

上一课知识回顾

玻尔兹曼统计的应用：

- 1、麦克斯韦速度分布律
- 2、能量均分定理及其应用
- 3、理想气体的内能和热容量（双原子分子）
- 4、固体热容量的Einstein（理论）模型
- 5、顺磁性固体
- 6、负温度状态（核自旋系统）

经典统计的应用及其局限性：几个不能回答的问题。改用量子统计（半经典统计）后可以回答。

量子统计、半经典统计、经典统计的联系和区别

量子统计

全同性，统计特性

非轨道运动，量子数描述运动状态

能量分立（能级、简并度）

玻尔兹曼、玻色、费米分布

满足准经典条件时：能量可以看作准连续。此时，能级的简并度可以用态密度代替，而且对能级的求和变为积分。

半经典统计：

（经典极限条件下的量子统计）

粒子具有全同性

玻色、费米的统计特性被忽略

能量分立（能级、简并度）

玻尔兹曼分布

满足准经典条件时：能量可以看作准连续。能级的简并度用态密度代替，对能级求和变为积分。

经典统计（经典粒子）：粒子可以区分，遵循牛顿力学，遵循玻尔兹曼分布。借用准经典近似条件下的态密度的求法后，同定域系统的玻尔兹曼分布很类似（ h , h_0 ）。

Quiz

1、在相同的条件下，定域和非定域系统的微观状态数目是：

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l \alpha_l!} \cdot \prod_l \omega_l^{\alpha_l} \qquad \Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + \alpha_l - 1)!}{\alpha_l! (\omega_l - 1)!}$$

当满足经典极限条件时， $\Omega_{MB} = N! \cdot \Omega_{BE}$ ，根据玻尔兹曼公式定域系统的熵应该比非定域系统的熵大（ $k \ln N!$ ）才对。但是，实际上晶体的熵总是比起蒸汽的熵小，道理何在？

2、理想气体是非定域系统，理想晶体是定域系统，根据玻尔兹曼统计，其熵的计算公式为：

由于 $e \ll N$ ，则 $S_{\text{气}} < S_{\text{固}}$ ，这对不对？

$$S = Nk \cdot \left(\ln \frac{eZ}{N} - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

本课内容

玻色、费米统计及其应用：

1、玻色、费米统计的公式推导

2、举几个例子讲述它们的应用：

弱简并的玻色和费米气体

Bose-Einstein凝聚

固体的热容量：声子气体

光子气体：黑体辐射

金属中的自由电子气

简并理想费米气体举例：热电子发射

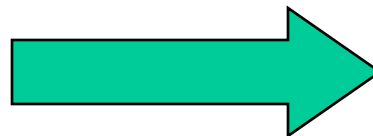
玻色、费米统计的公式推导

上一章我们讨论的是当非简并条件被满足时的统计规律（半经典近似）。如果这个条件不能满足，我们就必须用严格的量子分布，这时气体被称为**简并气体或量子气体**。

非简并的条件可以改为另外的样子，使它更有物理意义：

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

在温度为 T 时，粒子的热运动能量 $\sim kT$ ，如果质量为 m 的粒子的动能是 πkT ，那么它的*de Broglie*波长为：



$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

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

它的意思是，在以粒子的热运动（动能为 πkT ）的*de Broglie*波长为边的立方体内的平均粒子数 $\ll 1$ ，这是“非简并条件”的另一种意义。

而如果 $e^{-\alpha} \sim 1$ 甚至 $\gg 1$ ，则量子效应就必须考虑了。这就是量子气体的条件。

玻色、费米统计的公式推导

玻色和费米统计的推导过程和玻尔兹曼统计的推导过程很类似。首先，我们引入巨配分函数 Ξ ： (α, β, y) 的函数。

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

—：玻色分布
+：费米分布

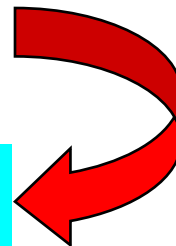
系统的平均粒子数目为

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = - \sum_l \left(\frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} \right)$$



玻色、费米统计的公式推导

内能是系统中的粒子无规运动的总能量的统计平均值，有：

$$U = \sum_l \alpha_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1}$$

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = - \sum_l \left(\frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} \right)$$

