

统计物理随笔

龍翔九州

2021 年 9 月 26 日

1 理想气体的统计分布

这几章主要考虑玻色气体和费米气体的统计性质。在自由气体近似下构成气体的玻色子及费米子的能级与经典理想气体并没有什么区别，它们的统计特性主要来自于多个玻色子或费米子带来的全同粒子效应以及泡利不相容原理。我们首先考虑单个粒子的能级，将粒子近似为在体积 V 的范围内运动，能级近似能级视为准连续是粒子的德布罗意波长，那么粒子的能级 $E = p^2/2m$ 。粒子在能级 E 附近的态密度 $g(E)$ 为¹

$$g(E) dE = \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^2/V} \times g = g \frac{V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (1)$$

常数 g 代表由于粒子自旋引入的简并度。式(1)即

$$g(E) = g \frac{m^{\frac{3}{2}} V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{E} \quad (2)$$

若能知道粒子在能级上的分布 $f(E)$ ，即能级 E 上量子态被粒子实际占据的比例，就能得到气体的热力学性质，例如

$$N = \int_0^\infty f(E) g(E) dE \quad (3a)$$

$$U = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE \quad (3b)$$

对于玻色气体，其分布为

$$f_{\text{Bose}}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1} \quad (4a)$$

对于费米气体，其分布为

$$f_{\text{Fermi}}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \quad (4b)$$

式(4)的推导教材上已经详细写出，不再重复。

¹(1)式中分子的 $4\pi p^2 dp$ 代表 \mathbf{p} -空间中能量为 E 至 $E + dE$ 的区域所占据的球壳体积，自然有 $E = p^2/2m$ 及 $dE = p dp/m$ 。分母的 $(2\pi\hbar)^3/V$ 代表每个 \mathbf{p} 态所占据的体积，两个体积相除就得到了 E 至 $E + dE$ 范围内的量子态数目。

2 玻色气体

现在理想气体的统计理论框架已经搭好了，只要把式(2)和(4a)咣咣往(3)里代就完成了……本应如此，我们先实际代入一下。玻色子自旋假设为0，这样就没有自旋带来的简并：

$$N = \frac{m^{\frac{3}{2}}V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{(E-\mu)/kT} - 1} \quad (5)$$

作换元 $E \rightarrow kTx$, 引入参数 $z = e^{\mu/kT}$, 那么

$$N = \frac{m^{\frac{3}{2}}V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{z^{-1}e^x - 1} = \frac{m^{\frac{3}{2}}V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} h_{\frac{3}{2}}(z) \quad (6)$$

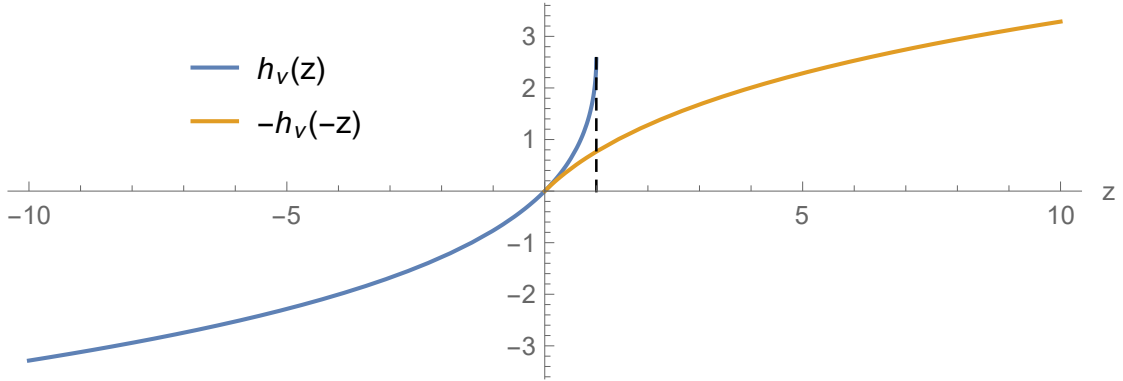
其中

$$h_\nu(z) := \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx \quad (7)$$

$h_\nu(z)$ 并不是初等函数，但是可以表达为级数

$$h_\nu(z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^\nu} = \text{Li}_\nu(z) \quad (8)$$

