



量子力学与统计物理

Quantum mechanics and
statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

玻色统计和费米统计

(2学时)

玻色统计

(一) 玻色分布

1. 玻色子系统

玻色子是指体系波函数具有交换对称性的一类粒子，其自旋量子数为整数（自旋投影是整数个 \hbar ）。

由玻色粒子组成的气体遵守玻色-爱因斯坦统计规律

玻色统计主要应用于处理简并气体、光子气体、声子气体和低温玻色凝聚等问题：

$$\hat{S}^2 \chi_{sm_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{sm_s}, \quad \hat{S}_z \chi_{sm_s} = m_s \hbar \chi_{sm_s},$$

自旋量子数 $s = 0, 1, 2, \dots$

自旋投影量子数或自旋磁量子数 $m_s = 0, \pm 1, \dots, \pm s$

2. 玻色分布函数

$$1 + x + x^2 + \dots = (1 - x)^{-1}$$

考虑玻色子系统：它含有众多的单粒子态。现考虑其中一个单粒子态，当一个粒子占据时，系统的能量为 ε ，当 n 个粒子占据时，系统的能量为 $n\varepsilon$ 。其微观态可用占据数和能量 (N, E) 进行描述。可得

$$(N, E_s) : (0, 0), (1, \varepsilon), (2, 2\varepsilon), \dots, (n, n\varepsilon), \dots$$

$$e^{-\alpha N - \beta E_s} : 1, e^{-\alpha - \beta\varepsilon}, e^{-2\alpha - 2\beta\varepsilon}, \dots, e^{-n\alpha - n\beta\varepsilon}, \dots$$


巨配分函数

$$\xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s \exp(-\alpha N - \beta E_s) = 1 + e^{-(\alpha + \beta\varepsilon)} + e^{-2(\alpha + \beta\varepsilon)} + \dots$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{1}{1 - \exp[-(\alpha + \beta\varepsilon)]}$$

$$\text{平均粒子数 } \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \xi = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1}$$

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


$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \quad (0 \sim +\infty)$$

上式称为玻色分布函数，其意义是：玻色系统处于平衡态时，各单粒子态（能量为 ε ）上的平均粒子占据数可以是任意的非负数。

3. 玻色分布的性质

$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad f_{BE}(0) = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} \geq 0$$
$$\Rightarrow e^{-\mu/kT} \geq 1 \quad \Rightarrow \quad \mu \leq 0$$

性质1： 玻色子系统的化学势只能小于或等于零！

讨论：根据热力学基本关系式

$$dU = dQ - YdX = TdS - pdV + \mu dN, \text{ 或 } dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

化学势为零： 意味着系统增加或者减少一个粒子，不需要付出任何代价。从而代表系统粒子数不守恒。例如黑体辐射中的平衡态光子气体就是这样。

化学势小于零： 与玻色凝聚有关。

(二) 玻色凝聚

玻色子组成的理想气体，当温度 T 降低到某个临界值 T_c 以下时，有宏观数量的粒子聚集到动量为零的状态，这种现象，称为玻色-爱因斯坦凝聚。

1. 求转变温度 T_c

玻色子体系的总粒子数

$$\begin{aligned} N &= \int f_{BE}(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{1}{4} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} d\varepsilon \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_{BE}(\varepsilon) &= \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \\ \Omega(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{1}{4} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned}$$

由于上式含能量项 $\varepsilon^{1/2}$ ，不能对能量为零的基态进行积分。因此上式不适用的条件，就是发生玻色凝聚的条件。

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

设上式中， N 不变（粒子数守恒），温度 T 下降，因为能级 ε 与 T 无关，所以化学势 μ 必须随着 T 的下降而增大（以至于 $(\varepsilon-\mu)/kT$ 保持不变，满足 N 不变的要求）。

设 T 下降到 T_c 时，化学势 μ 增大到其最大值($\mu = 0$)

$$\begin{aligned} N &= c \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} d\varepsilon = c \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon/kT_c} - 1} d\varepsilon \\ &= c(kT_c)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = c(kT_c)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$