外界对系统的广义力Y为

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

玻色、费米统计的热力学公式推导

这样，利用巨配分函数 Ξ 的对数，得到了下述公式：

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

$$U = \sum_l \alpha_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

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

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

$\ln \Xi$ 是 (α, β, y) 的函数，所以有：

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

玻色、费米统计的公式推导

利用这些公式，然后利用 $\ln \Xi$ 是 (α, β, y) 的函数，得到：

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

对于一个孤立的系统，粒子数目的变化为零，有：

$$d\bar{N} = 0 \Rightarrow \beta(dU - Ydy) = \beta dQ = d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)$$

与热力学第二定律相比较，我们知道：

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


$$dS = k \cdot d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \Rightarrow S = k \cdot \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + S'$$

根据 $\ln \Xi$ 的定义，以及最可几分布给出的参数间的关系，可以得到玻尔兹曼关系式： $S = k \cdot \ln \Omega$ 。其中我们已经取积分常数为零。

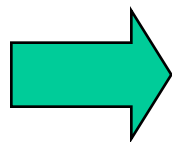
玻色、费米统计的公式推导

对于一个开放的系统，粒子数目的变化不为零，有：

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

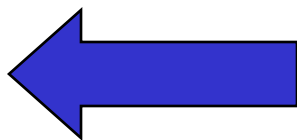

$$\beta\left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}\right) = d\left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right)$$

在热力学中，我们知道：




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

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



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


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



$$S = k \cdot \ln \Omega$$

玻色、费米统计的公式推导

对于遵从玻色、费米分布的系统，只要求出了系统的巨配分函数的对数 $\ln \Xi$ ，就可以求出系统的平均粒子数、内能、物态方程、熵等，从而确定系统的所有的平衡性质。 $\ln \Xi$ 是以 α, β, y （对应简单系统，即： T, V, μ ）为自然变量的特征函数。热力学中知道，这种系统的特征函数是巨热力势 $J = U - TS - \mu N$ 。这样，我们得到巨热力势用 $\ln \Xi$ 表示的形式： $J = -kT \cdot \ln \Xi$

所以：知道粒子的能级和简并度，就可以求出所有的热力学函数，确定系统的平衡性质：

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

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

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

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

$$S = k \cdot \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ = k \cdot \left(\ln \Xi + \alpha \tilde{N} + \beta U \right) = \frac{U}{T} - \frac{\mu \tilde{N}}{T} - \frac{J}{T}$$

玻色、费米统计的应用四：光子气体—黑体辐射

在热力学中知道，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，而且内能密度与绝对温度的四次方成正比。

可以将空窖内的辐射场看作是光子气体。具有以下关系式：

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}; \quad \varepsilon = cp$$

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

光子是玻色子，平衡时服从玻色分布。由于空窖不断发射和吸收光子，光子气体中光子的数目时不守恒的。在导出玻色分布时，只能引入一个乘子 β 。所以： $\alpha=0$ 。
即：平衡状态下光子气体的化学势为零。

