu_0}{2} - r\mu_B H \right] \left[(r+1)\mu_B H - \frac{\mu_0}{2} \right]
\end{aligned}$$

$$(r+1)\mu_B H > \frac{\mu_0}{2} > r\mu_B H$$

磁矩定义为

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H}$$

对 $H > \mu_0/2\mu_B$ ，磁矩是diamagnetic，等于 μ_B 。然而，对弱磁场，当 $\mu_0/2\mu_B H$ 跨过整数时，磁矩就振荡。

4 晶格的热振动和固体的热容量

4.1 经典理论

1819 年杜隆-泊替实验上发现室温时很多固体的热容量 $C_V \approx 3R = 25JK^{-1}mol^{-1}$ 。

这与能均分定理的结论是一致的。对应与每个原子三个自由度各有动能和势能分量，它们给出固体原子振动的总能量。那么摩尔内能为

$$U = 3N_A k_B T = 3RT$$

摩尔热容量为

$$C_V = 3R$$

尽管室温下很多元素的等容热容量接近 $3R$ ，但是低温下，测量发现 C_V 强烈地依赖于温度。实际上在 $T \rightarrow 0$ 时， $C_V \rightarrow 0$ 。

4.2 爱因斯坦理论

低温下行为可有量子理论来解释。第一个量子解释是爱因斯坦在1906 年给出的。他认为固体就好似以频率 ω 相互独立的量子简谐振子构成的集合。在量子理论中，简谐振子的第 n 能级的能量为

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ 。

对每个量子简谐振子，必须应用波色-爱因斯坦统计，而不是麦克斯韦-波尔兹曼统计或经典振子的能均分理论。振动态表示下能量的统计分布计算的平均能量为

$$\epsilon = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

每个振子有三个自由度，那么每摩尔总的内能为

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

从而

$$C_V = \frac{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

可见爱因斯坦公式给出的 C_V 是与温度有关，而且在高温下

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \\ &\simeq \frac{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2} \\ &= 3N_A k_B \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \\ &\simeq 3R \end{aligned}$$

而在低温时

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \\ &\simeq 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \\ C_V &\rightarrow \begin{cases} 0, & T \rightarrow 0 \\ 3R, & T \rightarrow \infty \end{cases} \end{aligned}$$

在爱因斯坦的处理方式中，以适当频率展开要与实验比较。虽然，定性地与实验相符是合理的，但是并非完全复合。爱因斯坦公式预言的比实验测量的值减小的速度要快。德拜发展了把量子振子看做固体中的集体激发膜— 声子。

对简单的简谐振子，弹性常数 α ，质量 m ， $\omega = \sqrt{\alpha/m}$ 。那么紧键合材料（例如金刚石）频率就很高。但是高频 ω 导致热容量

$$C_V \rightarrow 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \rightarrow \text{降低}$$

也就是说爱因斯坦理论解释有些元素的低热容量现象。

正在研究热力学第三定律的Walther Nernst（趋于绝对零度时商趋于零）测量了非常低温度下的热容量。由爱因斯坦模型系统地推导了低温下的热容量，能斯特和林德曼对两个类似的爱因斯坦相做了数值拟合。爱因斯坦认识到固体的振子非常复杂，远非单频率那么简单。关键点是即使在低的温度，总会有某些充分低频率的膜被激发。

4.3 德拜理论

德拜基于经典弹性理论，他假定晶体是谐振的，晶体中的弹性波是无耗散的，晶体是各向同性（与方向无关），存在着一个由自由度数目确定的高频截断 ω_D 。

坦率地说，截断 ω_D 是一个编造的因子。

假如我们用正确的色散关系，对布里渊区积分我们可得到 $D(\omega)$ 。布里渊区中所容许的 k 值数是晶格中单位元胞的个数，那么，自动地得到自由度的正确个数。

在德拜模型中，截断 ω_D 由

$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega$$

定义，其中 N 是晶体中的单位元胞个数， $D(\omega)$ 是每个声子支中能态密度。

晶体结构的固体晶格振动传播的波被称为声子，它是对格点振动的量子化。

假定用弹簧连接质点的线性链环成直径为 L 的环。平衡时，质点间的间隔为 $b = L/N$ 。定义 $u_n = x_n - nb$ 为质点 n 相对于它平衡位置的位移。整个系统的哈密顿量可写成 $H = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 \right]$

简单的固体图像是固体为原子占据所有态的有规律格点。在温度远低于其溶化温度时，原子在它们的平衡位置附件作振动。假定 N 的原子的每一个只与它最邻近的原子耦合，其共同的耦合常数为 κ ，那么描述耦合简谐振子集合的格点哈密顿量可写成

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega^2 q_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \kappa (q_i - q_j)^2$$

其中，共同的频率 ω 表示原子没耦合时的振动频率。由于每个原子可以在三个不同方向振动，所以这里有 $3N$ 个相互独立的坐标和动量。

引入

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} q_j$$

以及相应的动量变换式，其中的系数由使得上面哈密顿量对角化来确定，对角化的哈密顿量有形式

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$$

即， $3N$ 个相互独立的简谐振子之和。但是不同于爱因斯坦模型，这时的振子频率不再是常数，而是各个不同，也就是说有一个分布。

非常低的温度下，声子谱的低频部分很重要。低频对应于长波，它使得格点可以用弹性连续介质来处理。格点振动事实上就是声波，那么分立的振幅 $q_i(t)$ 可用连续声场 $q(\mathbf{x}, t)$ 来代替。它们由波动方程

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c_{\text{声子}}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) q(\mathbf{x}, t) = 0$$

来描述，其中 $c_{\text{声子}}$ 是声速。与处理电场场一样，我们引入傅里叶展开解

$$q(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

其中 V 是系统的体积。对每一膜式，它满足运动方程

$$\ddot{q}_{\mathbf{k}} + c_{\text{声子}}^2 k^2 q_{\mathbf{k}} = 0$$

这正是频率为 $\omega = c_{\text{声子}} k$ 的简谐振子的运动方程。

波矢 \mathbf{k} 的每个模为整个晶体频率为 $\omega(\mathbf{k})$ 的简谐运动，量子化能级为

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

其中 n 是激发量子数， $\frac{1}{2} \hbar \omega$ 是零点能。

与光子是电场波激发量子类似，我们把声子看做是弹性波的激发量子。

由于每个态可以有任意多的这种激发量子，这有点类似波色子。鉴于声子的发射或吸收，因而，声子数可以变化。在热平衡时，具体某的态的平均声子数 $\bar{n}(\omega)$ 由温度决定。