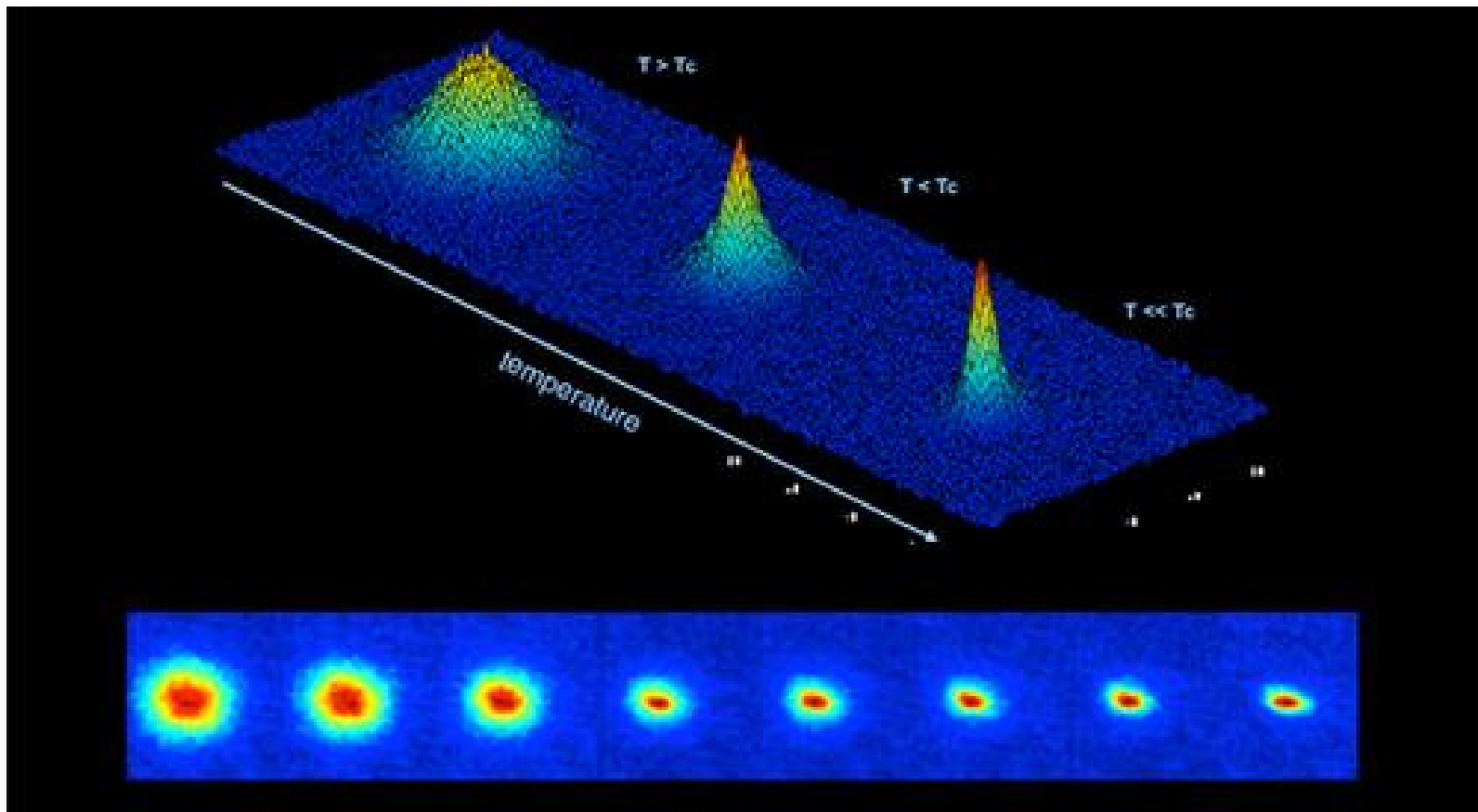
2. 凝聚的粒子数

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

通过分析，可以获得处于凝聚状态的粒子数 N_0 表达式为（可以参考王志诚《热力学统计物理》（第四版）pp.230-235）

$$N_0 = \begin{cases} 0, & T \geq T_c \\ N[1 - (T/T_c)^{3/2}], & T < T_c \end{cases}$$

即：当 T 高于 T_c 时，处于凝聚状态的粒子数约等于零；而当 T 小于 T_c 时，处于凝聚状态的粒子数快速增加，而当 $T=0$ 时所有粒子处于凝聚状态。



1995年，美国青年学者康奈尔、维曼以及德国科学家克特勒第一次直接观测到了玻色-爱因斯坦凝聚态，获2001年度**诺贝尔物理学奖**

物理学前沿

超导，超流源于**玻色-爱因斯坦凝聚**！

(三) 光子气体

黑体辐射达到平衡时，腔内的高低频电磁波（光子）相互转换，所以辐射场就是一个光场（光子气体）。光子是玻色子，服从玻色分布。

1. 光子气体的化学势

理想气体通过三个状态参量进行描述，如（ T ， V ， N ）。但对于黑体来说，不断地吸收和发射光子，光子数并不守恒，因而黑体中光子气体的化学势为零。所以描述光子气体的玻色分布应写成：

