

第八章 玻色统计和费米统计

第七章根据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）的近独立粒子系统的平衡性质。

经典极限条件（非简并条件）：

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

或

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

- **非简并气体**：满足经典极限条件的近独立粒子系统的平衡性质，都可以用玻尔兹曼分布处理（不论是由玻色子还是费米子构成的系统）
- **简并气体**：不满足经典极限条件的气体，需要分别用玻色分布或费米分布处理。微观粒子全同性原理带来的量子统计关联对简并气体的宏观性质将产生决定性的影响，使玻色气体和费米气体的性质迥然不同。

第一节 热力学量的统计表达式

第六章我们介绍了粒子运动的经典描述和量子描述、系统微观运动状态的描述。热力学宏观物理量是相应微观物理量的统计平均。如果知道各个微观状态出现的概率，就可以用统计方法求与热力学宏观物理量对应的微观量的统计平均值，因此，确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题。根据等概率原理，给出了最概然分布，并推出了麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

本节推导玻色系统和费米系统热力学量的统计表达式，**采用平均分布的观点**。

最概然分布：N、U 不变、两者为作为已知函数（孤立系统）。

α 、 β 由 N、U 的表达式确定

平均分布：系统粒子数 N 和能量 U 不再恒定，可以与源有粒子和能量的交换

α 、 β 是由外界参量确定的已知函数，从而确定 N、U。

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

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

下面我们推导量子统计下的热力学公式，其推导过程与经典的玻尔兹曼统计下的推导类似。

1) 玻色系统：以 α 、 β 和 y 作为已知参量

首先，引入巨配分函数 Ξ

$$\Xi \equiv \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})^{-\omega_l}$$

取对数得

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

系统的平均总粒子数：

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

内能：是系统中粒子无规则运动总能量的平均值

$$U = \sum_l \epsilon_l a_l = \sum_l \frac{\epsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

广义力 Y ：是 $\frac{\partial \epsilon_l}{\partial y}$ 的统计平均值

$$Y = \sum_l \frac{\partial \epsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1} \cdot \frac{\partial \epsilon_l}{\partial y} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

PVT系统：

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

系统熵的统计表达式：

利用上面得到的系统的内能和广义力的表达式：

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

推导如下：

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

注意上面引入的 $\ln \Xi$ 是 α 、 β 、 y 的函数，对 α 、 β 、 y 全微分展开：

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

(i) 对于闭系, $d\bar{N} = 0$, 则有

$$\beta(dU - Ydy) = d\left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right) \quad *$$

与热力学第二定律比较,

$$\begin{aligned}
dU &= \delta W + \delta Q = Ydy + \delta Q \\
\Rightarrow \delta Q &= TdS = dU - Ydy
\end{aligned}$$

*式中 β 是 $dU - Ydy$ 的积分因子

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

其中 k_B 为一个普适常数, T 为绝对温度. 非简并条件下, 量子统计要回到经典统计. 于是, 以理想气体为例得知 k_B 就是玻耳兹曼常数.

系统的熵:

$$\begin{aligned}
dS &= k_B d\left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right) = \frac{1}{T}(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}) \\
S &= k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right)
\end{aligned}$$

其中, 选取了积分常数为零

(ii) 对于开放系, 粒子数目可以变化

与开系的热力学基本方程比较,

$$dU = dQ + Ydy + \mu dN = TdS + Ydy + \mu dN$$

$$dQ = TdS = dU - Ydy - \mu dN$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}(dU - Ydy - \mu dN)$$

与 $dS = \frac{1}{T}\left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}dN\right)$

比较可得：

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$$

给出了拉氏乘子 α 的物理意义，它是与一个粒子的化学势相关

将：

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

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1}$$

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

代入下式：

$$S = d(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \quad **$$

**式与第六章中玻色分布做比较：

$$\ln \Omega = \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln (\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]$$

$$\Rightarrow S = k_B \ln \Omega$$

玻耳兹曼关系，给出熵 S 与微观状态数 Ω 的关系。

2) 费米系统：

巨配分函数：

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

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

与前面得到的玻色系统热力学量的统计表达式完全一致，因此：

- 如果知道粒子的能级和能级的简并度
- 并将式 $\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$ 的求和计算出来
- 就可以求得巨配分函数的对数作为 α 、 β 、 y 的函数
- 再由

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \\ S = k_B (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \end{array} \right.$$

可求得理想玻色(费米)系统的基本热力学函数, 从而确定系统全部平衡性质.