我们来计算平均能量 $\bar{\epsilon}$

$$\bar{\epsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} p(n) \epsilon_n$$

采用波尔兹曼分布

$$p(n) = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}}}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\epsilon} &= \sum_{n=0}^{\infty} p(n) \epsilon_n \\
&= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}} \\
&= \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}}} + \hbar \omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}} \\
&= \frac{1}{2} \hbar \omega + \hbar \omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}
\end{aligned}$$

其中

$$x = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

而

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty} n x^n &= x \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} x^n \\
&= x \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2}
\end{aligned}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \hbar \omega \frac{x}{1-x}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\epsilon} &= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \\
&= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}
\end{aligned}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \hbar \omega \bar{n}(\omega)$$

从而可得平均声子数

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

对应于温度 T 下以角频率 ω 振动能量为 $\hbar\omega$ 的声子。

在 k 空间中, 我们有波函数

$$u(x, t) = u e^{i(kx - \omega t)}$$

考虑周期性边界条件

$$u(0, t) = u(L, t)$$

我们有

$$ue^{i(-\omega t)} = ue^{i(kL - \omega t)}$$

即

$$1 = e^{ikL}$$

因此, k 必然是量子化的

$$k = \frac{2\pi n}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

对一维情形, 每个态占据的长度为 $\frac{2\pi}{L}$, 因此, k 空间中在 Δk_x 间隔内的状态数为

$$\frac{\Delta k_x}{\frac{2\pi}{L}} = \Delta k_x \frac{L}{2\pi}$$

二维情形

$$k = (k_x, k_y) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y), \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \alpha = x, y$$

每个态占据的体积为 $(\frac{2\pi}{L})^2 = \frac{4\pi^2}{L^2}$, 因此, 相体积元 $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ 中的状态数为

$$\begin{aligned} \left(\Delta k_x \frac{L}{2\pi} \right) \left(\Delta k_y \frac{L}{2\pi} \right) &= \frac{L^2}{4\pi^2} d^2 k \\ &= D_2(k) d^3 k \end{aligned}$$

三维情形

$$k = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \alpha = x, y, z$$

每个态占据的体积为 $(\frac{2\pi}{L})^3 = \frac{8\pi^3}{L^3}$, 因此, 相体积元 $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ 中的状态数为

$$\begin{aligned} \left(\Delta k_x \frac{L}{2\pi} \right) \left(\Delta k_y \frac{L}{2\pi} \right) \left(\Delta k_z \frac{L}{2\pi} \right) &= \frac{L^3}{8\pi^3} d^3 k \\ &= D_3(k) d^3 k \end{aligned}$$

对于长波 ($k \rightarrow 0$), 存在两个横波和一个纵波声学模。它们的色散关系分别为

$$\omega = c_t k \text{ 和 } \omega = c_l k, \quad \text{在 } k \rightarrow 0$$

其中 c_t 和 c_l 分别是横向和纵向声速。

对每一支，我们都有

$$D_3(k) d^3k = D_3(\omega) d\omega$$

因此，在 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间每支的模式数为

$$D_3(\omega) = 4\pi D_3(k) k^2 \frac{dk}{d\omega} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 \frac{1}{c} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

对于两个横向和一个纵向膜，总的态密度为

$$D_3(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2$$

由中子散射可以获得色散关系。在弹性中子散射中，能量守恒，我们有

$$E' = E \quad \text{和} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

其中带撇的量表示末态波矢态，没撇的量表示初态。除末态的波矢之差为倒格矢。

非弹性中子散射提供了色散关系的信息

$$E' = E \pm \hbar\omega(\mathbf{K}) \quad \text{和} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{K}$$

其中 \mathbf{k} 是中子的波矢，而 \mathbf{K} 是声子的波矢。因此，声子可以被产生，也可以被吸收。

固体的热容量

声子对热容量的贡献主导着非磁绝缘体的热容量。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

对于声子气体，内能为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \sum_{\text{状态}} \hbar\omega + \sum_{\text{状态}} \hbar\omega \bar{n}(\omega)$$

求和是对所有的态进行，其中第一项是零点能的贡献，它是与温度无关，从而对热容量没有贡献。

因为，平均声子数为

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

德拜建议低温下热容量的计算可以取近似：1) 忽略光学声子（即使在低温下，对光学声子依然有 $\hbar\omega(k) \gg k_B T$ ，因而，它们对平均声子数的贡献几乎为零，例如： $\bar{n}(\omega) = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \sim 0$ ）；2) 以小 k （小 ω ）来代替声学声子的色散关系

$$\omega = \begin{cases} c_t k \\ c_l k \end{cases}$$

注意到两个横向分支和一个纵向分支，

$$D_3(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2$$

我们限制 ω 为 $\omega < \omega_D$ ，也就是德拜频率，使得

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

其中 N 是原子个数。那么德拜频率的关键点是确保不会激发太多的膜（排除那些不存在的光学膜）。积分得

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \\ &= \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega_D^3 \end{aligned}$$

即

$$\frac{9N}{\omega_D^3} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)$$

也就是说

$$D_3(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

那么回到我们的内能计算，有

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} D(\omega) \hbar \omega d\omega + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \hbar \omega \bar{n}(\omega) d\omega \\ &= \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ &= \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \frac{\omega_D^4}{4} + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^4} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 3N k_B T \left[3 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \end{aligned}$$

$x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$ 。记零点能

$$U_0 = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D$$

和德拜函数

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

其中 $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

为德拜特征温度。

如果固体中的格距为 a ，我们有密度 $\rho = 1/a^3$ 。因此，德拜频率为

$$\omega_D = \left[\frac{18\pi^2}{\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)} \frac{N}{V} \right]^{1/3} = \left[\frac{18\pi^2}{\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)} \rho \right]^{1/3}$$

