

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

由玻尔兹曼分布讨论了定域系统和满足经典极限条件（非简并条件）的近独立粒子系统平衡性质：

$$\text{非简并条件为: } e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

$$\text{或: } n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \ll 1$$

非简并气体条件！由玻尔兹曼分布处理

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

不满足简并条件的气体为非简并气体，需要用玻色和费米分布处理。

推导玻色系统和费米热力学量的统计表达式：

最概然分布之缺陷： $\ln N! = N(\ln N - 1)$

系综理论的观点：系统与源达到平衡， α ， β ， y 已知
 N ， E 未知

最概然分布和平均分布！

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

此处采用平均分布的观点处理：

- 1) α , β 和 y 已知
- 2) 热力学量表达为 α , β 和 y 的函数

玻色系统：

系统总粒子数：
$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

引入巨配分函数：
$$\Xi = \prod_l [1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{-\omega_l}$$

取对数有：
$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

系统平均总粒子数:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

内能为系统中粒子无规运动总能量的统计平均:

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad \text{也可写为: } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$\text{外界对系统的广义作用力: } Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

$$\text{也可表示为: } Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

由上面的结果有：

$$\beta \left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)$$

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

$$\text{于是有：} \beta \left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)$$

β 为 $\left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right)$ 的积分因子，在热力学中 $dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}$

的积分因子为 $\frac{1}{T}$ $\frac{1}{T} (dU - Ydy - \mu d\bar{N}) = dS$

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

比较可知：

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

所以：

$$dS = k d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)$$

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

可得：

$$S = k \ln \Omega$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

对于费米系统，只要将巨配分函数改为：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\omega_l}$$

取对数有：
$$\ln \Xi = \sum_l -\omega_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

可得到热力学量的统计表达式。

- 由粒子能级和能级简并度，可以计算出巨配分函数
- 由巨配分函数得到系统热力学函数，确定平衡性质

$\ln \Xi$ 是以 α , β , γ 为自然变量的特性函数

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

以 T, V, μ 为自变量的特性函数为巨热力势： $J = U - TS - \bar{N}\mu$

$$J = -kT \ln \Xi$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

弱简并系统：

不考虑分子内部结构，只要平动自由度分子的能为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在体积V内， ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，分子可能的微观状态数为：

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

g 为由于粒子可能具有自旋而引入的简并度。

第八章 玻色统计和费米统计

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

系统分子总数满足：

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \quad (\text{可确定}\alpha)$$

系统内能为：

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon$$

引入变量 $x = \beta\varepsilon$

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx$$

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

两式被积函数分母为：

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha+x} (1 \pm e^{-\alpha-x})} \approx e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x}) \quad e^{-\alpha-x} \text{为小量时}$$

于是可求出：

$$N = g \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{-\alpha} \left[1 \mp \frac{1}{2^{3/2} e^{-\alpha}} \right]$$
$$U = \frac{3}{2} g \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V k T e^{-\alpha} \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2} e^{-\alpha}} \right]$$

两式相除有：

$$U = \frac{3}{2} N k T \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha} \right]$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

$e^{-\alpha}$ 取零级近似，用玻耳兹曼分布的结果：

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \frac{1}{g}$$

于是可以求得：

$$U = \frac{3}{2} N k T \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right]$$

$$U = \frac{3}{2} N k T \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n \lambda^3 \right]$$

由玻耳兹曼分布
得到的内能

由微观粒子全同性引起的
量子关联所导致的内能。

第八章 玻色统计和费米统计

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

费米气体的附加能量为正 等效排斥作用

玻色气体的附加能量为负 等效吸引作用

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

量子统计关联对系统宏观性质的影响：

- 弱简并时，影响微弱
- 简并强时，玻色气体会出现BEC

由 N 个全同、近独立的玻色子组成的系统，温度为 T 、体积为 V ，设粒子自旋为零，由玻色分布有：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (\text{处在}\varepsilon_l\text{能级上的粒子数!})$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

由于处在任一能级的粒子数都不能取负值：

$$a_l > 0 \Rightarrow e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} > 1 \quad \Rightarrow \varepsilon_l > \mu$$

理想玻色气体的化学势必须低于粒子最低能级的能量。

如果取最低能量为能量的零点有：

$$\mu < 0$$

化学势由下式确定：

$$\frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V} = n$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

