

理想气体

鸣哩天才琪露諾

华中科技大学物理学院

日期：2025年3月14日

1 经典理想气体

1.1 单原子分子理想气体

我们首先考虑由单原子分子组成经典理想气体。一般来说，惰性元素原子组成的稀薄气体在常温下通常可以看成是单原子分子的理想气体。这类系统的能量仅仅包含所有粒子的平动动能

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (1)$$

其中 \mathbf{p}_i 是第 i 个分子的平动动量， m 为该分子的质量。系统的正则配分函数 Z 为

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S} = \left(\sum_S e^{-\beta \varepsilon_s} \right)^N = z^N. \quad (2)$$

在宏观容器中，气体的典型能级间隔为

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}, \quad (3)$$

当 $\Delta \varepsilon \ll k_B T$ 时，能量可视为准连续。正则配分函数可写为

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i \quad (4)$$

积分后得到

$$Z = \frac{1}{N!} z^N, \quad z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5)$$

可算出热力学量

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{Nk_B T}{V} \quad (6)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (7)$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right]. \quad (8)$$

1.2 双原子分子理想气体

双原子分子能量包含平动、转动和振动

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\varepsilon_i^{(t)} + \varepsilon_i^{(r)} + \varepsilon_i^{(v)} \right). \quad (9)$$

正则配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!} z^N, \quad z = z^{(t)} \cdot z^{(r)} \cdot z^{(v)}. \quad (10)$$

内能以及热容与配分函数的对数有关，可以写成三部分之和

$$U = U^{(t)} + U^{(r)} + U^{(v)} \quad (11)$$

$$C_V = C_V^{(t)} + C_V^{(r)} + C_V^{(v)} \quad (12)$$

气体分子的平动能级仍是可以看成是准连续的，所以气体分子的质心平动部分对热容量的贡献为

$$C_V^{(t)} = \frac{3}{2} N k_B \quad (13)$$

与经典统计中的能均分定理一致。

将双原子分子的振动看成是简谐振动，其能级是量子化的。振动部分的子系配分函数为

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (14)$$

内能为

$$U^{(v)} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (15)$$

一般的双原子分子，其特征振动温度 $\theta_v \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ 的量级一般为 10^3 K 量级，远大于室温。振动对热容量贡献为

$$C_V^{(v)} = N k_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}}. \quad (16)$$

振动部分对于气体热容量的贡献指数地趋于零。在通常温度下，气体分子的振动对于其热容量的贡献是非常小的。气体分子的振动能级的间隔 ω 远大于 $k_B T$ ，所以，分子基本无法热激发，所有的振动模式都被冻结在基态上，从而对于系统热容量没有贡献。

对异核双原子分子，其转动能级为

$$\varepsilon^{(r)} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I} \quad (17)$$

其中 I 为分子的转动惯量， j 是标志双原子分子角动量的转动量子数。转动部分的子系配分函数为

$$z^{(r)} = \sum_j (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}. \quad (18)$$

其中我们引入了分子的转动特征温度 $\theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ 。对于大多数双原子分子来说，它们的转动特征温度一般是 1 到 10 K 的数量级。因此在室温下 $T \gg \theta_r$ 。这意味着分子的转动能级可以看成是准连续的，可以用积分代替求和，算出

$$z^{(r)} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \quad (19)$$

故双原子分子转动自由度对于其热容的贡献为

$$C_V^{(r)} = N k_B \quad (20)$$

这正是经典统计中能均分定理的结果。

1.3 混合理想气体及其化学反应

混合理想气体的巨配分函数

$$\ln \Xi = \sum_{i=1}^k e^{-\alpha_i z_i}. \quad (21)$$

道尔顿分压定律

$$p = \sum_{i=1}^k p_i, \quad p_i = \frac{N_i k_B T}{V}. \quad (22)$$

化学势表达式

$$\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln(p_i)]. \quad (23)$$

混合熵

$$S_{\text{mix}} = -k_B \sum_{i=1}^k N_i \ln x_i. \quad (24)$$

质量作用定律

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T). \quad (25)$$

2 理想 Bose 气体

2.1 弱简并理想非相对论性 Bose 气体

设 Bose 子的自旋为 0, 且能量不太高, 可以用非相对论性理论处理. 忽略粒子间的相互作用, 则单粒子的能量为 $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$, 其中 \mathbf{p} 为平动动量. 对处在宏观容器中的气体分子, 由周期性边界条件可以算出其典型能级间隔大小 $\Delta\varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$. 对不太低的温度和宏观尺寸 L , 总有 $\Delta\varepsilon \ll k_B T$, 故粒子的能量可以看成准连续的. 将对量子态的求和换成对动量 \mathbf{p} 的积分, 理想 Bose 气体系统的巨配分函数为