在 $c_{\text{声子}} = c_t = c_l$ 近似下， $\omega_D = c_{\text{声子}} (6\pi^2\rho)^{1/3}$ 。那么 $\omega_D = c_{\text{声子}} (6\pi^2)^{1/3}/a \sim 4c_{\text{声子}}/a$ 。对铜来讲， $a = 2.3 \times 10^{-8} \text{cm}$ ，声子速度为 $c_{\text{声子}} = 2.6 \times 10^5 \text{cm/s}$ 。那么 $\omega_D = 4.5 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ 。特征德拜温度 $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ 的数值大约是 $\theta_D = 350 \text{K}^\circ$ 。可见，德拜温度和室温同量级。这表明，即使在室温，我们也必须要考虑热容量的量子修正。

利用上面的德拜函数，我们有系统的内能

$$U = U_0 + 3Nk_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

由内能，我们可求得系统的定容热容量

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= 3Nk_B \left[D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{dD\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{dT} \right] \end{aligned}$$

因为

$$\frac{d}{dT} \int_{a(T)}^{b(T)} f(x, T) dx = \int_{a(T)}^{b(T)} \frac{\partial f(x, T)}{\partial T} dx + f(b(T), T) \frac{db(T)}{dT} - f(a(T), T) \frac{da(T)}{dT}$$

所以

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$\begin{aligned} \frac{dD\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{dT} &= \frac{3}{T} 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \frac{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \frac{\theta_D}{T^2} \\ &= \frac{3}{T} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \frac{\theta_D}{T^2} \end{aligned}$$

因此，德拜热容量为

$$\begin{aligned}
 C_V &= 3Nk_B \left[D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{dD\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{dT} \right] \\
 &= 3Nk_B \left[D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{3}{T} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \frac{\theta_D}{T} \right] \\
 &= 3Nk_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D}{T(e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1)} \right]
 \end{aligned}$$

高温下，我们注意到有 $\theta_D \ll T$ 。在德拜函数的分母作泰勒展开

$$e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$$

$$\begin{aligned}
 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) &\simeq 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

高温下系统的内能和定容热容量分别为

$$U \simeq U_0 + 3Nk_B T$$

和

$$C_V = 3Nk_B$$

这一结果就是杜隆-泊替定律的结果。

低温下， $\theta_D \gg T$ 。由于 $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$ ，可认为是无穷。那么德拜函数中积分上限可以推到 ∞ ，使得

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \simeq 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

因为

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \frac{\pi^4}{15} \\
 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) &\simeq \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3
 \end{aligned}$$

因而，低温下系统的内能和定容热容量分别为

$$U = U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4 T^4}{5 \theta_D^3}$$

和

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\
 &= 3Nk_B \left[\frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \frac{3\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \right] \\
 &= \frac{12\pi^4 Nk_B}{5\theta_D^3} T^3
 \end{aligned}$$

这就是说低温下德拜热容量是按 T^3 趋于零的规律，称为德拜 T^3 定律。它与实验复合的很好，特别是在 $\theta_D \approx 300K^\circ$ 。

必须注意到这一成功的原因是我们假定了对小的 k 有 $\omega \propto k$ ，以及对小的 ω 有 $D(\omega) \propto \omega^2$ 。

一般情形下，

$$\begin{aligned}
 D(x) &= \frac{3}{x^3} \left[\int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy - \int_x^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy \right] \\
 &= \frac{\pi^4}{5x^3} - \sum_{n=1}^\infty \left(1 + \frac{3}{nx} + \frac{6}{n^2 x^2} \right) e^{-nx}
 \end{aligned}$$

因此，在任意温度下的固体热容量为

$$\begin{aligned}
 &C_V \\
 &= 3Nk_B \left[\frac{4\pi^4}{5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3} \right. \\
 &\quad \left. - 3 \frac{\theta_D}{T} \sum_{n=1}^\infty \left(1 + \frac{4}{n \frac{\theta_D}{T}} + \frac{12}{n^2 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2} + \frac{24}{n^3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3} + \frac{24}{n^4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4} \right) e^{-n \left(\frac{\theta_D}{T} \right)} \right]
 \end{aligned}$$

5 经典气体

5.1 经典理想气体

5.2 单原子分子理想气体

5.3 双原子分子理想气体

5.4 经典混合理想气体的性质

5.5 非理想气体的状态方程

5.6 梅逸集团展开

6 经典自旋模型的平均场理论

6.1 伊辛模型的平均场近似

考虑处在外磁场中的自旋模型

设外磁场 B 沿 z 方向，磁矩因其取向不同，可具有 $\pm\mu B$ 两个势，记 $-\mu B\sigma_i$ 。
系统的哈密顿量可写成

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i$$

其中求和 $\langle i,j \rangle$ 表对最近邻自旋进行。

配分函数

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta H} \\ &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta \left[-\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i \right]} \end{aligned}$$

设 N 个自旋的平均值

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle$$

那么

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= (\sigma_i - \bar{\sigma} + \bar{\sigma})(\sigma_j - \bar{\sigma} + \bar{\sigma}) \\ &= \bar{\sigma}^2 + (\sigma_i - \bar{\sigma})\bar{\sigma} + (\sigma_j - \bar{\sigma})\bar{\sigma} + (\sigma_i - \bar{\sigma})(\sigma_j - \bar{\sigma}) \\ &\simeq \bar{\sigma}^2 + (\sigma_i - \bar{\sigma})\bar{\sigma} + (\sigma_j - \bar{\sigma})\bar{\sigma} \\ &= (\sigma_i + \sigma_j)\bar{\sigma} - \bar{\sigma}^2 \end{aligned}$$

代入到配分函数中，有

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta \left[-\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i \right]} \\ &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta \left[-\frac{1}{2} \bar{\sigma}^2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} + \frac{1}{2} \bar{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\sigma_i + \sigma_j) + \mu B \sum_i \sigma_i \right]} \end{aligned}$$

近似地

$$\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} = q \sum_i J_i = NqJ$$

其中 q 是格点的配位数，它是每个格点的紧邻的格点数目，取决于晶格的空间维数和结构。那么

$$\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\sigma_i + \sigma_j) = 2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i = 2qJ \sum_i \sigma_i$$