在能级和简并度给定的情况下，温度越低，化学势越高！

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = n$$

化学势随温度降低而升高，当温度降到临界温度时，

$$\mu \rightarrow -0 \quad \Rightarrow e^{\frac{\mu}{kT_c}} \rightarrow 1$$

临界温度由下式定出：

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_c}} - 1} = n$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

令： $x = \varepsilon / kT_c$

$$\frac{2\pi}{h^3} (2mkT_c)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n$$

可得：

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} (n)^{2/3}$$

当 $T < T_c$ 时会出现什么现象？

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

当 $T > T_c$ 用积分代替求和，误差可以忽略！

当 $T < T_c$ 用积分代替求和，

$\varepsilon = 0$ 项引起的误差不可以忽略！

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = n \quad \Rightarrow \quad n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = n$$

温度 T 时处在 $\varepsilon = 0$ 的粒子数密度

温度 T 时处在激发能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子数密度： $n_{\varepsilon > 0}$

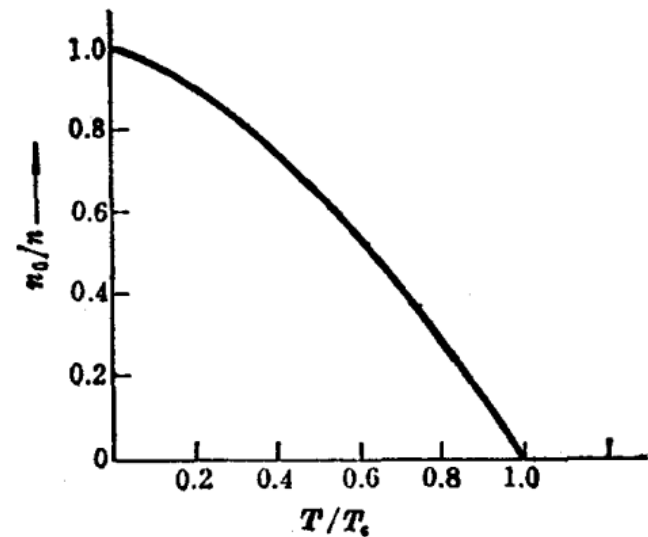
第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

$$n_{\varepsilon>0} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

整理后可得，温度T时处在最低能级的粒子数密度为：

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$



第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

- 绝对零度下粒子全部处在零点，**BEC**
- **BEC**粒子集合称为玻色凝聚体
- 玻色凝聚体能量、动量和熵都为零

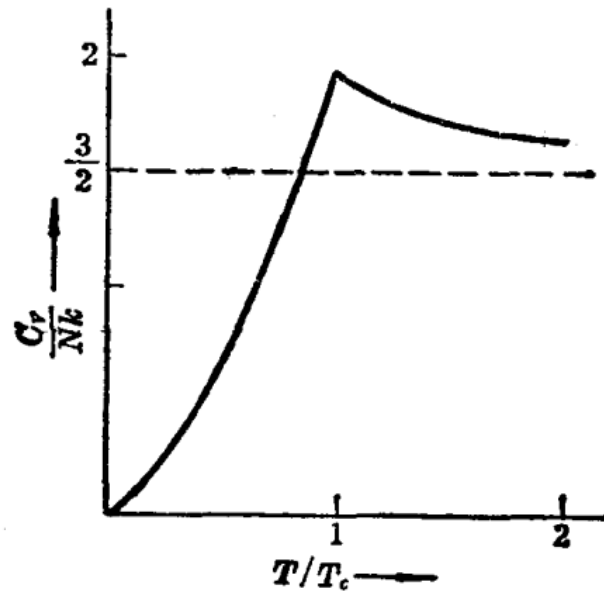
当 $T < T_c$ 时，理想玻色气体的内能处在能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子能量的统计平均值：

$$\begin{aligned} U &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \\ &= 0.77 NkT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = 1.925 Nk \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$



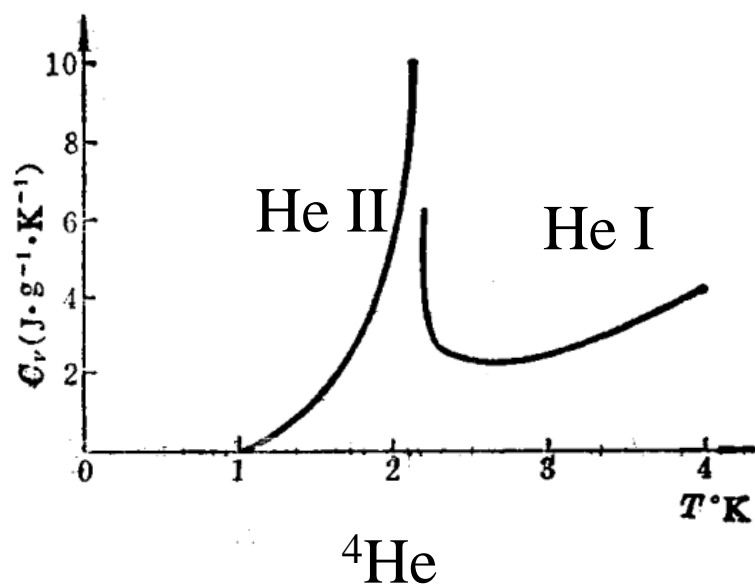
第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