$$\ln \Xi = - \sum_s \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) = - \int \frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3} \ln \left[1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon(\mathbf{p})} \right] \quad (26)$$

其中 $\frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3}$ 对应态密度, 是处在能量区间 $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ 的态数目, 它代表着能级上有多少微观态, 而不是这个能级上占有了多少粒子. $d^3 \mathbf{p}$ 是能量区间 $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ 对应的能壳, 也是动量球壳, 它是 $4\pi p^2 dp$, 进一步是 $2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$, 于是, 配分函数为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) \sqrt{x} dx \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} \sqrt{x} dx \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j} \left(\int_0^\infty e^{-jx} \sqrt{x} dx \right) \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j} \left(\int_0^\infty e^{-ju^2} u^{\frac{3}{2}} du \right) \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \end{aligned}$$

其中我们利用了已知结果

$$\int_0^\infty x^{n-1} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{\frac{n}{2}}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad (27)$$

和

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (28)$$

引入 Bose 函数 $g_s(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^s}$, 并定义系统的逸度 $z = e^{-\alpha}$ 及 De Broglie 波长 $\lambda_T \equiv \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}$, 则系统的巨配分函数为

$$\ln \Xi = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (29)$$

利用上一章给出的热力学公式(??)到(??), 可以计算出 Bose 气体的热力学量

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (30)$$

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (31)$$

$$pV = k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (32)$$

$$S = k_B \left(\frac{5}{2} \ln \Xi + \bar{N} \alpha \right) \quad (33)$$

引入无量纲量 $y = \frac{N \lambda_T^3}{V}$, 当 $y \ll 1$ 时, 系统中粒子的平均距离 $n^{-\frac{1}{3}}$ 远大于粒子本身热运动能量的 De Broglie 波长, 各个粒子近乎是局限在互补相交的区域内运动, 系统可以看成定域系, BE 统计趋于经典的 MB 统计.

物态方程(60)可以改写并展开为

$$\frac{pV}{N k_B T} = \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} = 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} y - \left(\frac{2}{3^{\frac{5}{2}}} - \frac{1}{8} \right) y^2 - \dots \quad (34)$$

可以看到, 弱简并理想 Bose 气体的物态方程和经典理想气体的物态方程相比有偏差. Bose 气体的压强比具有相同温度和数密度的经典理想气体要小, 仿佛 Bose 子之间有一个等效的相互吸引作用. 造成这种效应的并不是动力学的相互作用, 而是全同性原理, 这种关联称为统计关联.

2.2 Bose-Einstein 凝聚

弱简并情形中, 我们把能量变化看成是连续的, 能态密度的式子中有因子 $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, 这意味着基态上粒子的贡献被忽略了. 在温度不太低时, 这种忽略是可以的, 因为基态上的粒子数与总粒子数相比是一个小量. 如果温度很低, 热激发能 $k_B T$ 相当小, 粒子难以从基态跃迁到其它能级, 就会有相当数目的粒子凝聚到基态上, 出现所谓的 Bose-Einstein 凝聚. 这时, 我们必须单独考虑基态的影响. 对巨配分函数, 基态的贡献以求和形式单独计入, 激发态的贡献仍可以用积分形式计入

$$\ln \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3} (2m k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha-x}) \sqrt{x} dx - \ln(1 - e^{-\alpha}) \quad (35)$$

之所以高于激发态的 Bose 子能级的贡献仍可以用积分形式计入, 是因为我们是以 \mathbf{p} 标记系统的微观态, 而 $\Delta p \sim \sqrt{\frac{m}{2} \frac{\Delta \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}}$, 能级间隔大致不变, 随着 ε 的增大, Δp 减小, \mathbf{p} 可以看成准连续的. 算出 Bose 气体的总粒子数