光子的自旋量子数为1，自旋在动量方向上的投影有 $\pm \hbar$ 两个可能值。所以在体积为V的空窖内，在动量从p到p+dp范围内，光子的量子态数目为：

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

其中利用了光子的动量与圆频率间的关系： $p = \hbar \omega / c$

玻色、费米统计的应用四：光子气体—黑体辐射

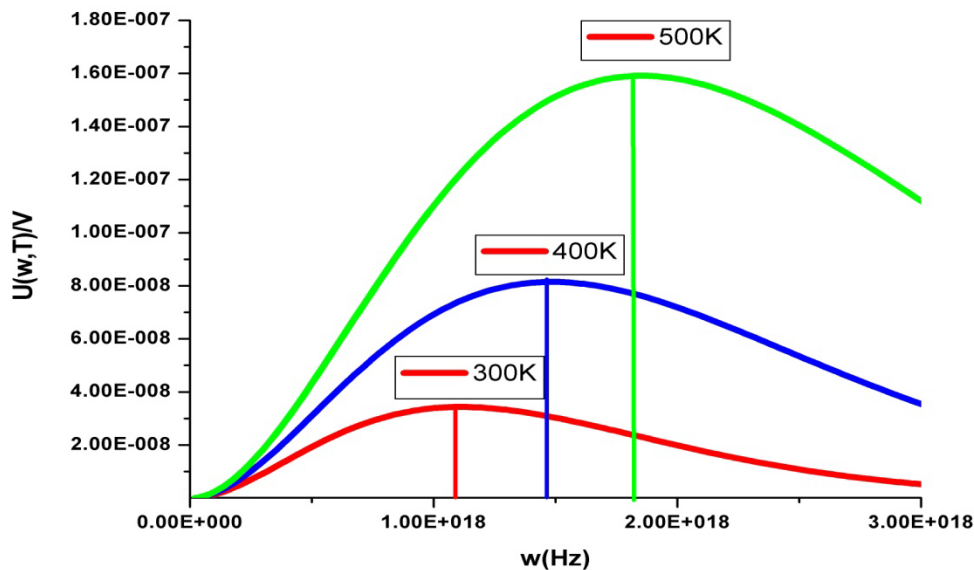
平均光子数目为：

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

辐射场内能为：

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

左式给出了辐射场内能按频率和温度的分布：普朗克公式。



维恩位移定律：

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

玻色、费米统计的应用四：光子气体—黑体辐射

现在讨论在低频和高频极限时的结果。低频时： $\hbar\omega \ll kT$

辐射场内能为：
瑞利—金斯公
式。

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

高频范围内 $\hbar\omega \gg kT$:

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

与1896年维恩获得的公式相同。

这说明，在温度为T的平衡辐射中，高频光子几乎是不存在的。或者说，温度为T的空窖发射能量远远大于kT的光子的可能性是极小的。

玻色、费米统计的应用四：光子气体—黑体辐射

空窖辐射的内能为：

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

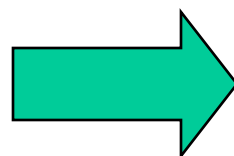
空窖内的内能密度为：

即：与温度的四次方成正比。这就是热力学中的**斯特藩—玻尔兹曼定律**。

$$u = \frac{U(T)}{V} = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} \cdot T^4$$

另外，根据普朗克公式，内能密度随着频率的分布有一个极大值 ω_m 。可以从下式得到**维恩位移定律**（ ω_m 与温度成正比）。

$$\frac{dU(\omega, T)}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) = 0$$



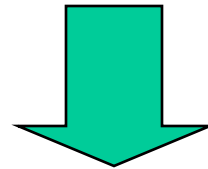
$$\omega_m \approx 2.822 \cdot \frac{kT}{\hbar}$$

费米统计的应用：金属中的自由电子气

原子结合成金属后，价电子脱离原子可在整个金属中自由运动。失去价电子后的原子变成离子。由于离子空间排列的周期性，离子在金属中产生一个周期势场。电子在周期势场中运动。为了简单，采用自由电子模型，把价电子看作是在恒定的势阱中的自由电子，形成自由电子气。根据费米分布，在温度为 T 时，处在一个能量为 ε 的量子态上的平均电子数目为：

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$

考虑到电子的自旋，在体积 V 内，能量从 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的电子的量子态数目为：



我们使用了能量准连续近似。

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

费米统计的应用：金属中的自由电子气

在体积 V 内，能量从 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的平均电子数目为

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

在给定电子数目 N ，温度 T 和体积 V 时，化学势由下式计算：

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

所以化学势 μ 是温度 T 和电子密度 $n=N/V$ 的函数。

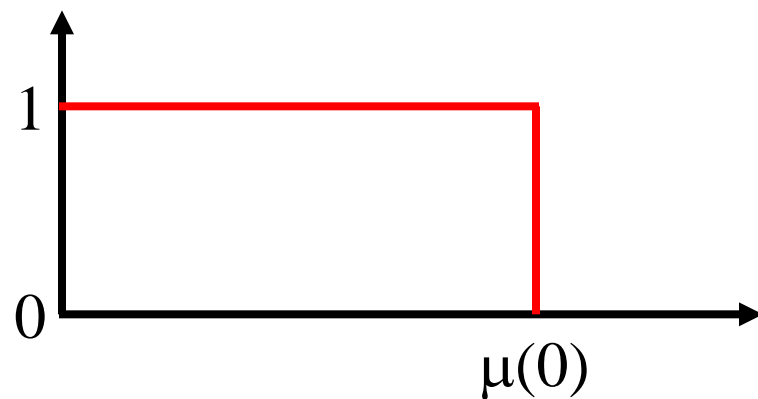
费米统计的应用：金属中的自由电子气

现在讨论温度 $T = 0$ K 时的情况。

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



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



在 $T = 0$ K 时，能量小于化学势 μ 的能级都被占据了；能量高于化学势的能级都空着。

根据泡里不相容原理，化学势 μ 是 0 K 时电子的最大能量。

费米统计的应用：金属中的自由电子气

所以， $T=0$ K时的化学势 $\mu(0)$ 可以由下式得到：

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



$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \Big|_0^{\mu(0)} = \mu(0)^{3/2} \cdot \frac{(2m)^{3/2} V}{(3\pi^2 \hbar^3)} = N$$