通过级数表达式我们发现 $h_\nu(z)$ 就是多对数函数 $\text{Li}_s(z)$ 。不过我们不太需要这么花里胡哨的名字，就还是叫它 $h_\nu(z)$ 好了。我们把 $h_\nu(z)$ 画出来，看看它是什么样的：蓝线就是我们要



用到的 $h_\nu(z)$, 黄线为讨论费米分布时需要用到的另一个函数 $g_\nu(z)$, 这里一并画出。

我们发现 $h_\nu(z)$ 只有在 $z \leq 1$ 的时候有定义，在 $z > 1$ 的时候不仅级数(8)发散至 ∞ ，积分(7)本身也发散。并且按照级数(8)有

$$h_\nu(1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\nu} = \zeta(\nu) \quad (9)$$

$\zeta(\nu)$ 是另一个特殊函数，没别的了。对于玻色子来说我们只需要关心 $z > 0$ 的情况，毕竟 $e^{\mu/kT} > 0$ 。但是对于费米子我们会涉及到另一个积分

$$g_\nu(z) := \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx = -h_\nu(-z) \quad (10)$$

相当于把 $h_\nu(z)$ 在第四象限的部分旋转到第一象限，在上图里我们一并画了出来。

把式(6)变形有

$$h_{\frac{3}{2}}(z) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V} \quad (11)$$

式(11)相当于一个方程，对一个给定温度 T 的理想玻色子系统应该有一个确定的 $z = e^{\mu/kT}$ 也就是确定的化学势 μ 。看上去很完美，但是当 T 比较小的时候式(11)的右边就超出 $h_{\frac{3}{2}}(z)$ 在0到1上的最大值 $\zeta(3/2)$ 了。这时候玻色分布肯定还是对的，只不过式(6)左边的 N 发生了变化。我们发现这时候总有

$$N \geq V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} h_{\frac{3}{2}}(1) \quad (12)$$

问题出在式(5)右边的积分只考虑了处在 $E > 0$ 状态的玻色子。我们认为(12)右侧就是处于能级 $E > 0$ 的玻色子个数 $N_{>0}$ ，而左侧是总个数 N ，两者的差就是处在 $E = 0$ 的玻色子个数 $N_{=0}$ 。也就是说，在足够低的温度下会有非常多的玻色子被“冻结”在基态能级，只有一部分玻色子能够激发到 $E > 0$ 的能级。这就是玻色-爱因斯坦凝聚现象。直观的来讲这是由于低温 T 下系统内含的热运动能量没有办法让所有玻色子都产生激发。

我们定义使(12)式取等号的温度为临界温度 T_C

$$T_C := \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{1}{\zeta(3/2)} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

在 $T > T_C$ 的时候系统所有玻色子均被激发。而 $T < T_C$ 的时候有 $N_{>0}$ 个玻色子被激发

$$N_{>0} = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} h_{\frac{3}{2}}(1) = N \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (14a)$$

剩下 $N_{=0}$ 个玻色子被冻结在基态

$$N_{=0} = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (14b)$$

这里 $N_{=0}$ 和 $N_{>0}$ 都是温度 T 的函数，而 $N = N_{=0} + N_{>0}$ 是一个常量。系统的温度越低，能量就越低，被冻结在基态的玻色子越多，被激发的玻色子越少。

接下来考虑 $T < T_C$ 时玻色子气体的内能，根据式(3)有

$$U = \frac{m^{\frac{3}{2}}V}{\sqrt{2\pi^2}\hbar^3} (kT)^{\frac{5}{2}} \times \frac{3\sqrt{\pi}}{4} h_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{3}{2} V kT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} h_{\frac{5}{2}}(1) \quad (15)$$

其中 $z = e^{\mu/kT}$ 在 $T < T_C$ 时取1。将式(15)和(14a)相对比可以得到

$$\frac{U}{NkT} = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{h_{5/2}(1)}{h_{3/2}(1)}$$

也就是说

$$U = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)}NkT \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 0.770NkT \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