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z) + \frac{z}{1-z} \equiv \bar{N}_{\varepsilon>0} + \bar{N}_{\varepsilon=0} \quad (36)$$

因为一般而言 $\bar{N} \gg 1$, 所以对于不太接近 1 的 z , $\bar{N}_{\varepsilon=0}$ 都是可以忽略的, 没有 Bose-Einstein 凝聚发生. 如果 $z = 1 - O\left(\frac{1}{\bar{N}}\right)$, $\bar{N}_{\varepsilon=0}$ 不可忽略, 而这时 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 对 z 的依赖极其不敏感, 可以直接取 $z = 1$, 则

$$\bar{N}_{\varepsilon>0} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(1) = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \text{ 基态上凝聚的粒子数密度}$$

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (37)$$

其中

$$T_c = \frac{2\pi}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}}} \frac{\hbar^2}{mk_B} n^{\frac{3}{2}} \quad (38)$$

为相变临界温度. T 接近 T_c 时, $n_0(T)$ 几乎为 0, 温度降低 $n_0(T)$ 增加, 直到 $T = 0$ 时 $n_0(T) = n(T)$.

3 黑体辐射

可以把辐射场看成空窖内的光子气, 光子可以被物质吸收或发射, 故自由光子气的粒子数 N 不守恒, N 本身由热平衡的自由能极小判据确定, 即 $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = 0$, 自由光子气的化学势为 0. 忽略光子之间的相互作用, 则光子气体可以看成理想 Bose 气体, 能级 ε_l 上的平均光子数为

$$\bar{a}_l = \frac{\tilde{\omega}_l}{e^{\beta\varepsilon_l} - 1}$$

由电动力学可知 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的光子的量子态密度

$$\tilde{\omega}_l = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (39)$$

代入, 并乘以单个光子的能量 $\hbar\omega$, 可以得到频率 $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围内辐射场能量的 Planck 公式

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (40)$$

高频极限下, Planck 公式变为 Wien 公式

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\omega \quad (41)$$

低频极限下, Planck 公式变为 Rayleigh-Jeans 公式

$$U(\omega, T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T d\omega \quad (42)$$

这恰好是经典的能均分定理的结果.

将 Planck 公式对频率积分, 得到辐射场的总能量

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4 \quad (43)$$

4 固体热容

把能均分定理应用于固体热容量, 得到 Dulong-Petit 定律, 即固体中 N 个原子有 $3N$ 个自由度, 每个振动自由度贡献 $2 \times \frac{1}{2} k_B T$, 因此固体的摩尔热容是常数 $3R = 3N_A k_b$. 在高温时实际固体的热容良好地满足这一定律, 而低温时, 所有固体几乎都不满足这个定律.

Einstein 假定固体中原子振动的 $3N$ 个独立简正模的振动频率都相等, 则振子的能量为

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (44)$$

原子在各自的平衡位置做小振动, 因而是定域的、可分辨的, 可以将整个固体系统看成 $3N$ 个可分辨的振子组成的近独立子系. 一个振子的子系配分函数为

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (45)$$

系统总的配分函数 $Z = z^{3N}$, 于是内能

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (46)$$

固体热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (47)$$

引入固体的 Einstein 温度 $\theta_E \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B}$. 则 $\theta_E \ll T$ 时, Einstein 理论预言的固体热容量趋于 $3Nk_B$, 与 Dulong-Petit 定律一致. 当 $T \ll \theta_E$ 时, Einstein 理论预言的固体热容量指数级地趋于 0, 而实验表明低温热容量是按幂次趋于 0. 造成这种不一致的原因是 Einstein 假设固体中所有振动模式的频率都是相同的, 而实际固体中振动模式的频率是连续分布的, 声波的色散关系 $\omega \approx vk$ 与光的色散关系 $\omega = ck$ 类似, 其中 v 为介质中的声速. 将声波量子化后, 振动对热容量的贡献可以等效为声子气的热容问题. 对一个给定的波矢 \mathbf{k} , 三维固体中的声波有一个纵偏振和两个横偏振, 其在固体中的传播速度不同