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

费米统计的应用：金属中的自由电子气

0 K时电子的最大动能，即费米能级：

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



0 K时电子的最大动量，称为费米动量：

$$p(0) = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

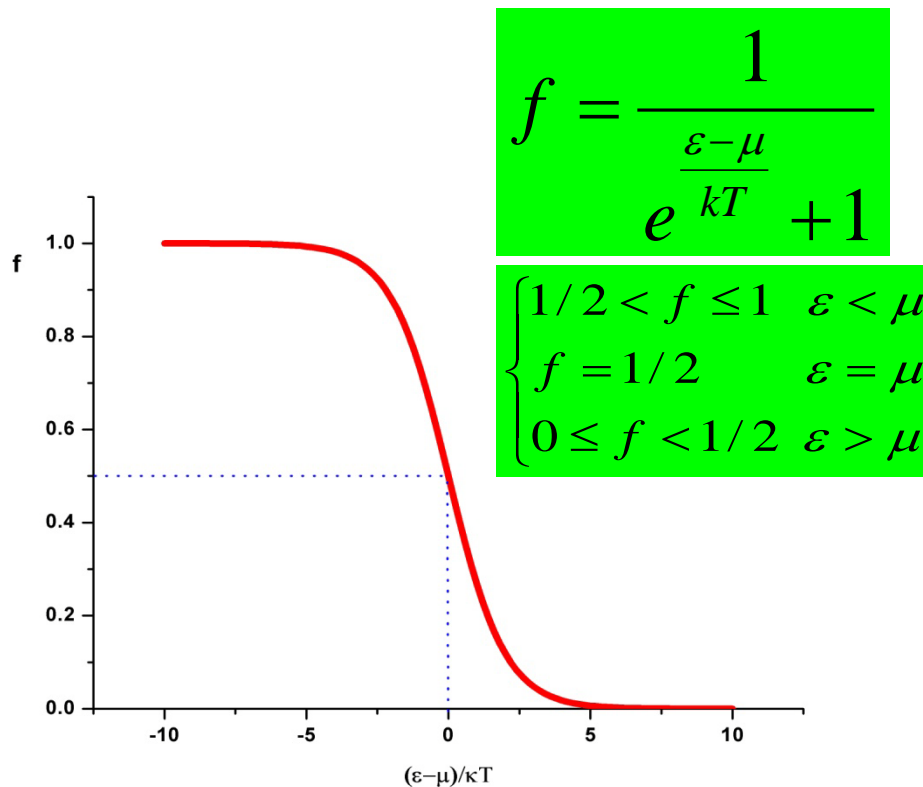
0 K时电子的平均能量为： $3\mu(0)/5$ 。

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

费米统计的应用：金属中的自由电子气

现在对0K时的化学势 $\mu(0)$ 作一个估计。以Cu为例， $N/V = 8.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ， $\mu(0) = 1.1 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。定义费米温度： $kT_F = \mu(0)$ 得到Cu的费米温度 T_F 为 $7.8 \times 10^4 \text{ K}$ 。在一般温度下金属中自由电子气的化学势与0K时近似相等，化学势 μ 也被称为费米能级。由于 $\mu \gg kT$ ， $e^{\alpha} \ll 1$ 。所以，自由电子气是高度简并的。当 $T > 0 \text{ K}$ 时有：