^4He

$T=2.17\text{K}$ 发生一个相变，称为 λ 相变

$T_c \sim 3.13\text{K}$



第八章 玻色统计和费米统计

8.3 玻色 - 爱因斯坦凝聚

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} (n)^{2/3} \quad \text{可改写为:}$$

$$n \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mk T_c}} \right)^3 = n \lambda^3 = 2.612$$

满足上式的原子热波长与平均间距具有相同的数量级！

量子统计关联起决定性作用： $n \lambda^3 \geq 2.612$

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

由玻色分布讨论平衡辐射问题。在平衡辐射中光子数不守恒！

内能密度和内能密度的频率分布只与温度有关、
内能密度与温度4次方成正比

经典统计存在困难

空窖内的辐射场看成光子气体：

$$p = \hbar k \quad \omega = ck$$

$$\varepsilon = \hbar \omega \quad \varepsilon = cp$$

- 达到平衡后遵从玻色分布；
- 光子气体中光子数不守恒！

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

在推导玻色分布时，能量为常数，粒子数不确定只能引入一个拉氏乘子：

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

在体积V的空窖内， p 到 $p + dp$ 的光子量子态数：

$$\frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \quad \longrightarrow \quad \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

在体积V的空窖内， ω 到 $\omega + d\omega$ 的平均光子数：

$$\text{平均光子数为: } \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

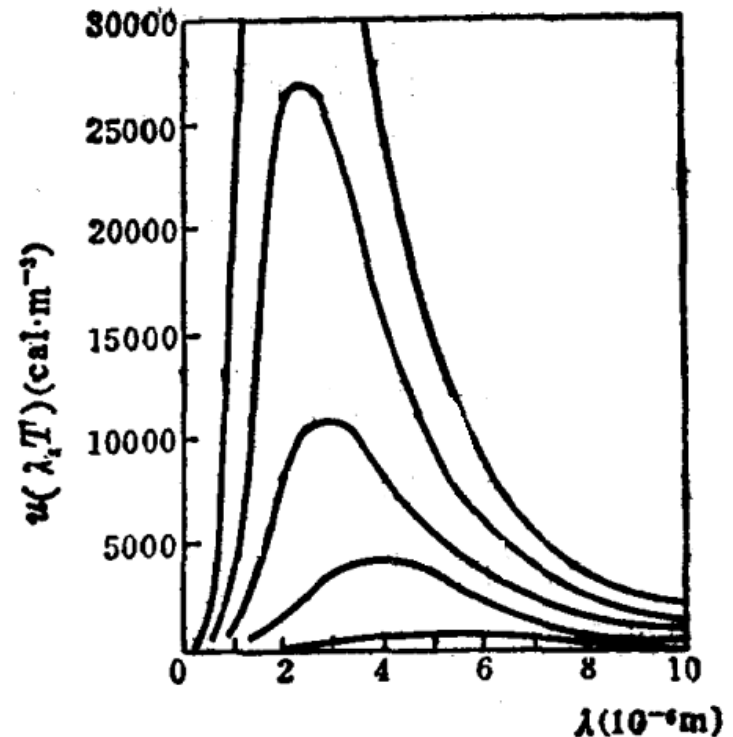
第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

辐射场内能为:

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega$$

普朗克公式!



