

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

# 第八章 玻色统计和费米统计

## Ch.8 Bose Statistics and Fermi Statistics

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering  
Qufu Normal University



April 10, 2023

# 关于玻色与费米

萨特延德拉·纳特·玻色 (Satyendra Nath Bose, 1894.1.1—1974.2.4), 印度物理学家, 专门研究数学物理。玻色生于印度西孟加拉邦的加尔各答, 是七名孩子中的长子。

尽管跟玻色子、玻色-爱因斯坦统计及玻色-爱因斯坦凝聚概念相关研究获得的诺贝尔奖不止一个, 但是玻色本人从未获得过诺贝尔物理学奖。

玻色于 1924 年写了一篇论文—《普朗克定律与光量子假说》, 当中并没有提到任何古典物理。好几份物理学刊都没有为玻色发表论文, 灰心的他写了封信给爱因斯坦, 并把论文寄给身在德国的爱因斯坦。爱因斯坦意识到这篇论文的重要性, 不但亲自把它翻译成德语, 还写了一篇支持玻色理论的论文, 递予名望颇高的《德国物理学刊》("Zeitschrift für Physik") 发表, 并要求把这两篇论文一同发表, 此后玻色的理论终于受到推崇。。就是因为此次赏识, 玻色能够第一次离开印度。

1926 年他到达卡大学之后, 就立即于被擢升为教授。他并没有博士学位, 一般来说他是不够资格当教授的, 但是爱因斯坦还是推荐了他, 于是他就当上了教授。

1927 年在意大利科莫举行科莫会议, 除爱因斯坦、薛定谔和狄拉克以外, 当代最著名物理学家, 包括玻尔、海森堡、普朗克、洛伦兹、德布罗意等都出席了。但玻色没有出席, 原因: 大会向玻色发出邀请函, 寄往加尔各答大学, 署名“寄给加尔各答大学的玻色教授”。但当时玻色已离开加尔各答大学, 而加尔各答大学还有一位姓玻色, 全名叫做 D.M. 玻色的教授, 于是这位名不见经传的玻色就代替当时已经很有名望的 S.N. 玻色, 参加了众星云集的科莫大会。

恩利克·费米 (意大利文: Enrico Fermi, 1901.9.29—1954.11.28), 美籍意大利著名物理学家、美国芝加哥大学物理学教授, 1938 年诺贝尔物理学奖得主 (可惜是错的)。

# 本章目录

- 1 热力学量的统计表达式
- 2 弱简并理想玻色气体和费米气体 \*
- 3 玻色-爱因斯坦凝聚
- 4 光子气体
- 5 金属中的自由电子气体

# 说明

Something to be said before ...

对于满足经典极限条件的玻色系统和费米系统, 其分布都可以用玻尔兹曼分布处理 (仅仅是分布, 微观状态数有差异).

满足经典经典极限条件的气体称之为非简并气体 (当  $e^\alpha$  只是稍大于 1, 称之为弱简并气体), 对于非简并气体, 可以用玻尔兹曼统计进行处理, 但是对于 (弱) 简并气体则只能用玻色/费米统计进行处理.

第六章推导出的玻尔兹曼分布, 玻色分布, 费米分布的条件是: 近独立条件 (说的是系统内的粒子) 与孤立条件 (说的是系统—等概率原理).

但是实际情况, 不能满足经典极限条件和孤立条件, 因此使用平均分布, 即有

$$\bar{N} = \sum_{\ell} \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_{\ell}} \pm 1}, \quad U = \sum_{\ell} \frac{\omega_{\ell} \epsilon_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_{\ell}} \pm 1} \quad (1)$$

本章中我们使用平均分布, 不做特别说明.

# 玻色统计—巨配分函数

## Bose Statistics—Grand Partition Function

对于玻尔系统, 其分布为

$$a_\ell = \frac{\omega_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} - 1} \quad (2)$$

粒子数为

$$\bar{N} = \sum_\ell a_\ell = \sum_\ell \frac{\omega_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} - 1} = \sum_\ell \omega_\ell \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell} \right) \quad (3)$$

引入巨配分函数

$$\Xi = \prod_\ell \Xi_\ell = \prod_\ell \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell} \right)^{-\omega_\ell} \quad (4)$$

与玻尔兹曼统计的配分函数做对比

取对数

$$\ln \Xi = - \sum_\ell \omega_\ell \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell} \right) \quad (5)$$

$$Z_1 = \sum_\ell \omega_\ell e^{-\beta \varepsilon_\ell}$$

# 粒子数与内能统计表达式

Statistical expressions of Particle Number and Internal Energy

$$\ln \Xi = - \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right)$$

总粒子数  $\bar{N} = \sum_{\ell} a_{\ell}$

$$\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \quad (6) \quad \text{与玻尔兹曼统计对比}$$

$$N = e^{-\alpha} Z_1$$

内能  $U = \sum_{\ell} \frac{\omega_{\ell} \varepsilon_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\ell}} - 1}$

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \quad (7)$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

# 广义力的统计表达式—物态方程

Statistical expressions of Generalized Force — Equation of State

$$\text{广义力 } Y = \sum_{\ell} a_{\ell} \frac{\partial \epsilon_{\ell}}{\partial y}$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \quad (8)$$

与玻尔兹曼统计对比

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

特例：压强的表达式

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \quad (9)$$

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$$

玻尔兹曼统计的内能和广义力和玻色统计的内能和广义比较发现，相当于有

$$\ln \Xi = N \ln Z_1$$

如果这样等价，则热力学函数的统计表达式形式不变..... 后面的基本热力学函数熵亦是如此，且往下看。但是  $\ln \Xi$  更普适，因为玻尔兹曼分布是玻色/费米分布的极限近似，玻尔兹曼分布是近似，玻尔兹曼统计肯定也是近似。

# 熵的统计表达式

## Statistical expressions of Entropy

以‘凑’的嫌疑去找熵的表达式

## 开系的基本热力学方程

$$dQ = dU - Ydy - \mu d\bar{N} \quad (10)$$

求熵  $S$ , 需要将上式右端变成  $x dX$  的形式,  $x$  为  $dQ$  的积分因子,  $X$  可能形式很复杂.