温度不为零时，在与 μ 相差 kT 量级的范围内分布函数发生了变化。热激发将电子激发到能量稍高一些的能级上。



费米统计的应用：金属中的自由电子气

从图中看出，温度 T 下，同 $0K$ 时相比，只有在费米能级附近的分布发生了改变。所以：**只有费米能级附近的电子对热容量有贡献。**

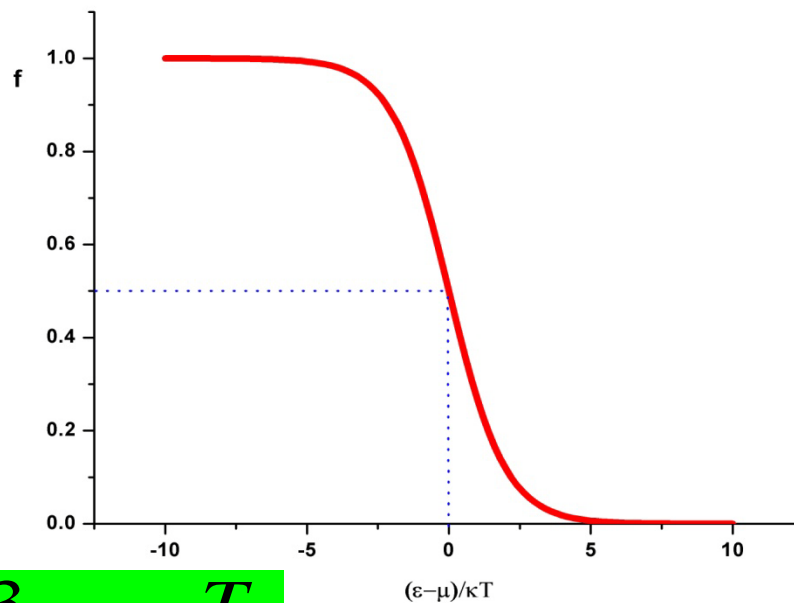
粗略估计以下。假设对热容量有贡献的电子数目为：

$$N_{eff} \approx \frac{kT}{\mu} \cdot N$$

利用能量均分定理，金属中自由电子对热容量的贡献为

$$C_V^e \approx \frac{3}{2} N_{eff} k \approx \frac{3}{2} Nk \frac{kT}{\mu} = \frac{3}{2} Nk \cdot \frac{T}{T_F}$$

室温范围内， $T/T_F \approx 1/260$ ，所以，电子的贡献很小，可忽略



费米统计的应用：金属中的自由电子气

对自由电子气体的热容量进行定量计算。化学势由下式决定：

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

求出化学势后，可以利用右式计算系统的内能：

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

定义：

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

对于粒子数和内能分别为：

$$\eta(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}; \quad \eta(\varepsilon) = C\varepsilon^{3/2}$$

这两个积分式子可以写成：

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$

费米统计的应用：金属中的自由电子气

令： $x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$ 有： $\varepsilon = \mu + kTx \Rightarrow d\varepsilon = kTdx$

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty} \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \\ &= kT \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx + kT \int_0^{\infty} \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx \\ &= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx + kT \int_0^{\infty} \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx \end{aligned}$$

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

$\frac{\mu}{kT} \gg 1$, 积分上限 $\frac{\mu}{kT}$ 取作 ∞

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

费米统计的应用：金属中的自由电子气

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

被积函数的分母使对积分的贡献主要来自x小的范围

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

粒子数和内能分别为：

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

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

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

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

费米统计的应用：金属中的自由电子气

当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时，

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} = \left(\frac{3N}{2} \cdot \frac{h^3}{4\pi V (2m)^{3/2}} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \mu(0)$$

利用 $kT/\mu(0)$ 代替 kT/μ ，有：

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

系统的内能近似为：

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

热容量近似为：

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

与前面的粗略估计相比，
两者相差一个系数。

$$C_V^e \approx \frac{3}{2} N_{\text{eff}} k \approx \frac{3}{2} Nk \frac{kT}{\mu} = \frac{3}{2} Nk \cdot \frac{T}{T_F}$$

费米统计的应用：金属中的自由电子气

由于费米温度很高，在常温下电子对热容量的贡献可以忽略不计。但是当温度很低时，由于离子振动的贡献按照 T^{-3} 衰减，电子热容量就不能再忽略不计。低温下离子和电子的运动对热容量的贡献可以从德拜模型和上述公式分别计算。