$$\omega = c_l k, \omega = c_t k \quad (48)$$

声子的总量子态数

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (49)$$

与固体对应的总振动自由度应当等于三维固体的总振动自由度 $3N$, 应该有

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (50)$$

其中 ω_D 为 Debye 截止频率. 固体的内能于是为

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (51)$$

引入 $y \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, $x \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T}$ 以及 $D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$, 则理想声子气体的内能可以写为

$$U = U_0 + 3Nk_B T D(x) \quad (52)$$

引入 Debye 热容量函数 $f_D(u) \equiv 3u^3 \int_0^{\frac{1}{u}} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy$, 则热容

$$C_V = 3Nk_B f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \quad (53)$$

Einstein 模型把固体看成频率均为 ω 的 $3N$ 个谐振子, 统计各个振子处在哪个能级. 而 Debye 模型把振子处在第 n 激发态解释为这个模式上激发了 n 个声子. 频率为 ω 的声子能量为 $\hbar\omega$, 统计频率为 ω 的声子的数目.

当 $T \gg \theta_D$ 或 $x \ll 1$ 时, $D(0) = f_D(\infty) \approx 1$, 固体的内能和热容量回到经典的 Dulong-Petit 定律. 当 $x \gg 1$ 时, $D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}$, 则

$$U = U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3} \quad (54)$$

$$C_V = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (55)$$

此即著名的 Debye- T^3 律, 它在温度较低但不极低时很好地符合实验数据. 但是, 当温度进一步降低, 传导电子的作用变得重要, 必须考虑传导电子的贡献.

5 理想 Fermi 气体

5.1 弱简并理想 Fermi 气体

与非相对论性理想 Bose 气体类似，对自旋为 s 的 Fermi 子构成的理想 Fermi 气体，其巨配分函数

$$\ln \Xi = \frac{2\pi V(2s+1)}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\alpha - x}) \sqrt{x} dx \quad (56)$$

展开为级数并逐项积分，得

$$\ln \Xi = \frac{(2s+1)V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \quad (57)$$

可求得弱简并理想 Fermi 气体的热力学量

$$\bar{N} = \frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{3}{2}}} \quad (58)$$

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \quad (59)$$

$$pV = k_B T \frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \quad (60)$$

$$S = k_B \left(\frac{5}{2} \ln \Xi + \bar{N}\alpha \right) \quad (61)$$

引入 $y = \frac{\bar{N}h^3}{(2s+1)V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}$ ，则理想 Fermi 气体的物态方程可展开为

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} y - \left(\frac{2}{3^{\frac{5}{2}}} - \frac{1}{8} \right) y^2 + \dots \quad (62)$$

可以看到，弱简并理想 Fermi 气体的物态方程和经典理想气体的物态方程相比也有偏差。Fermi 气体的压强比具有相同温度和数密度的经典理想气体要大，仿佛 Fermi 子之间有一个等效的相互排除作用。造成这种效应的是 Pauli 不相容原理。

5.2 强简并理想 Fermi 气体

考虑 $T = 0$ 时 Fermi 分布随能量的依赖关系。能级 s 上的平均粒子数

$$\begin{aligned} \bar{a}_s &= -\frac{\partial \varsigma_s}{\partial \alpha} \\ &= \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}} \\ &= 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_s}{k_B T}}} \end{aligned}$$

当能量小于 Fermi 能量 ε_F （即零温化学势 μ ），占有数 $\bar{a}_s \rightarrow 1 - \frac{1}{1 + e^\infty} = 1$ ，所有量子态上的粒子数为 1。当能量大于 ε_F 时，占有数 $\bar{a}_s \rightarrow 1 - \frac{1}{1 + e^{-\infty}} = 0$ 。这就是一个阶梯函数。在零温时，所有能量低于 $\varepsilon_F = \mu_0$ 的量子态填充了一个粒子，故 μ_0 与系统的粒子数有关系

$$N = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (63)$$

这里我们代入了电子的自旋 $s = \frac{1}{2}$. 由此可得零温时的化学势

$$\mu_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (64)$$

零温时，每个 Fermi 子都试图从最低可能的单粒子能级一直向上填充，直至某个能量 ε_F ，高于这个能量的单粒子能级都是空的. 这个能量称为 Fermi 能量或 Fermi 海平面. 零温时，理想 Fermi 气体的内能

$$U = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (65)$$

压强

$$p = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \quad (66)$$

称为 Fermi 气体的简并压.