$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \xrightarrow{\mu=0}$$

$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1}$$

2. 光子气体的状态数:

光子的静止质量为零，但我们常用到的以能量为自变量的状态数公式含质量 m 项，所以不能用。应转换为其他自变量

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



$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Omega(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$



光子存在两种极化状态

$$\Omega(p)dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$$

$$\Omega(p)dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp, \quad h = 2\pi\hbar$$



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

$$\Omega(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (1)$$

上式是光子气体在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围内的单粒子状态数

3. 普朗克公式:

光子气体在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围内的粒子数

$$dN = f_{BE}(\omega) \Omega(\omega) d\omega \quad \leftarrow$$

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

$$f_{BE}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$
$$\Omega(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

这些光子的总能量：即辐射的能量

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

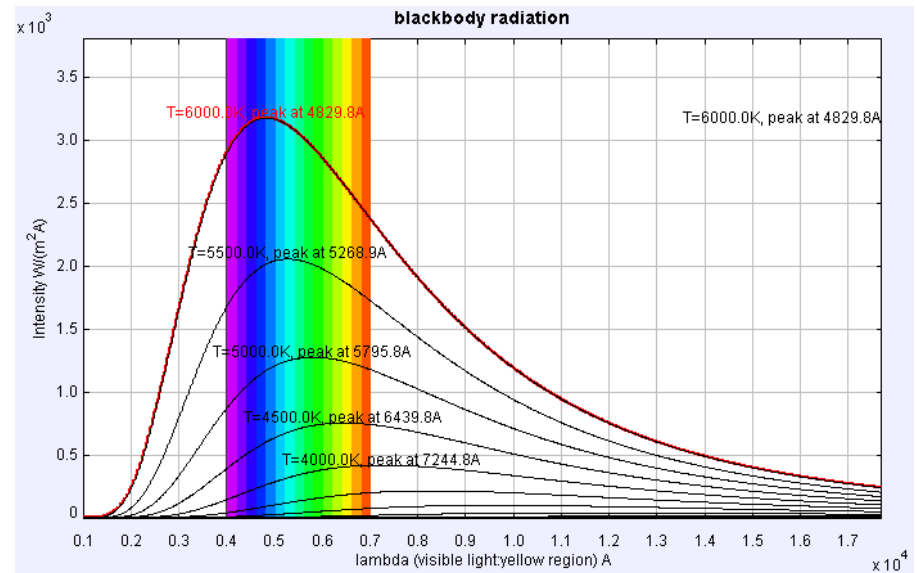
这就是著名的普朗克公式！

$$\therefore dE = E(\omega)d\omega = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega$$

$$\therefore E(\omega) = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$\frac{dE(\omega)}{d\omega} = 0 \Rightarrow$$

$$\omega_{\max} = \frac{2.82kT}{\hbar}$$



这就是维恩位移定律：它表明随着温度的升高，辐射能密度的峰位向短波方向移动。

$$\begin{aligned}
 U &= \int dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \\
 &= \frac{V(kT)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = A VT^4
 \end{aligned}$$

这就是**斯特藩-玻尔兹曼定律**：黑体辐射能只与温度有关，（成四次方正比），而与黑体的具体材料无关。

玻色

Satyendra Nath Bose, 1894-1974, 印度.西孟加拉邦人

1924年，玻色在达卡大学讲课，讲到光电效应时，错把掷两枚钱币两个都正面向上的概率看成是**三分之一**，却很好地解释了相关实验！

玻色发现他的这个错误揭示了量子粒子的根本特性（**全同性**）。据此，他用**统计方法**推导出普朗克量公式！但没地方可发表，于是他把论文直接寄给身爱因斯坦。爱因斯坦亲自把论文翻译成德语，并以玻色的名义发表在《德国物理学刊》。他发明的这个统计方法就是：**玻色-爱因斯坦统计**。后来，爱因斯坦把它应用到粒子物理学，又发现了**玻色-爱因斯坦凝聚态**