$\ln \Xi$ 是以 α 、 β 、 y (对简单系统即 T 、 V 、 μ) 为自然变量的特性函数.

巨热力势: 以 T 、 V 、 μ 为自然变量的特性函数

$$J = U - TS - \bar{N}\mu$$

与

$$S = k_B (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$$

比较, 可得,

巨热力势 J 与巨配分函数的关系:

$$J = -k_B T \ln \Xi$$

说明: 在许多实际问题中, 给定的宏观参量是 N 、 T 、 V , 需要将热力学函数表达为 N 、 T 、 V 的函数. 在求得 $\ln \Xi$ 作为 α 、 T 、 V 的函数后, 令 $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = N$, 可以得到 $N = \bar{N}(\alpha, T, V)$, 即得到 α 与 $n = \frac{N}{V}$ 、 T 的隐函数关系. 在 α 或 n 、 T 的不同数值范围, 需要作不同的近似才能得到各热力学函数作为 N 、 T 、 V 的函数的近似表达式.

第二节 弱简并理想玻色气体和费米气体

满足非简并条件 $e^\alpha \gg 1$ 或 $n\lambda^3 \ll 1$ 的系统可以用玻耳兹曼分布处理.

本节讨论弱简并, 即 $e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略的情形, 从中初步显示玻色气体和费米气体的差异.

自由粒子的动能: 仅考虑无内部结构, 只有平动自由度的简单情况

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

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

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

其中 g 是由于粒子可能具有自旋等而引入的简并度

系统的巨配分函数的对数的表达式：（ \mp 分别代表玻色、费米系统）

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

积分代替求和：只要温度不太低，平动自由度可作准连续处理

$$\ln \Xi = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \ln (1 \mp e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

引入变量：

$$x = \beta \varepsilon$$

$$\ln \Xi = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \ln (1 \mp e^{-\alpha - x}) x^{1/2} dx$$

经典极限近似下： $e^{-\alpha} \leq 1$ ， $e^{-\alpha - x}$ 是小量

(1) 对玻色系统：

$$\ln (1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \dots$$

$$\ln (1 - e^{-\alpha - x}) = - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j(\alpha + x)}}{j}$$

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -g \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) x^{1/2} dx \\ &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j(\alpha + x)}}{j} x^{1/2} dx \end{aligned}$$

将此展开式带入巨配分函数的表达式并逐项积分得到：

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

由系统总分子数：

$$\bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$$

系统内能：

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} k_B T g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}$$

系统压强及状态方程：

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

$$\Rightarrow P = k_B T g \frac{1}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}$$

$$\Rightarrow P = \frac{2U}{3V}$$

系统的熵:

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

讨论:

引入变量:

$$y \equiv \frac{N h^3}{g V} (2\pi m k_B T)^{-3/2} = n \lambda_T^3$$

- $n = N/V$ 为玻色气体数密度
- $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ 为粒子热波长, 即粒子能量为 $k_B T$ 时的德布罗意波长
- 当 $y = n \lambda_T^3 \ll 1$ 时, 玻色子系统是弱简并的

根据粒子数 N 的表达式:

$$\begin{aligned} N &= g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} \\ &= \frac{N}{y} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} \end{aligned}$$

y 的表达式为:

$$y = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$$

理想气体化学势能是负值, 即: $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$ 是非负值

因此, 上式右边 $\alpha = 0$ 时有极大值, 对于任何正的 α 都有:

$$y \leq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}}$$

当弱简并条件 $y = n \lambda_T^3 \ll 1$ 成立时 (或者 α 很大时), 可以反解出 $e^{-\alpha}$:

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

【推导过程如下:

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

$$x(y) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n y^n = a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots$$

代入下式:

$$\begin{aligned} y &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{m^2} = x + \frac{1}{2^2} x^2 + \frac{1}{3^2} x^3 + \dots \\ &= (a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots) + \frac{1}{2^2} (a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots)^2 + \dots \\ &= a_1 y + \left(\frac{a_2}{2} + a_2\right) y^2 + \dots \end{aligned}$$

两边比较幂级数的系数, 可以得到 $x(y)$ 的各项展开系数

y 的一次幂系数: $a_1 = 1$

$$y^2 \text{ 的幂系数: } \frac{a_2}{2} + a_2 = 0 \Rightarrow a_2 = -2^{-\frac{3}{2}}$$

$$\vdots$$

进而求的 $e^{-\alpha}$ 】

于是, 得到弱简并时的理想玻色气体的状态方程:

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

对于费米系统:

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \\ \ln(1+e^{-\alpha-x}) &= \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} \\ \ln \Xi &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \ln(1+e^{-\alpha-x}) x^{1/2} dx \\ &= -g \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} x^{1/2} dx \end{aligned}$$

将此展开式带入巨配分函数的表达式并逐项积分得到:

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

由系统总分子数:

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$$

系统内能:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} k_B T g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} \quad **$$

系统压强及状态方程:

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

$$\Rightarrow PV = k_B T g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} = \frac{2U}{3V}$$

根据粒子数 N 的表达式:

$$\bar{N} = g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$$

y 的表达式为:

$$y = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$$

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

于是, 得到弱简并时的理想费米气体的状态方程:

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

由于 $e^{-\alpha}$ 小, 考虑上面内能表达式 (**式) 中级数求和的前两项, 并用 $e^{-\alpha}$ 的零级近似 (即玻尔兹曼分布的结果)

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

或

$$U = \frac{3}{2} NkT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n \lambda^3 \right)$$

- 第一项是根据玻耳兹曼分布得到的内能
- 第二项是由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能. 在弱简并情形下附加内能的数值是小的.
- 费米气体的附加内能为正. 量子统计关联使费米粒子间出现等效的排斥作用; 玻色气体的附加内能为负. 量子统计关联使玻色粒子间出现等效的吸引作用.

- 与经典理想气体的状态方程相比，理想玻色气体和费米气体的状态方程有着系统的偏差。由于理想玻色/费米气体粒子之间没有相互作用，因此这种偏差不是由于力学的相互作用引起的。**玻色气体的压强**也比具有同样温度和密度的经典理想气体的压强要小，仿佛玻色子之间有相互的吸引似的。**理想费米气体的压强**比具有同样温度和密度的经典气体的压强要大，费米气体分子间有一个由于泡利不相容原理带来的等效的排斥作用。由于这种效应的起因完全是由于采取了不同的统计法，因此，我们称之为统计关联。所以，统计关联使得理想玻色/费米气体表现出一种等效的相互吸引/排斥。当然，如果理想玻色/费米气体的密度非常小，其状态方程也回到经典理想气体的形式。

第三节 玻色-爱因斯坦凝聚

本节讨论理想玻色气体强简并的情况，在 $n\lambda^3 \geq 2.612$ 的临界值时将出现的玻色-爱因斯坦凝聚现象。（Einstein, 1925 年理论首先预言的）

热力学系统： N 个全同、近独立的玻色子组成的系统，温度 T 、体积 V 。简单起见，假设粒子的自旋为零。

根据玻色分布： 在能级 ε_l 的粒子数为

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

处在任一能级的粒子数都不能取负值，因此，对所有能级 ε_l

$$e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} > 1$$

以 ε_0 表粒子的最低能级，要求 $\varepsilon_0 > \mu$ ，即理想玻色气体化学势必须低于粒子最低能级的能量。如果取最低能级为能量的零点即 $\varepsilon_0 = 0$ ，则有 **$\mu < 0$**

化学势： 由下式确定

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

n 为粒子数密度， ε_l 和 ω_l 都与温度无关

n 给定的情况下，温度愈低， μ 值越高（ $|\mu|$ 愈小）。

温度不太低时，积分代替求和：

$$\Rightarrow \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} d\varepsilon = n \quad \text{利用：} N = \int D(\varepsilon) n d\varepsilon$$

化学势随温度的降低而升高，当 $T \rightarrow T_c$ 时， $\mu \rightarrow -0$

即：
$$e^{-\frac{\mu}{kT_c}} \rightarrow 1$$

临界温度 T_c 由下式定出：

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

令 $x \equiv \varepsilon/kT_c$

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

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$

给定粒子数密度 n ，推出临界温度：

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

温度低于 T_c 会出现什么现象？

- T_c 以上， μ 为负有限值时，能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数与总粒子数相比是一个小量

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

求和可变积分，但 T_c 以下， $\mu \rightarrow -0$ 时，处在能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数不能忽略