下面讨论温度不为零，但满足 $\varepsilon_F \gg k_B T$ 的情形. 我们需要算 Sommerfeld 积分

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (67)$$

记 $f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$ ， 并设 $\eta(\varepsilon) = \frac{dK}{d\varepsilon}$. 先做一次分部积分得

$$I = - \int_0^\infty K(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon \quad (68)$$

因为 $f(\varepsilon)$ 在 μ 附近极其陡峭，故 $f'(\varepsilon)$ 在 μ 附近极大，对积分的贡献最为主要，于是将 $K(\varepsilon)$ 在 μ 处展开

$$K(\varepsilon) = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \eta(\mu)(\varepsilon - \mu) + \eta'(\mu) \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2} + \dots \quad (69)$$

显然 I 所有奇阶项都是 0，且零阶项 $-K(\mu) \int_0^\infty f'(\varepsilon) d\varepsilon = K(\mu) = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon$ ，故

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta^{(2k-1)}(\mu)}{(2k)!} \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^{2k} f'(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta^{(2k-1)}(\mu)}{(2k)!} \int_0^\infty (\varepsilon - \mu)^{2k} f'(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta^{(2k-1)}(\mu)}{(2k)!} \left[2 - \frac{1}{2^{2(k-1)}} \right] \zeta(2k) (k_B T)^{2k} \end{aligned}$$

取 $\eta(\varepsilon)$ 为 $c\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 和 $c\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ ，其中 $c = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$. 利用 Sommerfeld 展开，可计算出粒子数和内能

$$N = \frac{2}{3} c \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (70)$$

及

$$U = \frac{2}{5} c \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (71)$$

化学势与温度的关系

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (72)$$

内能与温度的关系

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (73)$$

我们考虑金属中的巡游电子，忽略电子和晶格瞬时碰撞以外的相互作用，忽略电子之间的相互作用，则

金属中的巡游电子可以看作理想 Fermi 气体，称为自由电子气。可以估计出 $y \sim \frac{10^7}{(T/K)^{\frac{3}{2}}}$ ，即使是在常温下， $y \sim 10^3 \gg 1$ ，故金属的电子气可以看成强简并的。由(73)可得出巡游电子对金属热容量的贡献

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right) \quad (74)$$

可见在 $k_B T \ll \mu_0$ 的区域，巡游电子对金属热容的贡献正比于温度，且比起晶格振动的热容量 $3Nk_B f_D(u)$ 要小得多，可以忽略。按照 Debye 理论，晶格振动对热容的贡献依 T^3 趋于零，故在低温区，巡游电子的贡献开始变得重要。按经典统计理论，电子参与能均分，对金属热容量的贡献应该为 Nk_B 量级，而常温时金属热容很好地服从 Dulong-Petit 定律，几乎看不到巡游电子的贡献。这是因为，温度不够高时，大部分电子被深埋在 Fermi 面之下，Pauli 不相容原理禁止了这些电子的哪怕极小的跃迁，只有 Fermi 能量附近 $\frac{K_B T}{\mu_0}$ 比例的电子能够被热激发从而参与能均分。

5.3 Pauli 顺磁性与 Landau 抗磁性

电子都有正比于其自旋角动量的磁矩，在不太强的外磁场中，磁矩倾向于顺着磁场排列，产生一个附加磁场，形成 Pauli 顺磁性。未加外磁场时，自旋为上和自旋为下的电子的态密度

$$g_+(\varepsilon) = g_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (75)$$

加上磁场后，能级发生一个劈裂

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \pm \mu_B B_0 \quad (76)$$

对零温的电子气系统，上下旋的电子具有相同的化学势 μ ，按照未加磁场时的态密度计算粒子数

$$N_{\pm} = \int_{\pm\mu_B B_0}^{\mu} g_{\pm}(\varepsilon \mp \mu_B B_0) d\varepsilon \quad (77)$$

等价写为

$$N_{\pm} = \int_0^{\mu \mp \mu_B B_0} g_{\pm}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (78)$$

化学势由

$$N \equiv N_+ + N_- = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[(\mu + \mu_B B_0)^{\frac{3}{2}} + (\mu - \mu_B B_0)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (79)$$