以Cu为例， $\theta_D = 345$ K，所以离子的运动对热容量的贡献为：

$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

以Cu为例， $T_F = 7.8 \times 10^4$ K，电子的运动对热容量的贡献为：

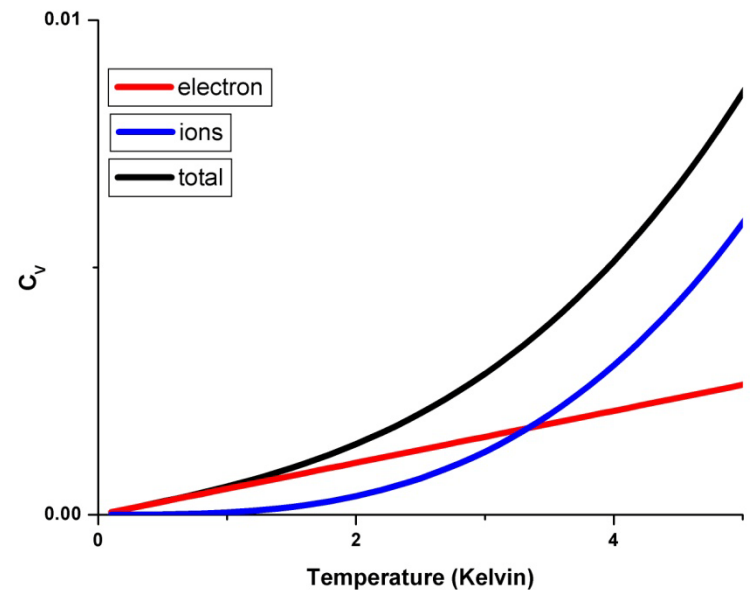
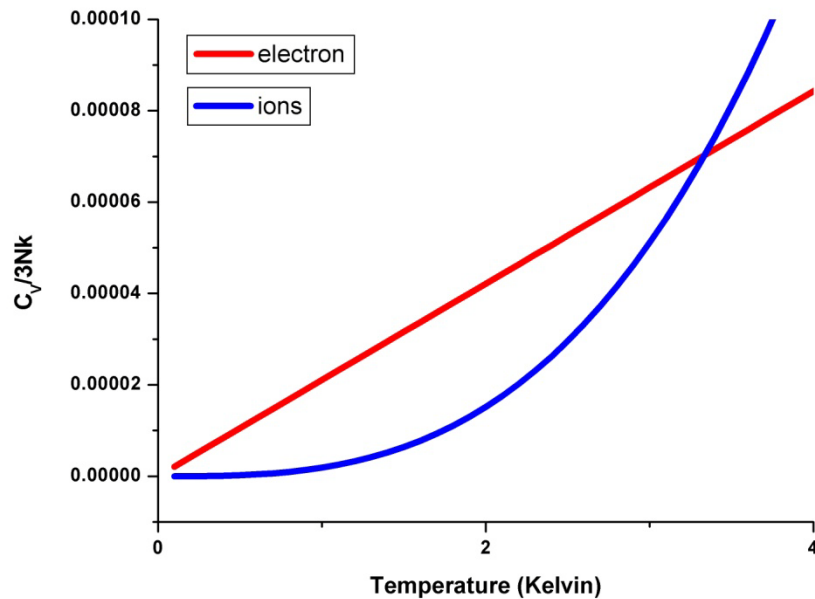
$$\begin{aligned} C_V^e &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kT}{\mu(0)} \\ &= \frac{\pi^2}{2} Nk \cdot \frac{T}{T_F} = 3Nk \cdot \left(\frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{T}{T_F} \right) \end{aligned}$$

费米统计的应用：金属中的自由电子气

以Cu为例， $\theta_D = 345\text{K}$ ， $T_F = 7.8 \times 10^4 \text{ K}$ 。

$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{T}{T_F} \right)$$

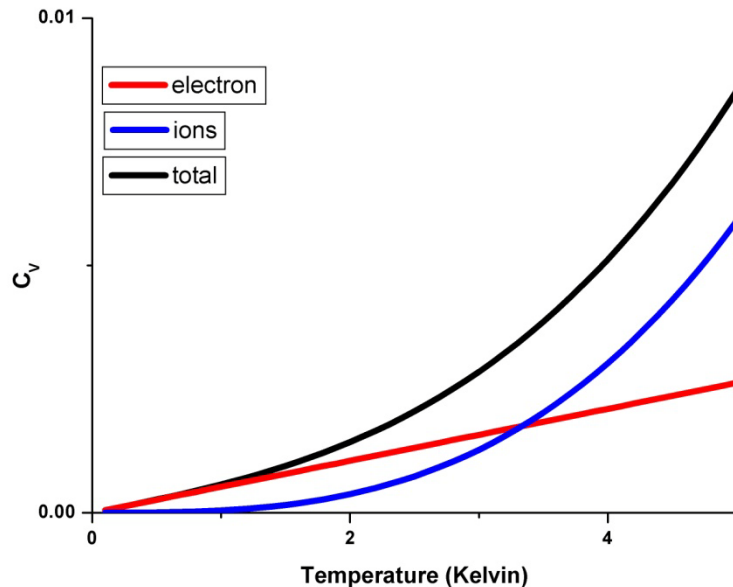
$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