因而，配分函数可写成

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta \left[-\frac{1}{2} \bar{\sigma}^2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} + \frac{1}{2} \bar{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\sigma_i + \sigma_j) + \mu B \sum_i \sigma_i \right]} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta \bar{\sigma}^2 N q J} \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta \left[\bar{\sigma} q J \sum_i \sigma_i + \mu B \sum_i \sigma_i \right]} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2} \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta \mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right) \sum_i \sigma_i} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2} \left[\sum_{\sigma_1 = \pm 1} e^{\beta \mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right) \sigma_1} \right]^N \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2} \left[e^{\beta \mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right)} + e^{-\beta \mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right)} \right]^N \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2} \left[2 \cosh \frac{\mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right)}{k_B T} \right]^N \end{aligned}$$

记

$$\bar{B} = B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} = B + B_{eff}$$

其中

$$B_{eff} = \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma}$$

为等效磁场，它与格点的平均自旋有关。在我们的平均场近似下，由于各个自旋在模型中是全同的，而且在所讨论的问题中有平移对称性，因此，相对于所有的 σ_i 它都相同，就是说不依赖于格点的位置，是一个常量附加磁场。

等效磁场的存在邻近自旋对某一自旋的作用用平均场 B_{eff} 替代，而忽略其涨落。

这样就把相互作用的自旋系统化为近独立的自旋系统。

使得，平均场近似下的伊辛模型求解问题化成了一个顺磁性的统计问题。

这个方法首先是有外斯提出的，因而，这个等效磁场又称为外斯分子场。

利用上面这个平均磁场，系统的配分函数被写成

$$Z(N, B, T) = e^{-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2} \left(2 \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^N$$

因而，利用公式

$$F(N, B, T) = -k_B T \ln Z(N, B, T)$$

自由能为

$$\begin{aligned} F(N, B, T) &= \frac{1}{2} k_B T \beta N q J \bar{\sigma}^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right) \\ &= \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

6.1.1 磁化强度

系统的磁化强度可求得

$$\begin{aligned} M &= - \left(\frac{\partial F(N, B, T)}{\partial B} \right) \\ &= N k_B T \frac{\mu}{k_B T} \left(\frac{\sinh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}{\cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \right) \\ &= N \mu \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \end{aligned}$$

即

$$M = N \mu \bar{\sigma}$$

其中

$$\bar{\sigma} = \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

是温度为 T 时 σ 的平均值。

按自洽条件 $B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} = B + B_{eff}$

$$\begin{aligned} B_{eff} &= \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \\ &= \frac{qJ}{\mu} \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \\ &= \frac{qJ}{\mu} \tanh \frac{\mu (B + B_{eff})}{k_B T} \end{aligned}$$

或

$$\bar{\sigma} = \tanh \frac{\mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right)}{k_B T}$$

这就得到等效磁场 B_{eff} 或 $\bar{\sigma}$ 的自洽方程。

a) 在弱磁场或高温极限下

$$\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \ll 1$$

$$e^{\pm \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \simeq 1 \pm \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

$$B_{eff} \simeq \frac{qJ}{\mu} \frac{1 + \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - 1 + \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}{1 + \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} + 1 - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} = \frac{qJ}{\mu} \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

$$B_{eff} = \frac{qJ}{\mu} \frac{\mu B}{k_B T} + \frac{qJ}{\mu} \frac{\mu}{k_B T} B_{eff}$$

$$B_{eff} = \frac{\frac{qJ}{k_B T}}{1 - \frac{qJ}{k_B T}} B$$

系统的磁化强度在弱磁场或高温极限下可近似为

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \simeq \frac{N\mu^2}{k_B T} \bar{B}$$

由 $M = \chi \bar{B}$ ，对应的磁化率为

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_B T}$$

这正是熟知的居里定律。

或

$$M \simeq \frac{N\mu^2}{k_B T} \left(1 + \frac{\frac{qJ}{k_B T}}{1 - \frac{qJ}{k_B T}} \right) B = \frac{N\mu^2}{k_B T} \frac{1}{1 - \frac{qJ}{k_B T}} B$$

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_B T} \frac{1}{1 - \frac{qJ}{k_B T}} \simeq \frac{N\mu^2}{k_B T}$$

b) 在强磁场或低温极限下

$$\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \gg 1$$

那么

$$e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \gg e^{-\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}$$

$$B_{eff} = \frac{qJ}{\mu} \frac{e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}} = \frac{qJ}{\mu}$$

系统的磁化强度在强磁场或低温极限下可近似为

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \simeq N\mu$$

这意味着几乎所有的自旋磁矩都沿着外磁场方向，磁化饱和。

6.1.2 系统的内能

平均场近似下的自旋系统内能可求得

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial \ln Z(N, B, T)}{\partial \beta} \\
 &= \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N \mu \bar{B} \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \\
 &= \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N \mu \bar{B} \bar{\sigma} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{q J}{N \mu^2} M^2 - M \bar{B}
 \end{aligned}$$

其中第一项是自旋的固有能量，第二项是磁矩在外场作用下的塞曼能，也就是顺磁体在 \bar{B} 场中的势能。

6.1.3 系统的熵

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \left[\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z(N, B, T)}{\partial \beta} \right] \\
 &= k_B \left[-\frac{1}{2} \beta N q J \bar{\sigma}^2 + N \ln 2 + N \ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} + \beta \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N \mu \bar{B} \beta \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\
 &= k_B \left[N \ln 2 + N \ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - N \mu \bar{B} \beta \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\
 &= N k_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right]
 \end{aligned}$$

a) 在弱磁场或高温极限下

$$\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \ll 1$$

因为

$$e^{\pm \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \simeq 1 \pm \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

所以

$$\tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \simeq \frac{\mu \bar{B}}{k_B T}$$

和

$$\begin{aligned}\ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} &\simeq \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^2 \right] \\ &\simeq \ln e^{\frac{1}{2} \left(\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^2} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S &= N k_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\ &\simeq N k_B \left[\ln 2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^2 - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\ &= N k_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right)^2 \right] \\ &\simeq k_B \ln 2^N\end{aligned}$$

由玻尔兹曼公式 $S = k_B \ln W$ ，可见，在弱磁场或高温极限下，自旋系统的微观状态数为 2^N 。也就是说，在弱磁场或高温极限下，磁矩沿着磁场方向或逆着磁场方向的概率近乎相等。每个磁矩各有两个状态，整个系统有 N 个自旋，那么总状态数为 2^N 。

b) 在强磁场或低温极限下

$$\frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \gg 1$$

那么

$$e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \gg e^{-\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}$$

有

$$\cosh e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \simeq \frac{1}{2} e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}}$$