因此，求和变为：

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

\Downarrow

\Downarrow

温度为 T 时处在能级 $\varepsilon = 0$
粒子数密度

处在激发态 $\varepsilon > 0$ 的粒子数密度 $n_{\varepsilon>0}$

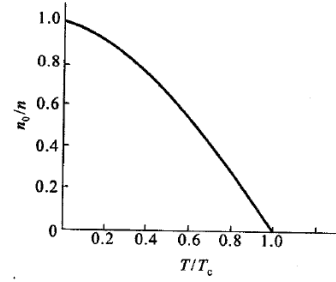
$$\Rightarrow n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} d\varepsilon = n$$

(T_c 以下，取极限 $\mu = 0$)

计算第二项 $n_{\varepsilon>0}$ ：令 $x \equiv \varepsilon/kT$ ，代入上式

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

$$\begin{aligned}
&= \frac{2\pi}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx \\
&= n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}
\end{aligned}$$



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

T_c 以下 n_0 与 n 量级相同

在绝对零度下，粒子将尽可能占据能级最低的状态。对于玻色粒子，一个量子态所能容纳的粒子数目不受限制，因此绝对零度下玻色粒子将全部处在 $\varepsilon = 0$ 的最低能级。在 $T < T_c$ 时就有宏观数量的粒子在能级 $\varepsilon = 0$ 凝聚。称为玻色-爱因斯坦凝聚，简称玻色凝聚。 T_c 称为凝聚温度。凝聚在 ε_0 的粒子集合称为玻色凝聚体，其能量、动量都为零，熵为零。动量为零，对压强就没有贡献。

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

$$\begin{aligned}
U &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \\
&= \frac{2\pi V}{h^3} (2mKT)^{3/2} kT \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx
\end{aligned}$$

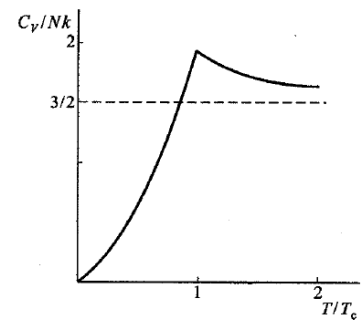
其中，上式中 $x \equiv \varepsilon/kT$

求积分得到，

内能： $U = 0.770NkT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$

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

$$\begin{cases} T < T_c \text{ 时: } C_V \sim T^{3/2} \\ T = T_c: C_V = 1.925Nk \\ T > T_c \text{ 时: } C_V \sim \frac{3}{2}Nk \end{cases}$$



按照 Ehrenfest 的定义，这是一个三级相变！！

虽然在理论上爱因斯坦早就提出了这样的相变的可能性，但在实验上要验证它非常困难。首先要非常低的温度。人们曾在液氦的超流相变处发现了类似的行为。但后来发现，液氦的超流相变并不是玻色爱因斯坦凝聚，超流性是由于氦原子间

的相互作用引起的,而且是个二级相变。所以实验的困难在于试图寻找一个系统,它的相变的起因完全是由于统计关联而不是力学上的相互作用引起的。这件事情一直到近些年才得到解决,利用激光冷却原子和磁约束技术,人们真正在实验上发现了玻色-爱因斯坦凝聚现象,与此同时,也产生了许多新的诺贝尔奖获得者。

如何实现玻色凝聚?

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

改写为:

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

- 理想玻色气体出现凝聚现象的临界条件:

$$n\lambda^3 \geq 2.612$$

- 原子的热波长大于原子的平均间距,量子统计关联起决定作用
- 通过降低温度和增加气体粒子数密度实现玻色凝聚

降温: 激光冷却、磁光陷阱和蒸发冷却技术

1995 年实现了碱金属 ^{87}Rb 、 ^{23}Na 和 ^7Li 蒸气的玻色凝聚

↓	↓	↓
170nK	$2\mu\text{K}$	400nK
↙	↓	↘
$n = 2.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
10^3 个原子	5×10^5 个原子	10^3 个原子

三种原子蒸气中,原子间的相互作用虽然较弱,但还是存在相互作用。

^{87}Rb 和 ^{23}Na 间是斥力, ^7Li 原子间存在吸力。

其凝聚特性与理想气体存在不同的差异. ★

第四节 光子气体

前面讨论了弱简并理想玻色气体的特性和 $n\lambda^3 \geq 2.612$ 时理想玻色气体出现的凝聚现象,所讨论的系统具有确定的粒子数 N . 本节从粒子的观点根据玻色分布讨

论平衡辐射问题. 在平衡辐射中光子数是不守恒的. 这是玻色统计的又一个重要应用.

