第八章 玻色统计和费米统计

§8.1 热力学量的统计表达式

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

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

对玻色系统，总粒子数 $$\overline{N} = \sum_l a_l = \sum \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$$

引入巨配分函数 Ξ

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})^{-\omega_l}$$

取对数 $$\ln \Xi = -\sum \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon l})$$

系统总粒子数 $$\overline{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

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

或 $$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

外界对系统的广义力

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

或

$$Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial \omega_l \ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})}{\partial y}$$

$$=-\frac{1}{\beta}\frac{\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\beta}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

如果 **Y**为**P,**则 $$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

所以

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

因为 $\ln \Xi$ 是的 α, β, y 函数

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

所以 $$\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\overline{N}) = d(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta})$$

由2.6开放系统热力学基本方程

$$\frac{1}{T}(dU - Ydy - \mu d\overline{N}) = dS$$

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

$$dS=kd(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta})$$

$$S=k\ln\Omega$$

对费米系统 $$\Xi=\prod_l\Xi=\prod_l(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})^{\omega_l}$$

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

上面讨论适用 $$\frac{1}{kT}(dU-Ydy-\mu d\overline{N})=\frac{dS}{k}$$

§8.3 光子气体

光子 $\varepsilon = cp$ ，能量 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$在之间的

光子状态数为 $4\pi V \cdot 2 \cdot p^2 dp / h^3$

光子气体中，光子数不守恒，只存在**E**是常数的条件，

所以只引进一个拉氏乘子 β

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

$\alpha = -\dfrac{\mu}{kT}$,因为 $\alpha = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu = 0$

$$4\pi V\cdot 2\cdot p^2 dp/h^3$$

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

$\varepsilon-\varepsilon+d\varepsilon$ 之间所有光子能量为：

$$\varepsilon\cdot a_l=\frac{8\pi V\cdot\varepsilon\ p^2dp}{h^3(e^{\beta\varepsilon_l}-1)}=\frac{8\pi V\cdot\varepsilon^3 d\varepsilon}{c^3h^3(e^{\beta\varepsilon_l}-1)}$$

又因为 $\varepsilon=h\gamma$，故频率 $\gamma-\gamma+d\gamma$在之间所有的光子能量为

$$dU=\frac{8\pi V\cdot h\gamma^3 d\gamma}{c^3(e^{\frac{h\gamma}{kT}}-1)}$$ ——普朗克公式

§8.5 金属中的自由电子气

作为F－D分布的应用，本节讨论金属中自由电子对热容量的贡献。

一、自由电子气

自由电子气：大量原子形成晶体时，由于晶格的周期性，而排列非常紧密，认为电子在晶体任何一点的势能都近似相同，这样，自由电子就象装在容器中的气体一样，作无规则运动，这些自由电子的集合就称为电子气。

对金属热容量的贡献两部分

一部分是晶格的热振动

一部分是自由电子的无规则运动

1摩尔金属的总能量

$$U = 3N_0 kT + \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{9}{2} RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{9}{2} R = 9\text{卡}/\text{开}\cdot\text{摩尔}$$

实验表明，常温下似乎电子气对热容量没贡献，原因在于，经典理论**M－B**分布导出能量均分定理，在这里对电子（费米子）不适用，要用**F－D**分布解释

二、绝对零度附近的电子气对热容量的贡献

讨论：**1**摩尔**1**价金属N_0个原子， N_0个价电子能级本来是相同的，由泡利不相容原理，一个能级分裂成N_0个不同的能级，能级很多，整个能级图几乎是一个连续谱，称为能带。

F－D分布

能量为 ε_l的ω_l 个量子态上的电子数为

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

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

一个量子态上的平均电子数为

$$f(\varepsilon_l) = \frac{a_l}{\omega_l} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon l}+1} = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}+1} = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\varepsilon_m)}{kT}}+1}$$

一个粒子的平均化学势 μ用ε_m 表示，又叫费米能级

定义： $$e^{\alpha} = e^{-\mu/kT} \equiv e^{-\varepsilon_m/kT}$$

相格数为

$$\omega_l = \frac{2\cdot 4\pi V\cdot p^2 dp}{h^3} = 2\cdot 4\pi V\frac{\sqrt{2m^3\varepsilon}d\varepsilon}{h^3}$$