和

$$\tanh e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} \simeq 1$$

$$\begin{aligned}S &= N k_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \tanh \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\ &\simeq N k_B \left[\ln 2 + \ln \frac{1}{2} e^{\frac{\mu \bar{B}}{k_B T}} - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\ &= N k_B \left[\ln 2 - \ln 2 + \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} - \frac{\mu \bar{B}}{k_B T} \right] \\ &= 0\end{aligned}$$

由玻尔兹曼公式 $S = k_B \ln W$ 知，在强磁场或低温极限下，自旋系统的微观状态数为1。也就是说，在强磁场或低温极限下，所有的磁矩都沿着外磁场方向。

6.2 系统的自发磁化

无磁场时，自由能为

$$\begin{aligned} F(N, B=0, T) &= \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\mu B_{eff}}{k_B T} \right) \\ &= \frac{1}{2} N q J \bar{\sigma}^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{q J}{k_B T} \bar{\sigma} \right) \end{aligned}$$

在平均场近似下

$$\bar{\sigma} = \frac{M}{N\mu}$$

自由能可表示成

$$\begin{aligned} &F(N, B=0, T) \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\beta q J}{N\mu} M \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - N k_B T \ln \left(e^{\frac{\beta q J}{N\mu} M} + e^{-\frac{\beta q J}{N\mu} M} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - N k_B T \ln \left(2 + \left(\frac{\beta q J}{N\mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{\beta q J}{N\mu} \right)^4 M^4 + \dots \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - N k_B T \ln 2 - N k_B T \ln \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N\mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\beta q J}{N\mu} \right)^4 M^4 + \dots \right) \end{aligned}$$

因为

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

上式可写成

$$\begin{aligned}
& F(N, B=0, T) \\
&= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - Nk_B T \ln 2 \\
&\quad - Nk_B T \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\beta qJ}{N\mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\beta qJ}{N\mu} \right)^4 M^4 - \frac{1}{8} \left(\frac{\beta qJ}{N\mu} \right)^4 M^4 + \dots \right) \\
&\approx \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - Nk_B T \ln 2 \\
&\quad - Nk_B T \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\beta qJ}{N\mu} \right)^2 M^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{\beta qJ}{N\mu} \right)^4 M^4 \right) \\
&= -Nk_B T \ln 2 + \frac{1}{2} \frac{q}{N\mu^2} J (1 - \beta qJ) M^2 + \frac{\beta^3}{12N^3} \left(\frac{qJ}{\mu} \right)^4 M^4
\end{aligned}$$

即

$$F(N, B=0, T) = -Nk_B T \ln 2 + \frac{1}{2} \frac{q}{N\mu^2} J (1 - \beta qJ) M^2 + \frac{\beta^3}{12N^3} \left(\frac{qJ}{\mu} \right)^4 M^4$$

定义

$$f(B=0, m, T) = \frac{F(N, B=0, T)}{N}$$

和

$$m = \frac{M}{N}$$

那么

$$\begin{aligned}
f(B=0, m, T) &= -k_B T \ln 2 + \frac{1}{2} \frac{q}{\mu^2} J (1 - \beta qJ) m^2 + \frac{\beta^3}{12} \left(\frac{qJ}{\mu} \right)^4 m^4 \\
&= \text{常数} + aJ (1 - \beta qJ) m^2 + c(T) m^4
\end{aligned}$$

其中

$$\text{常数} = -k_B T \ln 2$$

$$a = \frac{1}{2} \frac{q}{\mu^2}$$

和

$$c(T) = \frac{\beta^3}{12} \left(\frac{qJ}{\mu} \right)^4$$

(1) 当

$$\beta qJ > 1$$

时

$$\begin{aligned}
 & f(B=0, m, T) \\
 &= \text{常数} - aJ(\beta qJ - 1)m^2 + cm^4 \\
 &= \text{常数} - \frac{a^2}{4c}J^2(\beta qJ - 1)^2 + c\left[m^2 - \frac{a}{2c}J(\beta qJ - 1)\right]^2 \\
 &= \text{常数}' + c\left[m^2 - \frac{a}{2c}J(\beta qJ - 1)\right]^2
 \end{aligned}$$

其中

$$\text{常数}' = -k_B T \ln 2 - \frac{a^2}{4c}J^2(\beta qJ - 1)^2$$

$f(B=0, m, T)$ 最小值对应的磁矩为

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{a}{2c}} \sqrt{J(\beta qJ - 1)}$$

这时有两个解

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{M}{N\mu} = \frac{m_0}{\mu} = \pm \sqrt{\frac{a}{2\mu^2 c}} \sqrt{J(\beta qJ - 1)}$$

也就是说平衡时，自由能达最小，系统出现自发磁化强度的铁磁状态，即，系统发生自发磁化。

(2) 当

$$\beta qJ < 1$$

$$\begin{aligned}
 f(B=0, m, T) &= \text{常数} + J(1 - \beta J)m^2 + cm^4 \\
 &= \text{常数} + m^2[aJ(1 - \beta qJ) + cm^2]
 \end{aligned}$$

最小自由能对应的解

$$m_0 = 0$$

也就是说，只有一个解，

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{m_0}{\mu} = 0$$

这对应于自发磁化为零的顺磁状态。

(3) 当

$$\beta qJ = 1$$

给出铁磁和顺磁转变的临界温度

$$T_c = \frac{qJ}{k_B}$$

可见 T_c 与晶格的维数无关，只与配位数 q 和交换能 J 有关。

从上面的讨论，我们看到在外磁场为零时，系统仍然可以有非零的磁化。磁化是与温度有关。这就是自旋系统的自发磁化现象。

在非常高的温度下，系统完全呈现顺磁性，不可能发生自发磁化。

当温度降低到某一临界温度，系统可能发生从顺磁相到铁磁相的相变。

温度低于临界温度时，系统出现非零的自发磁化导致的磁化强度。

温度从高温连续地降低到临界温度一下时，系统的自发磁化从零连续地变化到非零值。

6.2.1 临界指数

温度接近临界温度的区域称为热力学系统的临界区域。

在 T_c 近邻，由自由能最小条件

$$\left. \frac{\partial f(0, m)}{\partial m} \right|_{m=m_0} = 2aJ \left(1 - \frac{qJ}{k_B T} \right) m_0 + 4cm_0^3 = 0$$