确定。磁场较弱时，二阶近似可以忽略，化学势与未加磁场时完全一样。

外磁场会影响自旋向上、向下的粒子数之差，这个差值给出系统的磁矩

$$M = \frac{1}{V} \mu_B (N_- - N_+) = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} B_0 \quad (80)$$

顺磁化率

$$\chi_p = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \quad (81)$$

磁场中运动的经典电子会按照其经典轨道做螺旋运动。其 Hamilton 量

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \quad (82)$$

这里 \mathbf{P} 为粒子的正则动量， \mathbf{A} 为磁场的矢势， $\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ 为粒子的机械动量。电子在磁场中的运动可以分解为沿着磁场方向的匀速平移运动以及垂直磁场平面内的匀速圆周运动，匀速圆周运动的圆频率

$$\omega_B = \frac{|e|B_0}{mc} \quad (83)$$

称为电子的回旋频率. 量子化之后, 沿磁场方向的匀速平动不变, 垂直磁场平面内的回旋运动变为一个具有圆频率 ω_B 的谐振子. 则电子的能级为

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (84)$$

下面我们求电子气的巨配分函数. 对沿磁场方向的机械动量为 p_z , 谐振子能级量子数为 n 的电子, 它占据了动量空间中高为 dp_z 、横截面积为 $\pi(p_{r,n}^2 - p_{r,n-1}^2) = 2m\hbar\omega_B$ 的小柱体, 态密度为 $\frac{mV\omega_B dp_z}{h^2}$. 故巨配分函数为

$$\ln \Xi = \sum_n \int_0^{+\infty} \frac{2mV\omega_B dp_z}{h^2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \quad (85)$$

令 $\alpha' = \alpha + \beta \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_B$, 并使 $\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m}$, 则

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_n \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha' - \beta\varepsilon}) d\varepsilon \\ &= \sum_n \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{2}} \int_0^\infty x^{-\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha' - x}) dx \\ &= \sum_n \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{2}} \int_0^\infty x^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j-1} \frac{e^{-j(\alpha' + x)}}{j} dx \\ &= \sum_n \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha'}}{j} \int_0^\infty x^{-\frac{1}{2}} e^{-jx} dx \\ &= \sum_n \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha'}}{j^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\pi} \\ &= \frac{2mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{m\pi k_B T}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j(\alpha + \frac{\beta\hbar\omega_B}{2})}}{j^{\frac{3}{2}}} \sum_n e^{-n(j\beta\hbar\omega_B)} \\ &= \frac{mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{m\pi k_B T}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha}}{j^{\frac{3}{2}}} \operatorname{csch}\left(\frac{j\beta\hbar\omega_B}{2}\right) \end{aligned}$$

即

$$\ln \Xi = \frac{mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{m\pi k_B T}{2}} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha}}{j^{\frac{3}{2}}} \operatorname{csch}\left(\frac{j\beta\hbar\omega_B}{2}\right) \quad (86)$$

利用常用结果

$$\operatorname{csch}(x) = \frac{1}{x} - \frac{x}{6} + \dots \quad (87)$$

可得

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \frac{mV\omega_B}{h^2} \sqrt{\frac{m\pi k_B T}{2}} \left[\frac{2}{\beta\hbar\omega_B} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} - \frac{\beta\hbar\omega_B}{12} \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1} e^{-j\alpha}}{j^{\frac{1}{2}}} \right] \\ &= \ln \Xi_0 \left[1 - \frac{1}{24} (\hbar\omega_B \beta)^2 \frac{\sum_j e^{-j\alpha} j^{-\frac{1}{2}}}{\sum_j e^{-j\alpha} j^{-\frac{5}{2}}} \right] \\ &= \ln \Xi_0 \left[1 - \frac{5}{32} \left(\frac{\hbar\omega_B}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

这里 Ξ_0 为不加外磁场时的巨配分函数. 磁化率

$$\chi_d = \frac{1}{V} \frac{\partial^2}{\partial B_0^2} (k_B T \ln \Xi) = -n \frac{\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \quad (88)$$

负号说明系统是抗磁的，称为 Landau 抗磁性。比较(81)和(88)可以发现

$$\chi_d = -\frac{1}{3}\chi_p \quad (89)$$

这个式子只对自由电子气成立。