

# 玻色-爱因斯坦凝聚

October 12, 2017

[1] 当理想玻色气体的  $n\lambda^3$  等于或大于 2.612 的临界值时, 会出现玻色-爱因斯坦凝聚。考虑由  $N$  个全同、近独立的玻色子组成的系统, 温度为  $T$ 、体积为  $V$ 。设粒子的自旋为 0。根据玻色分布给出, 温度为  $T$  时, 处在能级  $\epsilon_l$  上的粒子数为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\epsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (1)$$

由于处在任一能级上的粒子数不能取负值, 因此  $e^{\frac{\epsilon_l - \mu}{kT}} > 1$ 。设  $\epsilon_0$  为离子的最低能级, 则

$$\epsilon_0 > \mu \quad (2)$$

即理想玻色气体的化学势须低于粒子最低能级的能量。若取最低能级为能量的零点,  $\epsilon_0 = 0$ , 则

$$\mu < 0. \quad (3)$$

化学势  $\mu$  由

$$\frac{1}{V} \sum_i \frac{\omega_i}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V} = n \quad (4)$$

确定为温度  $T$ 、粒子数密度  $n = N/V$  的函数。 $\varepsilon_l$  和  $\omega_l$  都与温度无关，当粒子数密度  $n$  给定，温度愈低，该式确定的  $\mu$  值越高 ( $|\mu|$  愈小)。若将求和用积分代替，

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = n, \quad (5)$$

该式适用于热力学极限或能级间距远小于  $kT$  的情形。化学势随温度的降低而升高，当温度降到某一临界温度  $T_c$  时， $\mu$  将趋于  $-0$ 。 $e^{-\frac{\mu}{kT_c}}$  趋于 1。临界温度  $T_c$  由

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = n, \quad (6)$$

令  $x = \varepsilon/kT$ ，则

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{h^3}(2mkT_c)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} &= n, \\ \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} &= \frac{2.612\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned} \quad (7)$$

对于给定的粒子数密度  $n$ ，临界温度  $T_c$  为

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3} \quad (8)$$

温度愈低， $\mu$  值越高，但在任何温度下  $\mu$  值必须是负的。当  $T < T_c$  时， $\mu$  仍趋于  $-0$ 。

在  $T_c$  以上， $\mu$  值为负的有限值时，处在能级  $\varepsilon = 0$  的粒子数与总粒子数相比是一个小量，用积分代替求和引起的误差是可以忽略的。

在  $T < T_c$  时，

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = n, \quad (9)$$

$n_0(T)$  是温度为  $T$  时，处在能级  $\varepsilon = 0$  的粒子数密度；第二项是处在激发能级  $\varepsilon > 0$  的粒子数密度  $n_{\varepsilon>0}$ ，已取极限  $\mu \rightarrow -0$ 。

$$n_{\varepsilon>0} = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

温度为  $T$  时，处在最低能级  $\varepsilon = 0$  的粒子数密度为

$$n_0(T) = n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (10)$$

即，在  $T_c$  以下， $n_0$  与  $n$  具有相同的量级。

在绝对零度下，粒子将尽可能占据能量最低的状态。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，有宏观量级的粒子在  $\varepsilon = 0$  的能级凝聚，称为**玻色-爱因斯坦凝聚**。 $T_c$  为**凝聚温度**，凝聚在  $\varepsilon_0$  的粒子集合称为**玻色凝聚体**。凝聚体能量和动量为 0，对压强没有贡献。由于凝聚体的微观状态完全确定，熵也为 0。

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

$$\begin{aligned} U &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \\ &= 0.770 N k T \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

其中  $x = \varepsilon/kT$ 。定容热容量为

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5U}{2T} = 1.925 N k \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (11)$$

在  $T < T_c$  时，理想玻色气体的  $C_V$  与  $T^{3/2}$  成正比。到  $T = T_c$  时， $C_V$  达到极大值  $C_V = 1.925 N k$ ，高温时应趋于经典值  $\frac{3}{2} N k$ 。在  $T = T_c$  的尖峰处， $C_V$  连续，但  $C_V$  对  $T$  的偏导数存在突变。

$$n \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T_c}} \right)^3 = n \lambda^3 = 2.612 \quad (12)$$