此时玻色气体的热容

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5U}{2T} \quad (17)$$

T_C 表征了玻色气体发生玻色-爱因斯坦凝聚的临界温度，在玻色子系统里 T_C 往往远低于常温。例如Anderson等人曾经对 ^{87}Rb 原子降温，直到170nK才开始观察到 ^{87}Rb 原子系统的玻色-爱因斯坦凝聚现象²。在常温下 $T \gg T_C$ ，在高温近似下玻色气体逐渐体现出经典统计特性。具体来说，在 $T > T_C$ 时仍有

$$h_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{T_C}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (18)$$

式(18)右侧在高温下接近0，依级数表达式(8)有近似 $h_\nu(z) \sim z$ ，因此

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \sim -\frac{3}{2}kT \ln T \quad (19)$$

因而玻色气体内能

$$U = \frac{3}{2}VkT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} h_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{3}{2}NkT \cdot \frac{h_{5/2}(z)}{h_{3/2}(z)} \quad (20)$$

由级数(8)有

$$\frac{h_{5/2}(z)}{h_{3/2}(z)} \approx \frac{z + \frac{z^2}{2^{5/2}}}{z + \frac{z^2}{2^{3/2}}} \approx 1 - \frac{z}{4\sqrt{2}}$$

因此

$$U \approx \frac{3}{2}NkT \left(1 - \frac{\zeta(3/2)}{4\sqrt{2}} \left(\frac{T_C}{T}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \approx \frac{2}{3}NkT \quad (21)$$

热容

$$C_V \approx \frac{3}{2}Nk \left(1 + \frac{\zeta(3/2)}{8\sqrt{2}} \left(\frac{T_C}{T}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \approx \frac{3}{2}Nk \quad (22)$$

这说明常温下玻色气体退化为理想气体，量子性被经典性掩盖。

另一方面，引入热德布罗意波长 λ_{th} :

$$\lambda_{\text{th}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (23)$$

²Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E., and Cornell, E. A. (1995). Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science*, 269, 198.

将(12)改写为

$$\frac{N}{V} \geq \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_{\text{th}}^2} \quad (12')$$

(12')式也说明当玻色气体致密到平均粒子密度 N/V 大于某个值时，粒子间平均间距小于粒子的波长，不同粒子的波包相互重叠形成一个大的波包，这些粒子就会凝聚在同一个状态³。

3 费米气体

费米气体算起来简单点，至少不用像玻色气体那样分段。首先把(3)式写出来，以自旋1/2的费米子为例，自旋带来的简并度为2:

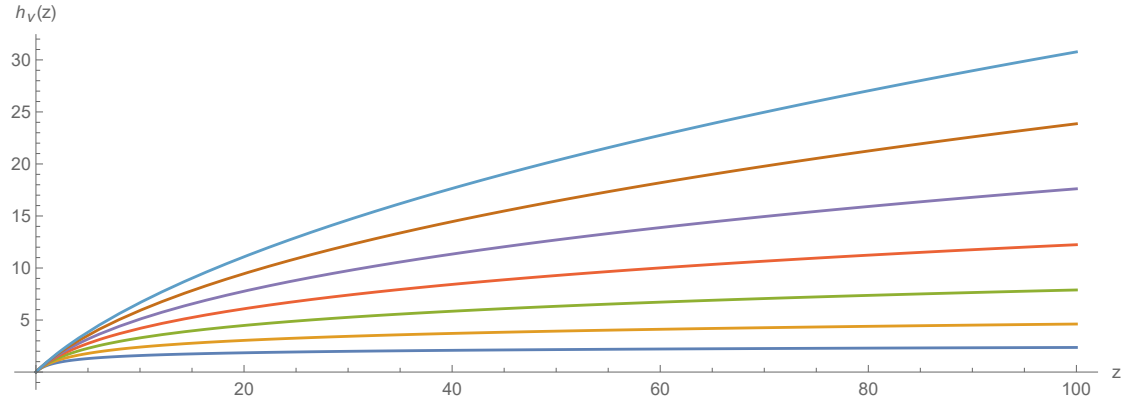
$$N = \frac{\sqrt{2}V}{\pi^2 \hbar^3} m^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = \frac{V}{\sqrt{2}} \left(\frac{mkT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (24a)$$

$$U = \frac{\sqrt{2}V}{\pi^2 \hbar^3} m^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{E^{\frac{3}{2}} dE}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = \frac{3\sqrt{2}VkT}{4} \left(\frac{mkT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (24b)$$