费米统计的应用：金属中的自由电子气

$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{T}{T_F}$$

$$C_V^i = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



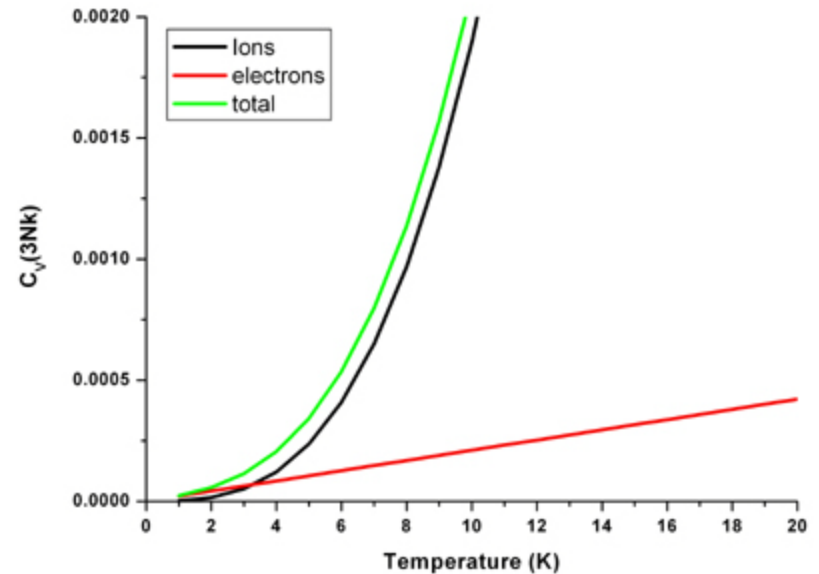
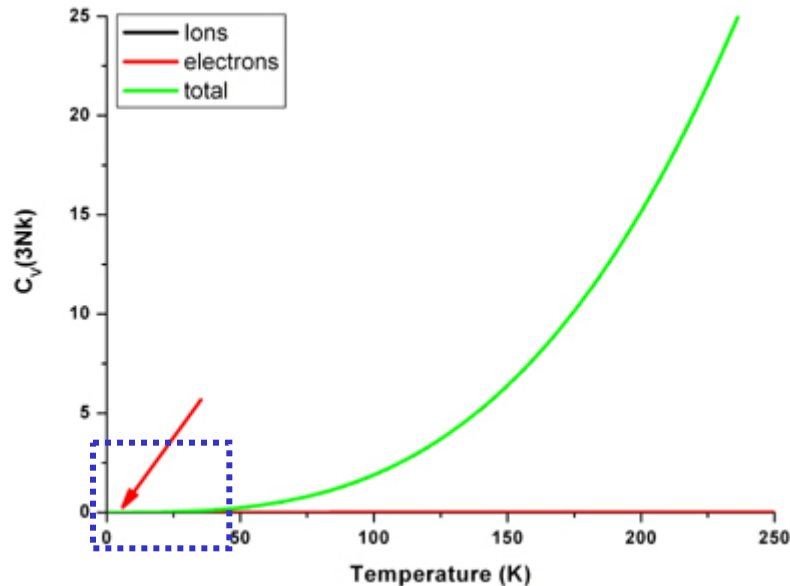
经典统计（能量均分定理）可以给出高温下的热容量数值，但是不能解释热容量随着温度下降而减小的事实。

定域的爱因斯坦模型（玻尔兹曼统计）可以定性解释随着温度下降的现象，但是具体趋势不对（下降太快）。

德拜模型比爱因斯坦模型进了一步（声子模型，玻色统计），可以定量解释变化趋势，对于绝缘体正确，但对于金属在3K以下，又不对了。

考虑金属中自由电子的贡献后（自由电子气，费米统计），金属在3K以下的热容量规律也可以被解释了。

费米统计的应用：金属中的自由电子气



对于固体热容量的解释有个过程：

经典统计的能量均分定理 → 定域的爱因斯坦模型（玻尔兹曼统计） → 德拜模型（声子模型，玻色统计） → 考虑金属中自由电子的贡献（自由电子气，费米统计）。

费米统计的应用：金属中的自由电子气

现在讨论电子气体的压强。

$$p = -\sum_l \alpha_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}, \quad \varepsilon = \frac{P^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