是理想玻色气体出现凝聚的临界条件。出现凝聚体的条件为

$$n \lambda^3 \geq 2.612 \quad (13)$$

满足上式时，原子的热波长大于原子的平均间距，量子统计关联起决定性作用。可以通过降低温度和增加气体粒子数密度的方法来实现玻色凝聚。

[2] 强简并区， $z$  接近 1，但仍小于 1 或  $e^\alpha$  接近 1 但仍大于 1 ( $z \lesssim 1$  或  $e^\alpha > 1$ )。对于理想玻色气体， $z \geq 1$  或  $e^\alpha \leq 1$  是不允许的。因为任何一个能级上的粒子数不可能是负值，由  $\bar{a}_\lambda = g_\lambda / (e^{\alpha + \beta \epsilon_\lambda} - 1)$ ，必须有  $e^{\alpha + \beta \epsilon_\lambda} > 1$  (对一切  $\lambda$ )。粒子平均动能的最低能级  $\epsilon_0$  可能取为 0 (粒子平动动能的最低能级的量级为

$$\epsilon_0 \sim \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2},$$

若取  $m \sim 10^{-24}$  g,  $L \sim 1$  cm, 得到

$$\epsilon_0 \sim 10^{-30} \text{ erg} \sim 10^{-42} \text{ eV}.$$

称它是零能量态或者零动量态。), 故  $e^\alpha > 1$  或  $z = e^{-\alpha} < 1$ 。理想玻色气体在强简并条件下将发生一种新的相变，称为玻色-爱因斯坦凝聚。

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} g_{3/2}(z), \quad (14)$$

$$g_{3/2}(z) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{z^\lambda}{\lambda^{3/2}} = z + \frac{1}{2^{3/2}} z^2 + \frac{1}{3^{3/2}} z^3 + \dots \quad (15)$$

$g_{3/2}(z)$  在  $0 \leq z \leq 1$  的范围内都是收敛的，它随  $z$  的增加而单调连续的增加，在  $z = 1$  处达到最大值  $g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612$ ，其中  $\zeta$  为黎曼  $\zeta$  函数。当  $N, V$  给定时，随着温度的下降， $g_{3/2}(z)$  的值增加。由于  $g_{3/2}(z)$  有上限，必定存在某一非零温度  $T_c$ ，使得

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T_c)^{3/2} g_{3/2}(1), \quad (16)$$

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[ \frac{n}{g_{3/2}(1)} \right]^{2/3}. \quad (17)$$

当  $T < T_c$  时，

$$N > \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} g_{3/2}(1), \quad (T < T_c), \quad (18)$$

表明式 (14) 不再成立。

在计算  $\ln \Xi$  时, 对子系量子态求和近似地用子相体积的积分代替。由于态密度  $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ , 当  $\varepsilon = 0$  时,  $D(0) = 0$ 。在积分中把  $\varepsilon = 0$  态的贡献完全丢掉了。这样做对  $T \leq T_c$  是合理的, 但对  $T < T_c$  则不行。

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \\ &= - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \sum_{\varepsilon_{\lambda} \geq \varepsilon_1} g_{\lambda} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}),\end{aligned}\quad (19)$$

右边第一项代表粒子最低能级 (即粒子的基态  $\varepsilon_0 = 0$ , 已设  $g_0 = 1$ ) 的贡献, 第二项的求和代表所有粒子激发态的贡献,  $\varepsilon_1$  为第一激发能级。对于宏观系统,  $\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \ll 1$ , 仍可用对子相体积的积分来代替,

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon, \\ &= \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon\end{aligned}\quad (20)$$

由  $D(\varepsilon) = 0$  将第二项积分的下限改成 0。

$$N = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{1}{e^{\alpha} - 1} + \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1} = \bar{N}_0 + \bar{N}_{\text{exc}}, \quad (21)$$

$$\bar{N}_0 = \frac{1}{e^{\alpha} - 1}, \quad (22)$$

$$\bar{N}_{\text{exc}} = \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1}, \quad (23)$$

$\bar{N}_0$  和  $\bar{N}_{\text{exc}}$  分别代表基态和所有激发态上占据的粒子数。由  $z = e^{-\alpha}$ ,

$$\bar{N}_0 = \frac{z}{1 - z}, \quad (24)$$

$$\bar{N}_{\text{exc}} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} g_{3/2}(z), \quad (25)$$

当  $T > T_c$  时, 尽管就单个能级,  $\bar{N}_0$  比任何单个激发能级上占据的粒子数都多, 但由于绝大多数的粒子都占据在激发能级上, 以致  $\bar{N}_{\text{exc}} \approx N$ , 与  $N \sim 10^{20}$  相比,  $\bar{N}_0$  完全可以忽略。这对  $T \geq T_c$  的一切温度都成立。所有激发态上占据的粒子数的最大值 (在忽略  $\bar{N}_0$  后等于  $N$ ) 为

$$(\bar{N}_{\text{exc}})_{\text{max}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T_c)^{3/2} g_{3/2}(1). \quad (26)$$