因为

$$T_c = \frac{qJ}{k_B}$$

上式可写成

$$\frac{2aJ}{k_B T} (k_B T - k_B T_c) m_0 + 4cm_0^3 = \frac{2aJ}{T} (T - T_c) m_0 + 4cm_0^3 = 0$$

其解可写成

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{aJ}{2cT}} (T_c - T)^{1/2}$$

如果写成，在临界区域内

$$m_0 \sim (T_c - T)^\beta$$

β 是临界指数，表在 T_c 近邻， m_0 随温度偏离临界温度的变化规律。那么，平均场近似下，自发磁化的临界指数为

$$\beta = \frac{1}{2}$$

6.2.2 磁场 $B \neq 0$ 情形

B 与 m 的关系 因为

$$\bar{\sigma} = \tanh \frac{\mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} \right)}{k_B T}$$

利用

$$\mu \bar{\sigma} = \frac{M}{N} = m$$

有

$$\frac{1}{\mu}m = \tanh \frac{\mu \left(B + \frac{qJ}{\mu} m \right)}{k_B T}$$

即

$$\tilde{m} = \tanh \beta (qJ\tilde{m} + \mu B)$$

其中

$$\tilde{m} = \frac{1}{\mu}m$$

所以

$$\beta (qJ\tilde{m} + \mu B) = \tanh^{-1} \tilde{m} \approx \tilde{m} + \frac{1}{3}\tilde{m}^3 + \dots$$

解出磁场来

$$\begin{aligned} B &\approx \frac{k_B T}{\mu} \left(\tilde{m} + \frac{1}{3}\tilde{m}^3 + \dots \right) - \frac{qJ\tilde{m}}{\mu} \\ &= \frac{1}{\mu} (k_B T - qJ) \tilde{m} + \frac{1}{3} \frac{k_B T}{\mu} \tilde{m}^3 + \dots \\ &= \frac{k_B}{\mu} (T - T_c) \tilde{m} + \frac{1}{3} \frac{k_B T}{\mu} \tilde{m}^3 + \dots \end{aligned}$$

在临界区域内 $T \rightarrow T_c$, 则

$$B \approx \frac{1}{3} \frac{k_B T}{\mu} m^3$$

如果磁场写成

$$B \sim m^\delta$$

那么对应的临界指数为

$$\delta = 3$$

实验值为 $4 \leq \delta \leq 6$ 。计算值小了点。

磁化率

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{1}{\frac{\partial B}{\partial m}} \\ \frac{\partial B}{\partial m} &= \frac{k_B}{\mu} (T - T_c) + \frac{k_B T}{\mu} m^2 + \dots \end{aligned}$$

在临界区域内 ($T \rightarrow T_c$)

$$m \sim (T_c - T)^{1/2}$$

所以 $T \rightarrow T_c$ 时

$$\chi \sim (T - T_c)^{-1}$$

写成

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

由此平均场近似下磁化率的临界指数为

$$\gamma = 1$$

实验值为1.3。

热容量 内能为

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - MB_{eff} \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma} M \\ &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{NqJ}{\mu^2} m^2 \longleftarrow m \sim (T - T_c)^{1/2} \\ &\sim (T - T_c) \end{aligned}$$

因而

$$C_v \sim (T - T_c)^0$$

写成

$$C_v \sim (T - T_c)^\alpha$$

得平均场近似下，系统热容量的临界指数为

$$\alpha = 0$$

为了了解临界区域内 ($T \rightarrow T_c$) 相变类别，我们考察 T_c 附近热容量 C_v 的变化行为。

依然从自由能出发

$$F(N, B, T) = -k_B T \ln Z(N, B, T)$$

内能可写成

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial \ln Z(N, B, T)}{\partial \beta} \\
 &= -\frac{\partial \ln Z(N, B, T)}{\partial \frac{1}{k_B T}} \\
 &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, B, T)}{\partial T} \\
 &= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F(N, B, T)}{k_B T} \\
 &= -k_B T^2 F(N, B, T) \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{k_B T} - k_B T^2 \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F(N, B, T)}{\partial T} \\
 &= F(N, B, T) - T \frac{\partial F(N, B, T)}{\partial T}
 \end{aligned}$$

那么热容量可用自由能表示成

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F(N, B, T)}{\partial T^2}$$

下面我们考察

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

在从 $T < T_c$ 和 $T > T_c$ 两个方向 $T \rightarrow T_c$ 时的等容热容量的差。计算得

$$C|_{T \rightarrow T_c - 0} - C|_{T \rightarrow T_c + 0} = \frac{a^2 J^2 N^2}{2c(T)T_c}$$

对这个结果我们可以这样来理解，由自由能

$$f(0, m) = \text{const} + aJ(1 - \beta J)m^2 + c(T)m^4$$

(1) 在

$$\beta qJ > 1$$

时，它有形式

$$f(0, m) = \text{const}' + c \left[m^2 - \frac{a}{2c} J(\beta qJ - 1) \right]^2$$

平衡态的解为有自发磁化

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{a}{2c}} \sqrt{J(\beta qJ - 1)}$$

在

$$T < T_c$$

区域内

$$\begin{aligned}f(0, m) &= -k_B T \ln 2 - \frac{a^2}{4c} J^2 (\beta q J - 1)^2 \\&= -k_B T \ln 2 - \frac{a^2 J^2}{4c T^2} (T_c - T)^2\end{aligned}$$

那么相应的热容量

$$c|_{T \rightarrow T_c - 0} = -T_c \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \frac{a^2 J^2}{2c T_c}$$

(2) 在

$$\beta q J < 1$$

时

$$f(0, m) = \text{const} + m^2 [aJ(1 - \beta J) + cm^2]$$

只有一个解

$$m_0 = 0$$

即

$$T > T_c$$

区域内

$$f(0, m) = -k_B T \ln 2$$

那么热容量

$$c|_{T \rightarrow T_c + 0} = 0$$

可见热容量在 T_c 处不连续,

$$c|_{T \rightarrow T_c - 0} - c|_{T \rightarrow T_c + 0} = \frac{a^2 J^2}{2c(T_c) T_c} = \frac{3}{2} k_B$$