1926年8月，狄拉克发表费米狄拉克统计理论，把服从费米狄拉克统计的粒子成为费米子，服从波色爱因斯坦统计的粒子命名为**玻色子**。

但是在系里要评教授时，玻色还不是**PhD**没希望。爱因斯坦想起了自己早年买不起奶粉钱的屌丝岁月，写信推荐了他，玻色被破格提升为教授。

现在，**全同性原理**，**玻色子**，**玻色-爱因斯坦统计**，**玻色-爱因斯坦凝聚**成为物理经典。虽然很多做这个领域的学者都获得了诺贝尔物理学奖，但这个概念的提出者却没有！**为什么呢？**

4. 黑体辐射中光子气体的压强

$$U = AVT^4$$

$$TdS = dU + PdV - \mu dN$$

$$TdS = dU + PdV$$

在定容条件下 $dV=0$ ，先求熵：

$$S(T, V) = \int \frac{1}{T} dU = \int \frac{1}{T} (4AVT^3 dT) = \frac{4}{3} AVT^3$$

$$S(U, V) = \frac{4}{3} AVT^3 = \frac{4}{3} A^{1/4} \cdot V^{1/4} \cdot U^{3/4}$$

求压强：
$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} AT^4$$

辐射场的压强与体系的体积无关，只是温度的函数

(四) 声子气体

1. 声子的概念:

温度不高时，晶格上的原子在平衡位置做热振动。既然黑体中的电磁波可视为一个盒中的光子气体。德拜认为这些原子的振动波也可视为盒中的声子（热振动）体系。

声子是一种弹性波，有纵波和横波两种，纵波只有一个偏振方向，而横波有两个偏振方向。所以由N个晶格构成的晶体的声子共有 $3N$ 个模

声子的粒子性：能量和动量

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = \hbar k$$

2. 声子气体的化学势

同一频率的热振动可以有很多，即占据同一量子态的声子数目不限。所以声子服从玻色分布。

平衡状态下热振动是不断的，相当于声子的产生和同一频率的热振动可湮灭，即声子数目是不定的。所以声子气体的化学热为零。

$$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

3. 声子气体的状态数:

与处理光子气体的过程相同，可得声子气体的状态数

$$\Omega(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{c_l^3} \nu^2 d\nu + \frac{8\pi V}{c_t^3} \nu^2 d\nu = B\nu^2 d\nu$$

4. 德拜波长:

$$\int_0^{\nu_D} \Omega(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_D} B\nu^2 d\nu = 3N$$

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{B}$$

声子的最高频率

$$\nu_{Dl} = \frac{c_l}{\lambda_l}, \quad \nu_{Dt} = \frac{c_t}{\lambda_t}$$

纵波与横波的德拜波长

5. 晶体的能量:

$$U = U_0 + \int f_{BE} \Omega(\nu) d\nu = U_0 + \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

$$\text{令: } x = \frac{h\nu_D}{kT} = \frac{\theta_D}{kT}, \quad y = \frac{h\nu}{kT}$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

$$U = U_0 + 3NkTD(x)$$

讨论: (1) $T \gg \theta_D$, $x \ll 1$, $D(x) = 1$, $C_v = 3Nk$

$$(2) \quad T \ll \theta_D, \quad x \gg 1, \quad D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3},$$

$$C_v = 3Nk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = AT^3$$

很好地描述了固体热容在高温和低温的行为

费米统计

1. 费米子系统

费米子是指体系波函数具有交换反对称性的一类粒子，它是自旋量子数为半奇数的粒子。费米分布主要应用于处理电子系统

原子结合成金属后，价电子脱离原子形成公有电子，失去价电子后的原子成为离子实，在空间形成规则的点阵。公有电子可在这种点阵结构中运动，可看作自由电子气体。

2. 费米分布

考虑费米子系统：它含有众多的单粒子态。现考虑其中一个单粒子态，其微观态可用占据数和能量 (N, E) 进行描述。所以可能的微观态只有两个：

可能的微观态 (N, E) : $(0, 0), (1, \varepsilon)$


吉布斯因子 $e^{-\alpha N - \beta E}$: $1, e^{-\alpha - \beta \varepsilon}$

巨配分函数 $\xi = 1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon}$

单个量子态上的平均粒子占有数

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \xi = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1}$$