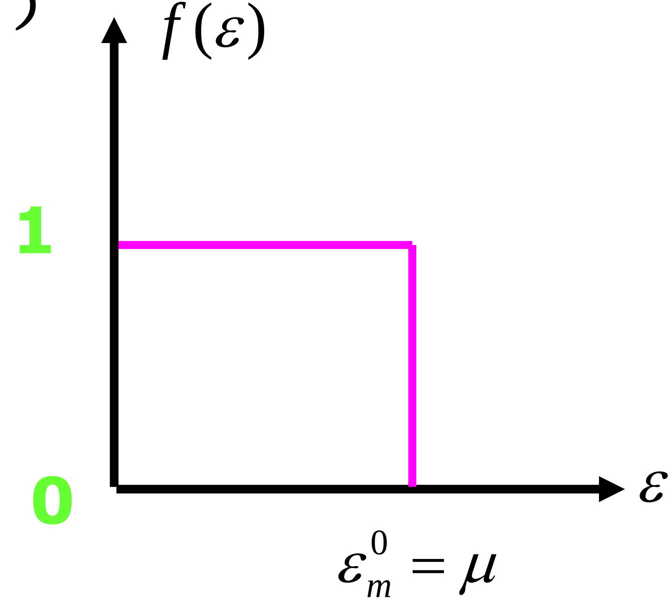
$$\omega_l=\frac{2\cdot 4\pi V\cdot p^2dp}{h^3}=2\cdot 4\pi V\frac{\sqrt{2m^3}\varepsilon d\varepsilon}{h^3}$$

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

ω_l个量子态上的电子数为（**dN**取代 a_l ）

$$dN=\frac{8\pi V\cdot(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3}\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}+1}$$

当**T＝0K**时，$\varepsilon_m=\varepsilon_m^0$时值 μ



$$f(\varepsilon)=\begin{cases}1 & (\varepsilon<\varepsilon_m^0)\\ 0 & (\varepsilon>\varepsilon_m^0)\end{cases}$$

每一个量子态上平均电子数是**1**

每一个量子态上平均电子数是**0**

$$\boxed{f(\varepsilon)=\begin{cases}1 & (\varepsilon<\varepsilon_m^{\ 0})\\0 & (\varepsilon>\varepsilon_m^{\ 0})\end{cases}}$$

绝对零度时，小于 ε_m^0 的量子态均被电子填充，

高于 ε_m^0 的量子态是空的。

绝对零度时，不是所有电子均能处于最低能级上，而是在泡利不相容原理许可下，系统中**N_0**个自由电子从最低能级开始填充，一直添到费米能级 ε_m^0 最低的个 $\frac{N_0}{2}$ 能级填满了电子，这种能级被填充的状态称为基态。

$$dN = \frac{8\pi V\cdot(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3}\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}+1}$$

对上式积分，T⟶0， 对$\varepsilon<\varepsilon_m^0$来讲,$e^{(\varepsilon-\varepsilon_m)/KT}$远小于1

$$N_0 = \int_0^{\varepsilon_m^0}\frac{8\pi V\cdot(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon = \frac{8\pi V\cdot(2m\ \ )^{\frac{3}{2}}}{3h^3}(\varepsilon_m^0)^{\frac{3}{2}}$$

解出: $\varepsilon_m^0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_0}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$

在T＝0k时

总能量 $U_0 = \int \varepsilon\, dN = 8\pi V\frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\int_0^{\varepsilon_m^0}\varepsilon\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{3}{5}N_0\varepsilon_m^0$

摩尔热容量 $C_v^0 = \left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_{T=0} = 0$

可以看出绝对零度下电子气对摩尔热容量没贡献

§8.6 三种统计分布的比较

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

一、分布公式与分布曲线

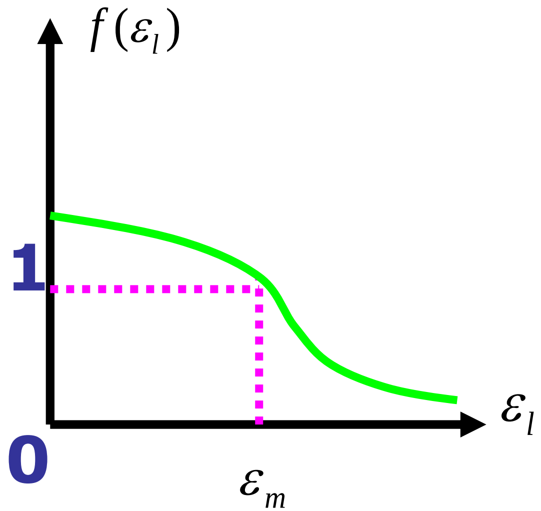
$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}+\delta}
\begin{cases}
\delta = 0 & \text{M——B分布} \\
\delta = -1 & \text{B——E分布} \\
\delta = 1 & \text{F——D分布}
\end{cases}$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}+\delta}$$