其中

$$g_\nu(z) := \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx = -h_\nu(-z)$$

2节图中黄色曲线即是 $g_\nu(z)$ 的图象。下图画出了不同 ν 值下 $g_\nu(z)$ 的图象，可见 ν 越大 $h_\nu(z)$ 也越大，曲线远离 x 轴。



先来考虑低温 $T \rightarrow 0$ 的情况，由(24a)变形得

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{\sqrt{2}N}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow +\infty \quad (25)$$

³在知乎上有讲得更好的定性分析，我写的东西仅供参考（

所幸 $z \rightarrow \infty$ 的时候 $g_\nu(z) \rightarrow \infty$,这保证了(25)总是有解的, 且 $z = e^{\mu/kT} \rightarrow \infty$. 这里不加证明地给出 $g_\nu(z)$ 在 $z \rightarrow \infty$ 时的渐进表达式:

$$g_\nu(z) \approx \frac{(\ln z)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(\ln z)^{\nu-2}}{\Gamma(\nu-1)} \quad (z \rightarrow \infty) \quad (26)$$

(25)式对每个温度 T 都唯一确定了化学势 $\mu(T)$. 我们想从(25)解出 z 从而解出 μ ,为此先把(26)右侧第一项代入(25)式中得到

$$\frac{4(\ln z)^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} = \frac{\sqrt{2}N}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow +\infty \quad (27)$$

也就是说

$$\mu(T) = kT \ln z \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (28)$$

(28)式是 $T \rightarrow 0$ 时对 μ 的最低阶近似, 表明 $T \rightarrow 0$ 时费米气体的化学势趋于一定值, 定义费米能级

$$\mu(0) := \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (29)$$

为 $T = 0$ 时的化学势。费米能级的概念稍后还会涉及。利用费米能级 $\mu(0)$ 将(25)改写为

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (25')$$

我们继续计算 μ 的下一级近似, 将(26)式右边两项均代入(25')式得到

$$\left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right)$$

也就是说

$$\frac{\mu}{\mu(0)} = \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right)^{-\frac{2}{3}} \approx 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \quad (30)$$

(30)式表明低温下化学势 μ 随温度上升会下降。以及

$$\begin{aligned} g_\nu(z) &\approx \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^\nu \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \nu(\nu-1) \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^\nu \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right)^\nu \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \nu(\nu-1) \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right) \\ &\approx \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^\nu \left(1 + \frac{\pi^2}{12} (2\nu^2 - 3\nu) \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (31)$$

也就是说

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{1}{\Gamma(5/2)} \left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$g_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{1}{\Gamma(7/2)} \left(\frac{\mu(0)}{kT} \right)^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right)$$

进一步可以算出内能 U , 由(24)式有

$$\frac{U}{NkT} = \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \approx \frac{3}{2} \times \frac{2}{5} \frac{\mu(0)}{kT} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right)$$

也就是说

$$U = \frac{3}{5} N \mu(0) + \frac{\pi^2}{4} \frac{N}{\mu(0)} (kT)^2 \quad (32)$$

内能(32)右侧第一项为常数, 是由于泡利不相容原理带来的内禀能量。第二项正比于 T^2 , 因此可以得到低温下费米气体热容

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu(0)} \propto T \quad (33)$$

这里我们不妨从另一个角度重新思考简并费米气体在低温下的性质: 为什么低温下内能(32)是一个常数项加一个 T^2 项呢?

我们知道费米子服从泡利不相容原理。在 $T = 0\text{K}$ 时没有热涨落, 费米子首先填入最低能级, 在最低能级占满后填入次低能级, 依次填满低能级直到所有费米子都填进某个能级里。这一过程就好像拿着一袋苹果上楼, 每上一层楼就在这一层留下两个苹果直到袋子里苹果用完。因此 $T = 0\text{K}$ 时的费米分布(4b)应该存在某个临界能量 $\mu(0)$, 低于 $\mu(0)$ 的能级完全填满, 而高于 $\mu(0)$ 的能级完全空着, 也就是说

$$f_{\text{Fermi}}^0(E) = \begin{cases} 1, & E \leq \mu(0) \\ 0, & E > \mu(0) \end{cases} \quad (34)$$