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


$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \leq 1$$

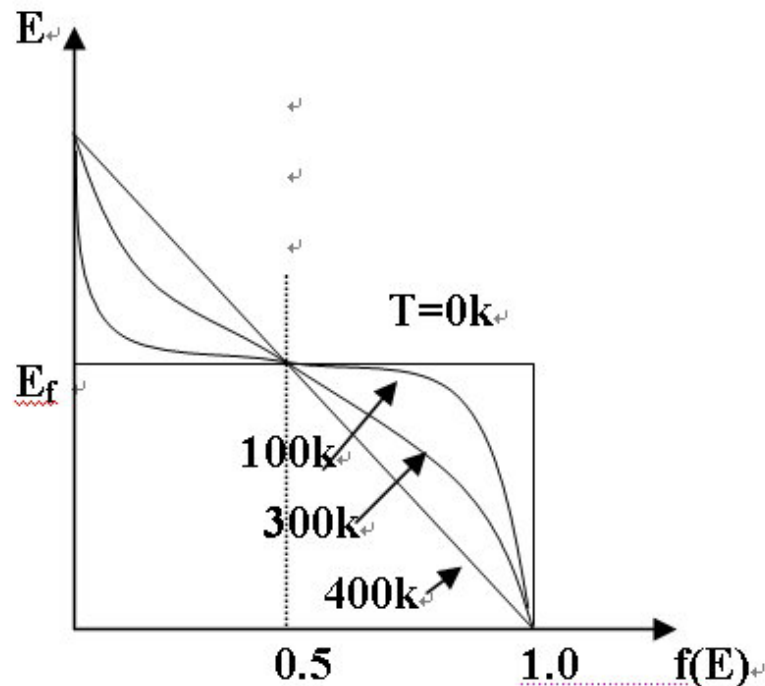
上式称为**费米分布函数**，其意义是：费米系统处于平衡态时，各单粒子态（能量为 **ε** ）上的平均粒子占有数都小于等于1。

3. 费米能级

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$

令 $\mu = \varepsilon_f$ ，称为费米能级

$$\text{当: } T = 0, f_{FD}(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon > \varepsilon_f \\ 1/2, & \varepsilon = \varepsilon_f \\ 1, & \varepsilon < \varepsilon_f \end{cases}$$



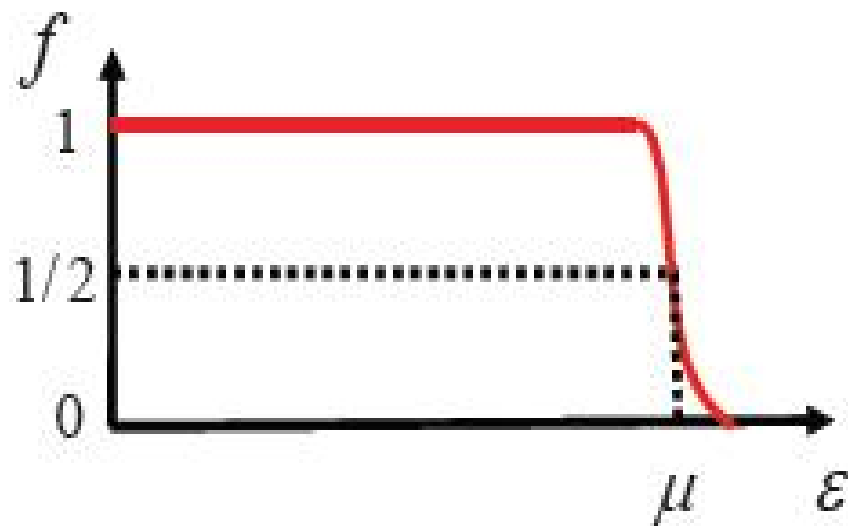
费米能级是零温体系电子占据态与非占据态的分界线

当： $T \neq 0$ ，分布如右图所示：

费米能以下附近的电子被激发到费米能以上附近的能级
费米能以下形成价带空位，费米能以上形成导带电子。

有限温度 ($T > 0$) 下费米能级的定义

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_f)/kT} + 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} f_{FD} > \frac{1}{2}, \varepsilon < \varepsilon_f \text{ 时} \\ f_{FD} = \frac{1}{2}, \varepsilon = \varepsilon_f \text{ 时} \\ f_{FD} < \frac{1}{2}, \varepsilon > \varepsilon_f \text{ 时} \end{array} \right.$$