在第二章, 热力学中证明了**平衡辐射**的内能密度和内能密度的频率分布只与温度有关, 并且内能密度与绝对温度的四次方成正比, 即 $u = aT^4$ 。本节我们根据粒子的观点再次探讨平衡辐射这一问题。

热力学系统: 空窖内的辐射场看作光子气体. 空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加. 具有一定的波矢 \mathbf{k} 和圆频率 ω 的单色平面波与具有一定的动量 \mathbf{p} 和能量 ε 的光子相应.

动量 \mathbf{p} 与波矢 \mathbf{k} , 能量 ε 与圆频率 ω 之间遵从德布罗意关系:

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= \hbar \mathbf{k} \\ \varepsilon &= \hbar \omega\end{aligned}$$

利用 $\omega = ck$, 得

$$\varepsilon = cp \quad c \text{ 为光速, 即电磁波在真空中传播的速度}$$

光子遵从玻色分布

由于窖壁不断发射和吸收光子, 光子数不守恒. 约束条件只为能量 E 是常数, 因而只应引进一个拉氏乘子 β . 这样光子气体的统计分布为

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

写出能级和粒子分布:

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

$\alpha = 0$ 意味着平衡状态下光子气体的化学势为零

简并度: 在体积为 V 内, 在 p 到 $p + dp$ 的动量范围内, 光子的量子态数为

$$\frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \times 2$$

光子的自旋 $\pm\hbar$ 有两个可能值(相当于左、右圆偏振)

$$\varepsilon = cp = \hbar \omega \Rightarrow p = \frac{\hbar \omega}{c}$$

在体积为 V 的空窖内, 在 ω 到 $\omega + d\omega$ 的圆频率范围内, 光子的量子态数为:

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

在体积为 V 的空窖内, 在 ω 到 $\omega + d\omega$ 的圆频率范围内的平均光子数为

$$a_l \cdot \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \cdot \frac{V}{\pi^2 c^3}$$

辐射场的内能:

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

普朗克黑体辐射公式

上式是普朗克在 1900 年得到的, 与实验符合得很好。普朗克公式第一次引入了能量量子化的概念, 是量子物理的起点.

讨论:

(1) 在 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ 的高温、低频极限情况

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

$$\Rightarrow U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

瑞利-金斯公式

高温低频情况下, 辐射场的能量随频率的分布正比于 $k_B T$, 而且比例系数正是在这个频率范围内的振动模式个数。也就是说, 这实际上是能均分定理的结果。它是 Rayleigh 和 Jeans 首先提出的, 被称为 Rayleigh-Jeans 公式。这个公式在低频区也被实验所证实。

(2) 在 $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ 的高频、低温极限情况:

$$e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$$

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

与维因(Wien)在 1896 年所得公式符合

$U(\omega, T)$ 随 ω 的增加而 e 指数地趋近于零. 即在温度为 T 的平衡辐射中, $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ 的高频光子是几乎不存在的. 我们可以这样理解: 在高频区域, 高频光子的能量远远大于热激发的能量 $k_B T$, 温度为 T 时窑壁发射 $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ 的高频光子概率是极小的。所以, 这类高能光子对于辐射场的能量是没有贡献的, 这正象气体分子的高振动能级被冻结, 对热容量没有贡献一样。

下面从波动观点来理解普朗克公式的物理图象

模型体系：空腔内的辐射场可分解为无穷多个单色平面波的叠加，具有一定波矢和偏振的单色平面波可看作辐射场的一个振动自由度，因此辐射场是有无穷多个振动自由度的热力学系统.

振动自由度的能量可能值：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

几点说明：

- 具有一定圆频率、波矢和偏振的平面波 \Leftrightarrow 具有一定能量、动量和自旋投影的光子状态相应；
- 辐射场处在量子数为 n 的状态 \Leftrightarrow 存在 n 个光子.
- 满足波色分布；
- 平衡态下（温度为 T ）的 n 的平均值： $\bar{n} = 1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$.