第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

两个极限:

$$\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 \quad e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad \text{瑞利-金斯公式}$$

$$\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1 \quad e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg 1$$

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/kT} d\omega \quad \text{维恩公式}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

普朗克公式的物理图象：

- 空窖内辐射场可以分解为无穷多单色平面波叠加！
- 每一个振动自由度得可能值为： $\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$
- 平面波、振动和光子状态相对应！

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

平均光子数	粒子
平均量子数	波动

$$\hbar\omega \ll (>)kT$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

空窖辐射内能：

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega$$
$$= \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4$$

内能密度与温度四次方成正比！

内能分布有极大值：

$$\frac{\hbar \omega_m}{kT} \approx 2.822$$

极大点与温度成正比！

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

光子气体的热力学函数：

巨配分函数：

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= -\sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\ &= -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_l}) d\omega \\ \ln \Xi &= -\frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = \frac{V}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx\end{aligned}$$

$$\ln \Xi = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.4 光子气体

光子气体内能:
$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4$$

光子气体压强:
$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

光子气体熵:
$$S = k \left[\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right] = k [\ln \Xi + \beta U] = \frac{4 \pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 V$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

强简并费米气体性质？

金属模型：

- 离子形成规则点阵；
- 自由电子；
- 低温下电子和晶格对热容贡献大小不同。

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

金属中电子为强简并费米气体。

以铜为例：

$$n\lambda^3 = \frac{3.54 \times 10^7}{T^{3/2}}$$

当 $T=300\text{K}$ 时， $n\lambda^3 \approx 3400$ 很大！

说明金属中自由电子形成强简并的费米气体！

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

由费米分布，温度为 T 时，处在能量为 ε 的量子态的平均电子数为：

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

考虑到电子自旋，在体积 V 内， $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 能量范围内电子填充数为：

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

相应平均电子数为：

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} d\varepsilon$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

给定电子数 N ，温度 T 和体积 V 时，化学势由下式确定：

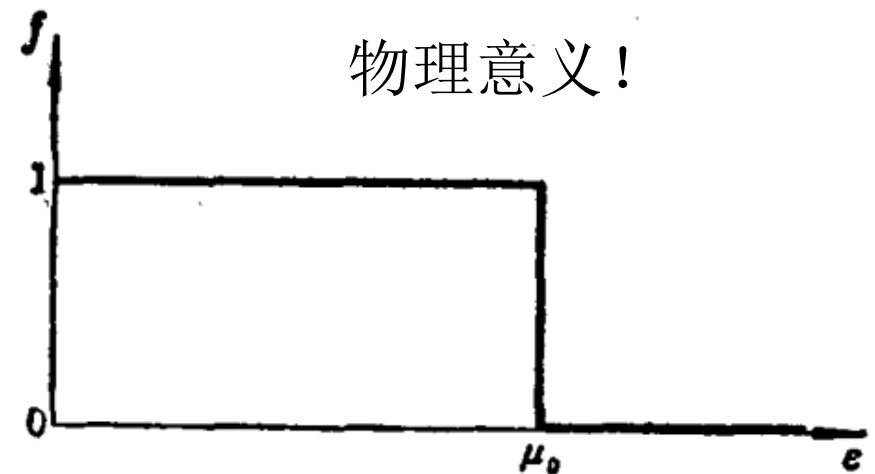
$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon = N$$

μ 为温度 T 和电子密度 N/V 的函数！

$T=0K$ 时的电子分布：

$$f = 1 \quad \varepsilon < \mu(0)$$

$$f = 0 \quad \varepsilon > \mu(0)$$



第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N$$

可得：

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \varepsilon_F \quad \text{费米能级！}$$

$$\text{令 } \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \Rightarrow p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad \text{费米动量！}$$

$$v_F = \frac{p_F}{m} \quad \text{费米速度！}$$

$$kT_F = \mu(0) \quad \text{费米温度！}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

代入铜的参数可知：铜 $T_F = 8.2 \times 10^4 K$

0K时电子内能为：

$$U(0) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3N}{5} \mu(0)$$

电子压强为：

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \mu(0) \quad \text{铜的电子压强为 } 3.8 \times 10^{10} Pa$$

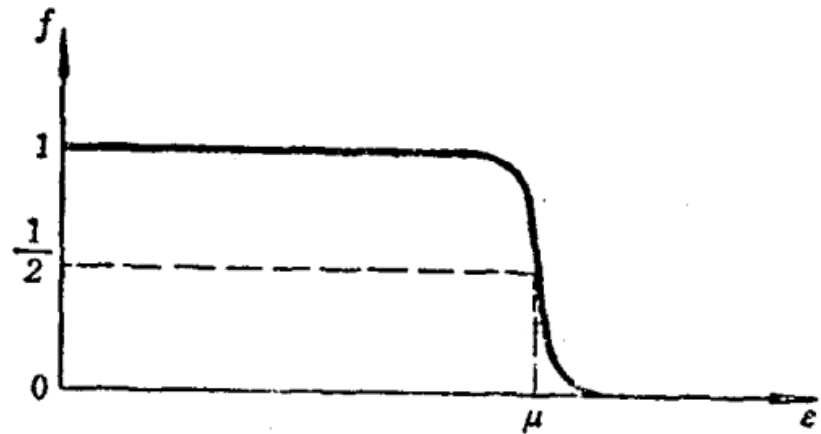
- 泡利不相容原理，电子气体具有高密度；
- 被电子与离子的静电吸引力补偿。

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

$T > 0\text{K}$ 时的电子分布:

$$\begin{aligned} f &> \frac{1}{2} & \varepsilon < \mu \\ f &= \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu \\ f &< \frac{1}{2} & \varepsilon > \mu \end{aligned}$$

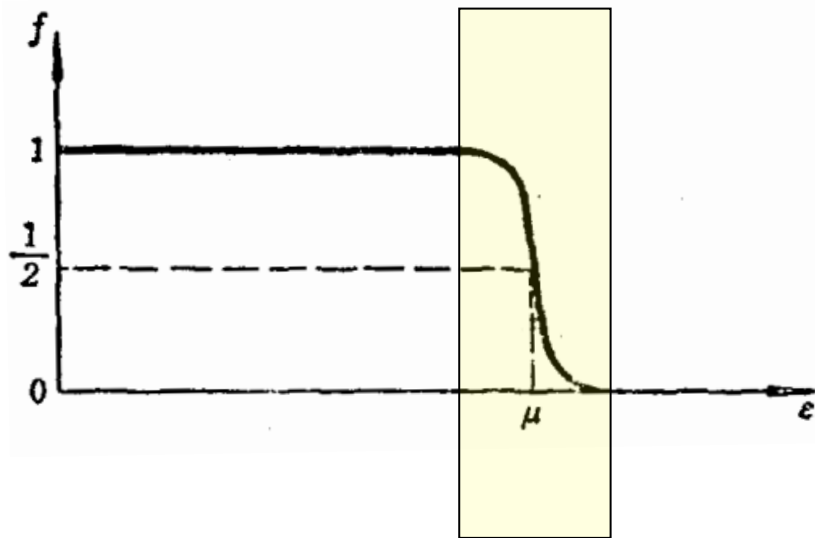


$kT \ll \mu(0)$ 即 $T \ll T_F$ 的情况下, 电子气体分布与 0K 时差别不大!

$\mu(T)$ 与 $\mu(0)$ 差别也不大, $kT \ll \mu(0)$ 时有 $e^{-\mu/kT} \ll 1$,
费米气体强简并条件也可以表述为 $T \ll T_F$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体



只有能量在 μ 附近、量级为 kT 范围内的电子对热容有贡献！

对热容有贡献的电子数：

$$N_{\text{有效}} \approx \frac{kT}{\mu} N$$

有效电子对热容贡献为：
$$C_V = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \frac{3}{2} Nk \frac{T}{T_F}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

在室温下： $T/T_F \approx 1/270$

- 金属中自由电子对热容的贡献远小于经典理论值
- 与离子振动热容量相比，电子热容量可以忽略不计

对自由电子气热容量做 定理计算：

化学势：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

内能：

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

两式积分中有下列形式：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \quad \eta(\varepsilon) \text{ 分别为 } C\varepsilon^{1/2} \text{ 和 } C\varepsilon^{3/2}$$

引入变数变换： $\varepsilon - \mu = kTx$

$$C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \\ &= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx + kT \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx \end{aligned}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

因：
$$\frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - \frac{1}{e^x + 1}$$

于是有：
$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx) - \eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx$$

将被积函数分子展开到 x 一阶项有：

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$
$$U = \frac{2}{5} C \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

可得：

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3}$$

$\left(\frac{kT}{\mu} \right)$ 很小，可用 $\left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)$ 代替！

于是有：

$$\begin{aligned} \mu &= \mu(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3} \\ &\approx \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

于是：

$$U = \frac{2}{5} C \mu(0)^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]^{5/2} \times \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$
$$= \frac{3}{5} N \mu(0)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

由此可得电子气体定容热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} = \gamma_0 T$$

- 在常温电子热容远小于离子振动热容
- 在低温范围内，离子振动热容按 T^3 减小，电子热容与温度成正比！

第八章 玻色统计和费米统计

8.5 金属中的自由电子气体

- 实验结果（见P316，图8.7）
- 准粒子的概念

作业:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8