当  $T < T_c$  时,  $\bar{N}_{\text{exc}} < (\bar{N}_{\text{exc}})_{\text{max}}$ , 且  $\bar{N}_{\text{exc}}$  随  $T \rightarrow 0$  而趋于 0。  $\bar{N}_0$  随  $T \rightarrow 0$  而趋于  $N$ 。对  $T < T_c$ ,

$$\frac{(\bar{N}_{\text{exc}})}{N} = \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (T < T_c), \quad (27)$$

$$\bar{N}_0 = N - \bar{N}_{\text{exc}} = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \quad (28)$$

当温度降至  $T_c$  以下时, 将有宏观数量的粒子从激发态聚集到基态上去, 这一现象称为玻色-爱因斯坦凝聚。

若把凝聚到基态 (零能量亦即零动量态) 上的粒子看成凝聚相, 而把其余处在激发态上的粒子看成与凝聚相达到平衡的“气相”, 发生 BEC 的系统很像气-液相变。BEC 与通常的气-液相变存在两点不同:

1. 气-液相变中, 气相与液相在实空间是分开的, 分子从气相转变到液相是实空间中的凝聚, 而在 BEC 中, 粒子从激发态 ( $\varepsilon \neq 0$ , 动量也不为 0) 转变到基态 (零能量与零动量态) 是动量空间从  $p \neq 0$  的态转变到  $p = 0$  的态, 是动量空间的凝聚。BEC 中激发态的粒子与零动量态的粒子占据实空间中相同的区域, 并不分成实空间中的两个部分。
2. 通常的气-液相变必须存在分子之间的相互作用力, 没有相互作用, 相变是不可能的。BEC 是对理想玻色气体, 尽管理想气体分子之间的相互作用力可以忽略, 但由于玻色子之间的量子起源的有效吸引, 导致相变成为可能。这是由量子力学起源的相互作用, 即统计关联。

$$\ln \Xi = -\ln(1 - e^{-\alpha}) + \frac{V}{\lambda_T^{3/2}} g_{5/2}(z) ,$$

右边第一项 (来自基态上的粒子的贡献) 只依赖于  $\alpha$ , 而与  $V$  和  $\beta$  均无关, 故第一项对压强和内能均无贡献, 即

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta \lambda_T^{3/2}} g_{5/2}(z) , \quad (29)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^{3/2}} g_{5/2}(z) . \quad (30)$$

$$\frac{pV}{kT} = \frac{\bar{E}}{\frac{3}{2} kT} = \frac{V}{\lambda_T^{3/2}} g_{5/2}(z) , \quad (31)$$

占据在基态 (零动量态) 上的粒子, 对压强和内能均无贡献。当  $T < T_c$  时, 由于  $g_{5/2}(z)$  在  $0 \leq z \leq 1$  是连续收敛函数, 而在  $T < T_c$  区,  $z$  接近于 1,

$$\frac{pV}{kT} = \frac{\bar{E}}{\frac{3}{2} kT} = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} g_{5/2}(1) , \quad (32)$$

其中  $g_{5/2}(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.341$ 。

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{\bar{E}}{\frac{3}{2} NkT} = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} , \quad (33)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{15 g_{5/2}(1)}{4 g_{3/2}(1)} Nk \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} . \quad (34)$$

随  $T \rightarrow 0$ ,  $p, \bar{E}, C_V$  分别以  $T^{5/2}$  和  $T^{3/2}$  趋于 0。理想玻色气体的  $C_V$  随  $T$  趋于 0 符合热力学第三定律。

当  $T \rightarrow \infty (\lambda_T \rightarrow 0)$  时,  $\frac{C_V}{Nk} \rightarrow 1.5$ , 即趋于经典极限值。随着温度降低, 热容将向着增大的方向偏离经典值, 直到  $T = T_c$  达到最大值。  $T < T_c$ , 它将随温度下降而趋于 0。在  $T = T_c$  函数是一个尖点, 即  $C_V$  对  $T$  的微商在  $T_c$  点不连续, 但  $C_V$  本身在  $T_c$  点连续。

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) , \quad (35)$$

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{n\lambda_T^3} g_{3/2}(z) . \quad (36)$$

当  $T \rightarrow 0$ ,

$$N = \frac{z}{1-z} , \quad (37)$$

$$z = \frac{N}{1+N} . \quad (38)$$

表明  $T \rightarrow 0, z \rightarrow 1$ , 但  $z$  不可能恒等于 1。

## References

- [1] 汪志诚. 热力学·统计物理. 《十二五》普通高等教育本科国家级规划教材. 高等教育出版社, 2013.
- [2] 林宗涵. 热力学与统计物理学. 北京大学物理学丛书. 北京大学出版社, 2007.