1. M——B分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}}$$

一个量子态上的平均电子数随能量的变化关系



1） $\varepsilon_l >> \varepsilon_m$， f（ε）$\longrightarrow$ 0

2） $\varepsilon_l = \varepsilon_m$， f（ε）=1

3) $\varepsilon_l << \varepsilon_m$， $f(\varepsilon) \to e^{\varepsilon_m/kT}$

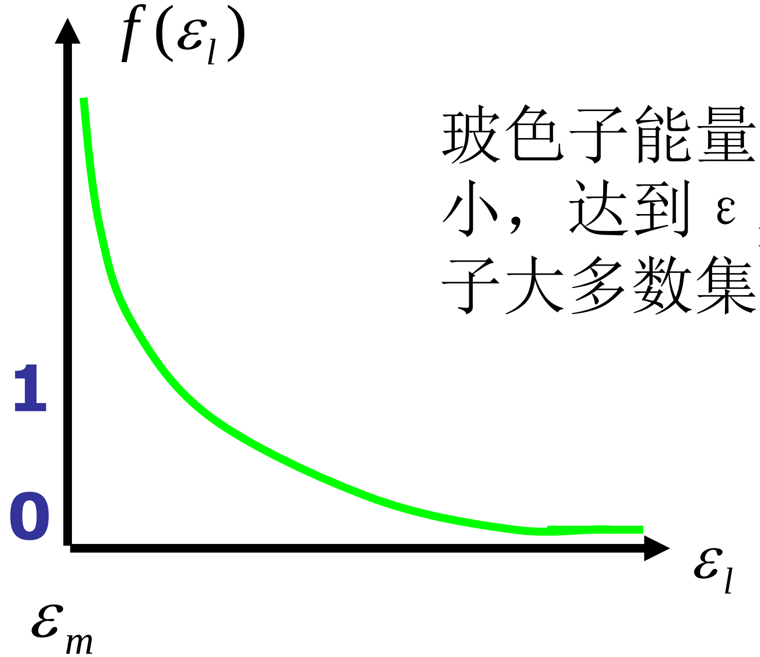
4) $\varepsilon_l = 0$， $f(\varepsilon) = e^{\varepsilon_m/kT}$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)/kT} + \delta}$$

2. B——E分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)/kT} - 1}$$

每个相格的平均粒子代表点数随能量的变化关系



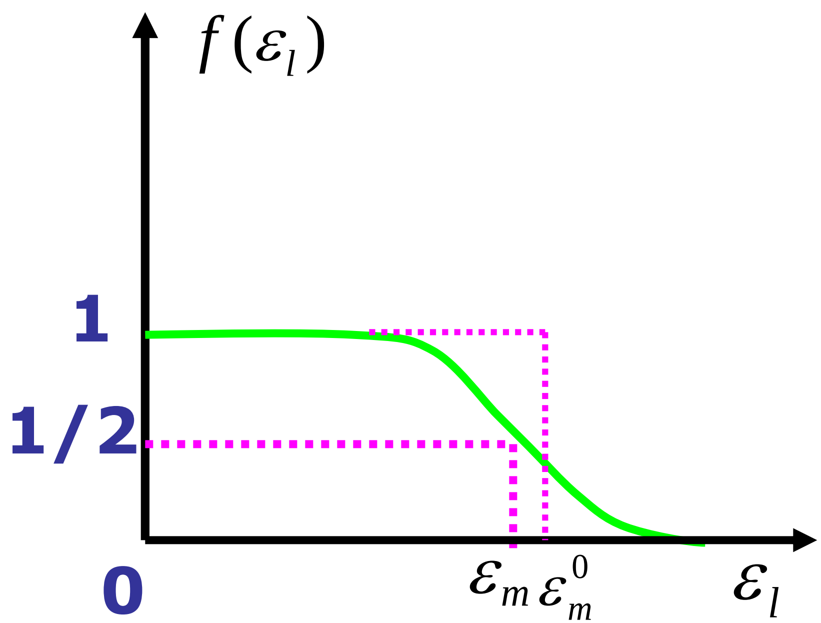
玻色子能量不能低于化学势，ε_l很小，达到ε_m，$f(\varepsilon) \longrightarrow \infty$，玻色子大多数集中在低能级上

3. F——D分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)/kT} + \delta}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)/kT} + 1}$$

一个量子态上的平均电子数随能量的变化关系



T=0（虚线）

1）$\varepsilon < \varepsilon^0_m$ 每个量子态上有一个费米子

2) $\varepsilon > \varepsilon^0_m$ 每个量子态上费米子**0**

T≠0（实线）

1)$\varepsilon << \varepsilon_m$ 每个量子态上有一个费米子

2) $\varepsilon = \varepsilon_m$ 每个量子态上有半个费米子

3) $\varepsilon >> \varepsilon_m$ 每个量子态上费米子**0**

二、过渡的条件

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}-1}$$

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}+1}$$

过渡的宏观条件

量子统计 $f(\varepsilon)=\dfrac{1}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}\pm 1}$

当 $e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}>>1$

$f(\varepsilon)\approx\dfrac{1}{e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}}$ 两种量子统计分布过渡到玻尔兹曼分布

要使 $e^{(\varepsilon_l-\varepsilon_m)/kT}>>1$ 对所有量子态均成立，包括 $\varepsilon_l=0$ 也成立，

必须 $e^{-\varepsilon_m/kT}>>1$

具体的，单位体积内的粒子数

$$n = \frac{N}{V} = \int \frac{1}{e^{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)/kT}} \frac{4\pi(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\varepsilon_m / kT}$$

所以

$$e^{-\varepsilon_m / kT} = \frac{1}{n} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} >> 1$$

看出过渡的宏观条件：

1） 高温

2) 低密度

3） 粒子质量大