费米能级 $\mu(0)$ 仍由(3a)确定:

$$N = \int_0^{\mu(0)} g(E) dE = \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}V}{\pi^2\hbar^3} \times \frac{2}{3} (\mu(0))^{\frac{2}{3}} \quad (35)$$

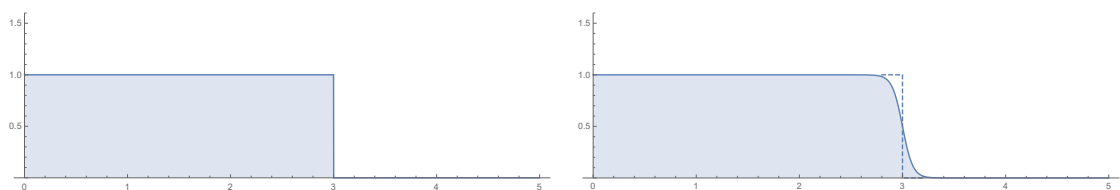
即

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (29')$$

这时候的费米气体内能

$$U = \int_0^{\mu(0)} E g(E) dE = \frac{3}{5} N \mu(0) \quad (36)$$

而当 $T > 0$ 但仍然属于低温范围内的时候, 我们可以把费米分布 $f_{\text{Fermi}}(E)$ 画出来看看是什么样的:



上图左侧代表 $T = 0\text{ K}$ 时的费米分布，而右侧代表 $T > 0$ ，可以看到部分 $\mu(0)$ 以下的费米子被激发到了 $\mu(0)$ 以上的能级。但是在低温下这种激发非常微弱，只涉及到了 $\mu(0)$ 附近能级内的费米子，只有这部分费米子对低温下的气体内能变化以及热容有贡献，因此我们考虑 $\mu(0) \pm 2kT$ 范围内的能级：

$$\begin{aligned}
 U &\approx \int_{\mu(0)-2kT}^{\mu(0)+2kT} E g(E) (f(E) - f^0(E)) dE \\
 &\approx \int_{\mu(0)-2kT}^{\mu(0)+2kT} \frac{E g(E) dE}{e^{\frac{E-\mu(0)}{kT}} + 1} - \int_{\mu(0)-2kT}^{\mu(0)} E g(E) dE \\
 &\approx \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}V}{\pi^2\hbar^3} kT \left(\int_0^2 \frac{(\mu(0) - kTx)^{\frac{3}{2}} e^x}{e^x + 1} dx + \int_0^2 \frac{(\mu(0) + kTx)^{\frac{3}{2}}}{e^x + 1} dx - \int_0^2 (\mu(0) - kTx)^{\frac{3}{2}} dx \right) \\
 &= \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}V}{\pi^2\hbar^3} kT \int_0^2 \frac{(\mu(0) + kTx)^{\frac{3}{2}} - (\mu(0) - kTx)^{\frac{3}{2}}}{e^x + 1} dx \\
 &\approx \frac{\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}V}{\pi^2\hbar^3} kT (\mu(0))^{\frac{3}{2}} \int_0^2 \frac{1}{e^x + 1} \cdot \frac{3kTx}{\mu(0)} dx
 \end{aligned}$$

总之

$$U = \frac{9}{2} \frac{N}{\mu(0)} (kT)^2 \int_0^2 \frac{x dx}{e^x + 1} \approx 1.97 \frac{N(kT)^2}{\mu(0)} \quad (37)$$

式(32)给出 $U \approx 2.47 N(kT)^2 / \mu(0)$ 。系数算的不太准，但是至少还是得出了内能 $U \propto T^2$ 的结论，再一次说明了 $C_V \propto T$ 。

金属中的自由电子气就是常见的费米气体。电子热容 C_V^{electron} 和晶格热容 C_V^{lattice} 对金属的热容均有贡献。固体物理会提到在低温下这两个热容的特点是

$$C_V^{\text{electron}} \propto T, \quad C_V^{\text{lattice}} \propto T^3$$

因此在极低的温度下金属热容主要来源于电子热容。右图展示了一个典型的金属热容实验测量值⁴。

⁴引用自黄昆《固体物理学》金属电子论章节