其中用了

$$a = \frac{1}{2} \frac{q}{\mu^2}$$

T_c 处的内能变化 让我们回到系统的内能

$$U = \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - M \frac{qJ}{\mu} \bar{\sigma}$$

因为

$$\bar{\sigma} = \frac{M}{N\mu}$$

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 - \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 \\
&= -\frac{1}{2} \frac{qJ}{N\mu^2} M^2 \\
&= -\frac{N}{2} \frac{qJ}{\mu^2} m^2
\end{aligned}$$

当

$$T < T_c$$

因为

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{aJ}{2cT}} (T_c - T)^{1/2}$$

所以，内能为

$$\begin{aligned}
U &= \frac{NaqJ^2}{4c\mu^2T} (T - T_c) \\
C_V|_{T \rightarrow T_c-0} &= \frac{NaqJ^2}{4c\mu^2T} \rightarrow \frac{C_V}{N} \Big|_{T \rightarrow T_c-0} = \frac{aqJ^2}{4c\mu^2T}
\end{aligned}$$

但是在

$$T > T_c$$

时

$$m_0 = 0$$

内能为零，即

$$U = 0$$

$$C_V|_{T \rightarrow T_c+0} = 0$$

可见，在 T_c 处内能是连续的，但是它的一阶导数不连续

$$\frac{C_V}{N} \Big|_{T \rightarrow T_c-0} - \frac{C_V}{N} \Big|_{T \rightarrow T_c+0} = \frac{aqJ^2}{4cN^2\mu^2T} = \frac{a^2J^2}{2cN^2T} = \frac{3}{2}k_B$$

$$c|_{T \rightarrow T_c-0} - c|_{T \rightarrow T_c+0} = \frac{a^2J^2}{2c(T_c)T_c} = \frac{3}{2}k_B$$

T_c 处的熵变

$$\begin{aligned}
S &= k_B \left[N \ln 2 + N \ln \cosh \frac{\beta q J}{N \mu} M - N \frac{\beta q J}{N \mu} M \tanh \frac{\beta q J}{N \mu} M \right] \\
&= N k_B \left[\ln \left(e^{\frac{\beta q J}{N \mu} M} + e^{-\frac{\beta q J}{N \mu} M} \right) - \frac{\beta q J}{N \mu} M \frac{e^{\frac{\beta q J}{N \mu} M} - e^{-\frac{\beta q J}{N \mu} M}}{e^{\frac{\beta q J}{N \mu} M} + e^{-\frac{\beta q J}{N \mu} M}} \right] \\
&\approx N k_B \left[\ln \left(2 + \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right) - \frac{\beta q J}{N \mu} M \frac{2 \frac{\beta q J}{N \mu} M + \frac{1}{3} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^3 M^3}{2 + \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4} \right] \\
&= N k_B \left[\ln 2 + \ln \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 \frac{1 + \frac{1}{6} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4} \right] \\
&\approx N k_B \left[\ln 2 + \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 - \frac{1}{8} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 \left(1 + \frac{1}{6} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 \right) \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 \right) \right] \\
&= N k_B \left[\ln 2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right] \\
&= N k_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^2 M^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\beta q J}{N \mu} \right)^4 M^4 \right]
\end{aligned}$$

由于

$$T \rightarrow T_c + 0, \quad M \rightarrow 0, \quad S|_{T \rightarrow T_c + 0} = N k_B \ln 2$$

和

$$T \rightarrow T_c - 0, \quad M \rightarrow 0, \quad S|_{T \rightarrow T_c - 0} = N k_B \ln 2$$

可见在 T_c 处的熵变为零，即

$$S|_{T \rightarrow T_c - 0} - S|_{T \rightarrow T_c + 0} = 0$$

熵变为零的相变无潜热释放和吸收，这是不是一个一级相变，而热容量的不连续索命是一个二级相变。

6.3 一维伊辛模型的严格解

哈密顿量为

$$H = - \sum_{i=1}^N J_{i,i+1} \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

考虑对称条件

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1$$

(同样, 若 $\sigma_{N+1} = -\sigma_1$, 我们可以在反对称条件下求解)。

假定

$$J_{i,i+1} = J$$

那么

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

配分函数可写成

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta[-J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i]} \\ &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta[J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1})]} \\ \langle \sigma | P | \sigma' \rangle &= e^{\beta[J \sigma \sigma' + \frac{1}{2} \mu B (\sigma + \sigma')]} \end{aligned}$$

由 σ 和 σ' 取 ± 1 , 我们可有

$$\begin{aligned} \langle 1 | P | 1 \rangle &= e^{\beta(J + \mu B)} \\ \langle 1 | P | -1 \rangle &= e^{-\beta J} \\ \langle -1 | P | 1 \rangle &= e^{-\beta J} \end{aligned}$$

和

$$\langle -1 | P | -1 \rangle = e^{\beta(J - \mu B)}$$

这使得我们可以写成一个矩阵

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J + \mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J - \mu B)} \end{pmatrix}$$

矩阵元事实上就是在

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad |-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

下取投影。

考虑到

$$\sum_{\sigma} |\sigma\rangle \langle \sigma| = |1\rangle \langle 1| + |-1\rangle \langle -1| = I$$

单位二乘二矩阵, 采用矩阵表示, 配分函数可写成

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta[J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu B \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1})]} \\ &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | P | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | P | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | P | \sigma_{N+1} \rangle \end{aligned}$$

由周期边条件 $\sigma_{N+1} = \sigma_1$,

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | P | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | P | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | P | \sigma_1 \rangle \\ &= \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | P^N | \sigma_1 \rangle \\ &= \text{Tr}(\hat{P}^N) \end{aligned}$$

对角化矩阵

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} \end{pmatrix}$$

求其本征值, 由行列式

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} - \lambda \end{vmatrix} \\ &= (e^{\beta(J+\mu B)} - \lambda)(e^{\beta(J-\mu B)} - \lambda) - e^{-2\beta J} \\ &= e^{2\beta J} - \lambda e^{\beta J} e^{-\beta \mu B} - \lambda e^{\beta J} e^{\beta \mu B} + \lambda^2 - e^{-2\beta J} \\ &= 2 \sinh 2\beta J - 2\lambda e^{\beta J} \cosh \beta \mu B + \lambda^2 \end{aligned}$$