非相对论气体的压强与内能的关系式为：

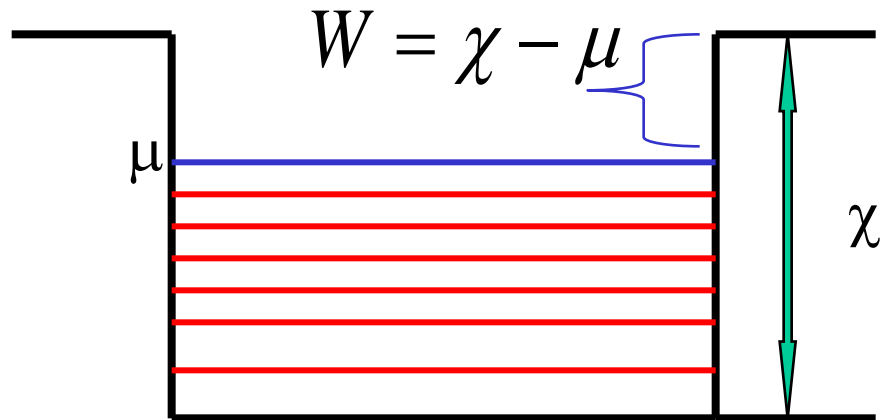
$$p = \frac{2U}{3V} \Rightarrow p = \frac{2}{5} \frac{N\mu(0)}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

根据前面的数据可以估计在0K时电子气体的压强为： 3.7×10^{10} Pa。根据泡里不相容原理，电子填充了能量从0到 $\mu(0)$ 的状态。这些状态的能量与 $V^{-2/3}$ 成正比。如果压缩电子气体的体积，则所有电子的能量都要增加。因此压缩电子气体时，外界需要作很大的功。在金属中电子气体的压强被电子与离子间的相互作用力补偿。

费米统计的应用：热电子发射

高温下金属发射电子的现象称为热电子发射。根据前面所讲的，金属中的自由电子可以看成是在一个恒定势阱中的自由粒子。假如势阱的深度为 χ ，它等于将基态的电子

（能量=0）移到金属外需要的最小功。如果将处在费米能级处的电子移出金属外，所需的最小功为： $W = \chi - \mu$ 。W称为功函数。



考虑在常温下，在单位体积内动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的可能状态数目为：

$$\frac{d\omega}{V} = \frac{2}{h^3} \cdot dp_x dp_y dp_z$$

则在此范围内的电子数目为：

$$dn = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{\beta \left[\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu \right]} + 1}$$

费米统计的应用：热电子发射

单位时间内，碰到单位面积的金属表面上，动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的电子数目为：

将上式改写为：

$$v_x \cdot dn = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{v_x dp_x dp_y dp_z}{e^{\beta \left[\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu \right]} + 1}$$

$$v_x \cdot dn = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{d\varepsilon_x dp_y dp_z}{e^{\beta \left[\varepsilon_x + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) - \mu \right]} + 1}$$

满足 $\varepsilon_x > \chi$ 的电子可以摆脱金属的束缚到达金属外。则发射电流为：

$$\begin{aligned} j &= (-e) \cdot \frac{2}{h^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \cdot \int_{\chi}^{+\infty} \frac{d\varepsilon_x}{e^{\beta \left[\varepsilon_x + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) - \mu \right]} + 1} \\ &= -\frac{2kTe}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + e^{-\theta}) dp_y dp_z \end{aligned}$$

$$\theta = \frac{1}{kT} \left[W + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \right]$$

费米统计的应用：热电子发射

在一般情况下， $\theta \gg 1$ ： $\ln(1 + e^{-\theta}) \approx e^{-\theta}$

$$j \approx -\frac{2kTe}{h^3} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\frac{1}{2mkT}(p_y^2 + p_z^2)} dp_y dp_z = -\frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W}{kT}}$$

功函数 W 一般是电子伏特的量级，因此一般在高温下（ 10^3 K）才会发生可观的热电子发射。功函数越大，发射需要的温度越高。同样的温度下，功函数小的发射电流大。