波动和粒子图象统一 $\left\{ \begin{array}{l} \text{平均光子数（粒子观点）} \\ \bar{n} \text{ 是量子数 } n \text{ 的平均值（波动观点）} \end{array} \right.$

- 对于满足 $\hbar\omega/kT \ll 1$ 的低频自由度， $\hbar\omega \ll kT$ ， $\hbar\omega/kT$ 可看作准连续的变量，因而适用“经典统计关于一个振动自由度具有平均能量 kT ”
- 当 $\hbar\omega/kT \gg 1$ 时，高频自由度被冻结在 $n = 0$ 的基态，经典统计不适用.

平衡辐射的内能：

$$U = \int U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega$$

令 $x \equiv \hbar\omega/kT$

$$\Rightarrow U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4$$

查积分表

即 $U \sim T^4$ ，平衡辐射的内能密度 $\propto T^4$

与热力学结果一致（斯特藩-玻耳兹曼定律），热力学中系数由实验确定，而统计物理可直接给出系数.

根据普朗克公式

$$U = \int U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega$$

$U(\omega, T)$ 随 ω 的分布有极大值, 以 ω_m 表示.

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0 \Rightarrow 3 - 3e^{-x} = x$$

$$\Rightarrow x = \frac{\hbar \omega_m}{kT} \approx 2.822$$

即: 使辐射场能量取极大的 $\frac{\hbar \omega_m}{kT}$ 值是确定的, 推出

$$\omega_m \propto T \quad \text{维恩位移定律}$$

维恩于 1893 年首先由理论导出的.

下面用热力学量的统计表达式推求光子气体的热力学函数

巨配分函数:

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

令 $x \equiv \frac{\hbar \omega}{kT}$, 则

$$\ln \Xi = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx$$

分布积分法:

$$\int_0^\infty x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx = \left[\frac{x^3}{3} \ln (1 - e^{-x}) \right]_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$\Rightarrow \ln \Xi = \frac{V}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

查积分附录

光子气体的内能:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4$$

光子气体的压强:

$$P = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

比较两式:

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

与热力学对比, 之前是作为实验结果引入的

光子气体的熵:

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

- 与第二章: $S = \frac{4}{3} a T^3 V$ 结果一致.
- 光子的熵随 $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$, 符合热力学第三定律.

第五节 金属中的自由电子气

前面讨论了玻色气体, 现在讨论费米气体的特性.

非简并条件: $e^\alpha \gg 1$ 或 $n\lambda^3 \ll 1$ 时, 费米、玻色组成的气体遵从玻耳兹曼分布.

弱简并的情形: 费米、玻色组成的气体显示了差异.

强简并情形下: 即 $e^\alpha \ll 1$ 或 $n\lambda^3 \gg 1$ 时费米气体的特性如何?

模型体系: 原子结合形成金属 \rightarrow 形成公有电子 \rightarrow 近似为自由电子

— 按经典统计的能量均分定理: 一个自由电子对金属热容贡献 $\frac{3}{2}k$

但是实验发现: 除极低温下, 自由电子的贡献可忽略.

— 1928 年索末菲根据费米分布成功解决了这一问题

先估算一下金属中的自由电子满足的条件: 形成强简并的费米气体.

以铜为例:

$\rho_{Cu} = 8.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 相对质量 63, 一个铜原子贡献一个自由电子.

$$\Rightarrow n = \frac{8.9}{63} \times N_A = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}. \quad m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

$$\Rightarrow n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} = \frac{3.54 \times 10^7}{T^{3/2}}$$

$T = 300 \text{ K}$ 时,

$$n\lambda^3 = 3400 \gg 1$$

强简并!!

温度为 T ，处在能量 ε 的一个量子态上的平均电子数为：

根据费米分布：
$$a_l = \omega_l \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} + 1} \Rightarrow f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

在体积 V 内，能量在 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内，电子的量子态数为：

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

考虑了电子自旋在其动量方向的投影有两个可能值

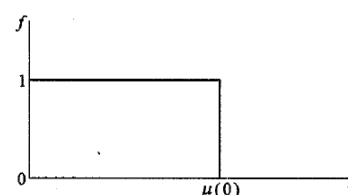
在 V 内， $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的平均电子数：

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

N 、 T 、 V 确定的情况下，化学势 μ 由下约束条件确定：

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

即： μ 是温度 T 和电子密度 N/V 的函数



讨论：

(1) $T = 0$ K 时电子的分布：

由：
$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$
 $\mu(0)$ 为 0 K 时电子气的化学势

$$\Rightarrow \begin{cases} f = 1, & \varepsilon < \mu(0) \\ f = 0, & \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