行列式为零, 求根

$$2 \sinh 2\beta J - 2\lambda e^{\beta J} \cosh \beta \mu B + \lambda^2 = 0$$

得解

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= e^{\beta J} \cosh \beta \mu B \pm \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2 \beta \mu B - 2 \sinh 2\beta J} \\ &= e^{\beta J} \cosh \beta \mu B \pm e^{\beta J} \sqrt{\cosh^2 \beta \mu B - 1 + e^{-4\beta J}} \\ &= e^{\beta J} \left[\cosh \beta \mu B \pm \sqrt{\sinh^2 \beta \mu B + e^{-4\beta J}} \right] \end{aligned}$$

对角化的 \hat{P}'

$$\hat{P}' = \hat{U} \hat{P} \hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}$$

其中 \hat{U} 是把 \hat{P} 对角化的伴随矩阵。

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \text{Tr}(\hat{P}^N) \\ &= \text{Tr}(\hat{U} \hat{P} \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{P} \hat{U}^\dagger \cdots \hat{U} \hat{P} \hat{U}^\dagger) \\ &= \lambda_+^N + \lambda_-^N \end{aligned}$$

因为

$$\lambda_+ > \lambda_-$$

当

$$N \rightarrow \infty$$

热力学极限下, 有

$$Z(N, B, T) \simeq \lambda_+^N$$

因此, 配分函数可求得

$$\begin{aligned} F(N, B, T) &= -k_B T \ln Z(N, B, T) \\ &= -N k_B T \ln \lambda_+ \\ &= -N k_B T \beta J - N k_B T \ln \left[\cosh \beta \mu B \pm \sqrt{\sinh^2 \beta \mu B + e^{-4\beta J}} \right] \\ &= -N J - N k_B T \ln \left[\cosh \beta \mu B + \sqrt{\sinh^2 \beta \mu B + e^{-4\beta J}} \right] \end{aligned}$$

磁化强度为

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial F(N, B, T)}{\partial B} \\ &= N k_B T \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial B} \\ &= N \mu \frac{\sinh \beta \mu B + \frac{\sinh \beta \mu B \cosh \beta \mu B}{\sqrt{\sinh^2 \beta \mu B + e^{-4\beta J}}}}{\cosh \beta \mu B + \sqrt{\sinh^2 \beta \mu B + e^{-4\beta J}}} \end{aligned}$$

在无磁场情形

$$\begin{aligned} B &\rightarrow 0 \\ \sinh \beta \mu B &\rightarrow 0, \cosh \beta \mu B \rightarrow 1 \\ M &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

可见一维自旋系统自发磁化为零。也就是说不会发生相变。

6.4 二维伊辛模型的严格解

哈密顿量为

$$H = -J \sum_{i,j} (\sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i,j+1} \sigma_{i,j}) - \mu B \sum_{i,j} \sigma_{i,j}$$

配分函数

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} e^{-\beta [-J \sum_{i,j} (\sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i,j+1} \sigma_{i,j}) - \mu B \sum_{i,j} \sigma_{i,j}]} \\ &= \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} e^{\beta [J \sum_j \sum_i \sigma_{i,j+1} \sigma_{i,j} + \sum_j \sum_i (J \sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j} + \mu B \sigma_{i,j})]} \\ &= \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} e^{\beta [J \sum_j^n E(\nu_j, \nu_{j+1}) + \sum_j E(\nu_j)]} \end{aligned}$$

$$\nu_j \equiv \{\sigma_{1,j}, \sigma_{2,j}, \dots, \sigma_{n,j}\}$$

$$\langle \nu_j | P | \nu_{j'} \rangle = e^{\beta [JE(\nu_j, \nu_{j'}) + E(\nu_j)]}$$

$$\begin{aligned} Z(N, B, T) &= \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_n} e^{\beta [J \sum_j^n E(\nu_j, \nu_{j+1}) + \sum_j E(\nu_j)]} \\ &= \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_n} \langle \nu_1 | P | \nu_2 \rangle \langle \nu_2 | P | \nu_3 \rangle \cdots \langle \nu_n | P | \nu_1 \rangle \\ &= \sum_{\nu_1} \langle \nu_1 | P^n | \nu_1 \rangle \\ &= \text{Tr}(P^n) \end{aligned}$$

依然把 P 对角化，得根

$$\lambda_q^\pm = e^{2\beta qJ} \cos q \pm \epsilon(q)$$

其中 $\epsilon(q)$ 满足方程

$$\cosh \epsilon(q) = \cosh 2\beta qJ \frac{e^{\beta qJ}}{\sqrt{2 \sinh 2\beta qJ}} + \cos q \sinh 2\beta qJ$$

自由能为

$$\begin{aligned} f(B=0, T) &= \frac{F(N, 0, T)}{N} \\ &= -k_B T \ln [2 \cosh(2\beta qJ)] - \frac{k_B T}{2\pi} \int_0^\pi d\phi \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - K^2 \sin^2 \phi} \right) \end{aligned}$$

其中

$$K = \frac{2}{\cosh(2\beta qJ) \coth(2\beta qJ)}$$

内能

$$\begin{aligned} \epsilon(B=0, T) &= \frac{U(N, 0, T)}{N} \\ &= -2J \tanh(2\beta qJ) + \frac{K}{2\pi} \frac{dK}{d\beta} \int_0^\pi d\phi \frac{\sin^2 \phi}{\Delta(1 + \Delta)} \end{aligned}$$

其中

$$\Delta = \sqrt{1 - K^2 \sin^2 \phi}$$

磁化强度

$$m = \begin{cases} \left[1 - \frac{1}{\sinh^4(2\beta J)} \right]^{1/8}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases}$$

临界温度

$$\begin{aligned}T_c &\rightarrow 2 \tanh^2(2\beta J) = 1 \\k_B T_c &\approx 2.269185J\end{aligned}$$

在临界区域

$$T \sim T_c$$

热容量可求得

$$C_V = k_B \frac{2}{\pi} \left(\frac{2J}{k_B T} \right)^2 \left[-\ln \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) + \ln \left(\frac{k_B T_c}{2J} \right) - \left(1 + \frac{\pi}{4} \right) \right]$$

对应的临界指数可求得

$$\begin{aligned}\alpha &= 0 \\ \beta &= \frac{1}{8} \\ \gamma &= \frac{7}{4}\end{aligned}$$

和

$$\delta = 15$$