ε_f 的大小

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_f)/kT} + 1}, \quad \Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{4} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$\begin{aligned} N &= \int dN = \int f_{FD}(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\varepsilon_f} c \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} c \varepsilon_f^{3/2} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_f = \left(\frac{3N}{2c} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad n = \frac{N}{V}$$

费米能级 ε_f 由自由粒子的密度 n 和质量 m 决定

$$\text{令 } \varepsilon_f = \frac{p_f^2}{2m}, p_f \text{ 称为费米动量: } p_f = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar$$

$$\text{令 } v_f = \frac{p_f}{m}, v_f \text{ 称为费米速率}$$

$$\text{令 } kT_f = \varepsilon_f, T_f \text{ 称为费米温度}$$

$T=0\text{K}$ 时电子气体的内能 U 和压强 p (此时都处于费米能级以下)

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

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_f$$

4. 金属的热容

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

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

➡ 电子气体的定容热容量：

$$C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 R}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_f} \right) \approx \gamma_0 T, \text{ 室温下, 是个很小的量}$$

➡ 金属的定容热容量=电子的+原子的：

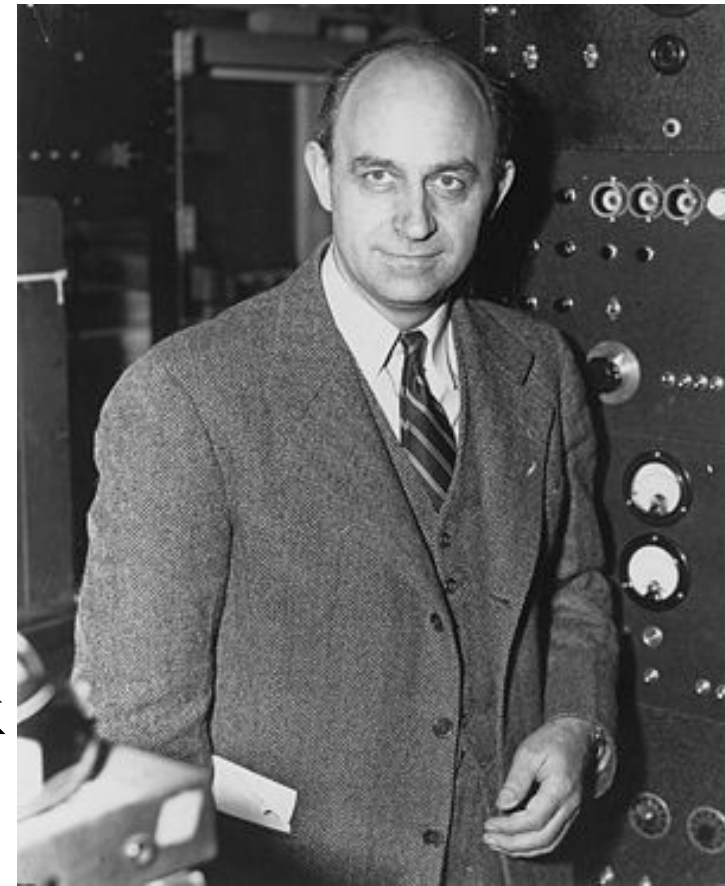
$$C_V = \gamma_0 T + AT^3$$

结论：金属的热容主要由声子决定

恩里科·费米

Enrico Fermi, 1901年9月29日—1954年11月28日), 美籍意大利裔物理学家, 荣获1938年诺贝尔物理学奖。

费米被公认为二十世纪的首席物理大师之一。他首创了 β 衰变理论, 是弱相互作用理论的前导, 负责设计建造了世界首座自持续链式裂变核反应堆。他与罗伯特·奥本海默共同被尊称为原子弹之父。以他的名字命名的有费米黄金定则、费米-狄拉克统计、费米子、费米面、费米液体及费米常数等



诺贝尔物理学奖 (1938年)

指导的中国博士生有: 李政道 杨振宁

作业1: 设某玻色子能级为 $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$, (不上交)

- (1) 试求由此粒子构成的 N 粒子量子气体的配分函数, 及在温度 T 时粒子占据第一激发态和第二激发态的粒子数比。
- (2) 试求此粒子构成的 N 粒子非简并理想气体的配分函数, 及在温度 T 时粒子占据第一激发态和第二激发态的粒子数比。
- (3) 若是费米子呢, 再求(1)(2)

作业2: P239 11.1 11.8 (不上交)