- $\mu(0)$ 以下，每个量子态上平均电子数为 1，
- $\mu(0)$ 以上，每个量子态上平均电子数为零！

根据泡利不相容原理：0 K 时电子从 $\varepsilon = 0$ 状态起，依次填充至 $\mu(0)$ 为止，因此

— $\mu(0)$ 是 0 K 时电子的最大能量：

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

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

- 费米动量

$$\text{令 } \mu(0) = \frac{p_F^2}{2m}, \text{ 则}$$

$$\text{- 费米动量: } p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad 0 \text{ K 时电子的最大动量}$$

$$\text{- 费米速率: } v_F = \frac{p_F}{m}$$

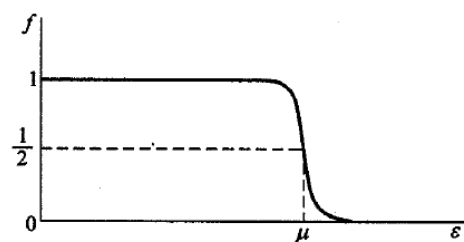
$$\text{- 费米温度: } kT_F = \mu(0)$$

以铜为例:

$$\mu(0) = 1.12 \times 10^{-18} \text{ J 或 } 7.0 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow T_F = 8.2 \times 10^4 \text{ K} \gg 300 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \text{即 } \mu(0) \text{ 值是很大的}$$



- 0 K 时电子气体的内能:

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

$$\text{即 } 0 \text{ K 时电子的平均能量为 } \frac{3}{5} \mu(0).$$

— 0 K 时的压强:

$$P(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \mu(0) \quad \text{电子气简并压}$$

以铜为例: 电子气体的压强: $p(0) = 3.8 \times 10^{10} \text{ Pa} \gg$ 标准大气压, 这是泡利不相容原理和电子气体具有高密度的结果, 称为简并压. 在金属中简并压被电子与离子的静电吸力所补偿.

- 对比理想玻色、费米气体 0 K 时的特性:

▪ 不同点:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{玻色: 粒子全部处于能量、动量为零的状态, 压强为零} \\ \text{费米: } 0 \text{ K 下具有很高的平均能量、动量, 及简并压} \end{array} \right.$$

▪ 相同点: 由于零温下微观状态完全确定, 由 $S = k \ln \Omega$, 推出:

两种气体熵在 $T = 0$ 时 $\rightarrow 0$, 符合热力学第三定律.

讨论 (2) $T > 0$ 时金属中自由电子的分布:

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

f 按照 $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}$ 指数规律随 ε 变化, 实际上只在 μ 附近量级为 kT 的范围内, 电子的分布与 $T = 0$ 时的分布有差异. 也就是只有在 μ 附近 kT 的范围内的粒子才能被激发, 对电子热容有贡献.

— 计算电子热容:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad \text{确定化学势}$$

电子气体的内能 U :

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

计算积分形式:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon \\ \eta(\varepsilon) &= \begin{cases} C\varepsilon^{1/2} & \rightarrow N \text{ 中的积分} \\ C\varepsilon^{3/2} & \rightarrow U \text{ 中的积分} \end{cases} \\ \text{其中 } C &\equiv \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \end{aligned}$$

令 $\varepsilon - \mu = kTx$

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

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

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

- 由于 $\mu/kT \gg 1$, 第二项积分上限取为 ∞
- 由于 e^x 因子对积分的贡献主要来自 x 小的范围, 因此可以将被积函数的分子展开为 x 的幂级数, 只取 x 的一次项:

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + 2(kT)^2 \eta'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx + \dots \\
&= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots
\end{aligned}$$

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]; \quad \text{参考附录 C}$$

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

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

$T \rightarrow 0$ 时, 代入 C 得:

$$\mu = \mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

(*)式第二项很小, 可以用 $kT/\mu(0)$ 代替 kT/μ

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

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

自由电子气热容:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} = \gamma_0 T \quad \text{与温度成正比.}$$

计及电子和离子振动的热容, 低温下金属的定容热容为:

$$C_V = \gamma T + AT^3 \quad \text{与实验结果相符}$$

- 第七章中，应用经典统计的能量均分定理得到内能的频率分布在低频范围与实验符合；在高频(紫外)范围与实验不符；
- 根据能量均分定理有限温度下平衡辐射的内能和热容是发散的, 与实际不符.