且知  $\ln \Xi = \ln \Xi(\alpha, \beta, y)$  ( $y$  来自  $\varepsilon_\ell$ ), 故

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy \quad (11)$$

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

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

$$Y = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}$$

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

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

$$Ydy = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

比较  $d\Xi$  (上) 与  $Ydy$  (右) 的表达式可得  $Ydy$



$$Y dy = -\frac{1}{\beta} \left( d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta \right) \quad (12)$$

将  $dU$ ,  $d\bar{N}$  以及式(12)代入式(10)得

$$dQ = -d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \mu d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{\beta} \left( d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta \right) \quad (13)$$

故

$$\beta dQ = -\beta d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \beta \mu d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \quad (14)$$

又

$$d \left( \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = \beta d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta \quad (15)$$

$$\beta dQ = -d\left(\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + d\ln \Xi + \beta \mu d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha \quad (16)$$

欲上式右端变成全微分的形式须

$$\beta \mu = -\alpha \quad (17)$$

据此, 则

$$\begin{aligned} \beta dQ &= -d\left(\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + d\ln \Xi - \alpha d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha \\ &= -d\left(\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + d\ln \Xi - d\left(\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) \\ &= d\left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

因此有

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

根据  $\frac{1}{T} (dU - Y dy - \mu d\bar{N}) = dS$  以及式(17)可知

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (19)$$

于是

$$dS = k d \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \quad (20)$$

积分并令积分常数为 0 得熵的统计表达式

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \quad (21) \\ &= k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \end{aligned} \quad S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

# 熵与微观状态数之间的关系—玻尔兹曼关系

## Boltzmann's Relation

$$\begin{aligned}
 S &= k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \\
 &= k \left[ - \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_{\ell}} \right) + \alpha \sum_{\ell} a_{\ell} + \beta \sum_{\ell} a_{\ell} \epsilon_{\ell} \right] \\
 &= k \sum_{\ell} \left[ - \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_{\ell}} \right) + a_{\ell} (\alpha + \beta \epsilon_{\ell}) \right]
 \end{aligned} \tag{22}$$

利用玻色分布为  $a_{\ell} = \frac{\omega_{\ell}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_{\ell}} - 1}$  消掉上式中的含有  $\alpha, \beta$  的项得

$$\begin{aligned}
 S &= k \sum_{\ell} \left[ \omega_{\ell} \ln \left( \frac{\omega_{\ell} + a_{\ell}}{\omega_{\ell}} \right) + a_{\ell} \ln \left( \frac{\omega_{\ell} + a_{\ell}}{a_{\ell}} \right) \right] \\
 &= k \sum_{\ell} [(\omega_{\ell} + a_{\ell}) \ln (\omega_{\ell} + a_{\ell}) - \omega_{\ell} \ln \omega_{\ell} - a_{\ell} \ln a_{\ell}]
 \end{aligned} \tag{23}$$

玻尔系统的微观状态数

$$\Omega = \prod_{\ell} \frac{(a_{\ell} + \omega_{\ell} - 1)!}{a_{\ell}! (\omega_{\ell} - 1)!} \quad (24)$$

取对数且利用斯特林近似公式, 并假设  $a_{\ell} \gg 1, \omega_{\ell} \gg 1$ , 则

$$\ln \Omega = \sum_{\ell} [(\omega_{\ell} + a_{\ell}) \ln (\omega_{\ell} + a_{\ell}) - \omega_{\ell} \ln \omega_{\ell} - a_{\ell} \ln a_{\ell}] \quad (25)$$

因此有

$$S = k \ln \Omega \quad (26)$$

# 费米系统的配分函数和热力学量统计表达式

Fermi Statistics ...

费米系统配分函数  $\Xi$

$$\ln \Xi = \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right)$$

玻色系统配分函数  $\Xi$

$$\ln \Xi = - \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right)$$

只需要改配分函数, 热力学的统计表达式形式完全一样.

# 说明

Sth to be said

由上可知, 只要知道巨配分函数  $\Xi$  就可以求得基本热力学函数的表达式, 有了基本热力学函数的表达式, 就可以知道整个系统平衡态的所有性质.

因此关键是求得巨配分函数  $\Xi$ .

已知

$$\Xi = \Xi(\alpha, \beta, y) \quad (27)$$

对于简单系统

$$\Xi = \Xi(\mu, T, V) \quad (28)$$

# 巨热力势

## Grand Potential

巨热力势  $J = F - \mu\bar{N} = U - TS - \mu\bar{N}$ , 根据式(7), (8)和(21)可得

$$J = -kT \ln \Xi \quad (29)$$

当  $J$  为特性函数时, 其自变量为  $(\mu, T, V)$ , 根据  $\ln \Xi = -\sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}})$  可以很容易的将  $J$  写成特性函数形式.



## 化学势的数值要求

考虑  $N$  个全同, 近独立的玻色子组成的玻色系统, 温度为  $T$ , 体积为  $V$ . 设粒子的自旋为零 (即自旋量子态数目为 1). 玻色分布

$$a_\ell = \frac{\omega_\ell}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\ell - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (30)$$

要求  $a_\ell \not\leq 0$ , 从而

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_\ell - \mu}{kT}\right) > 1 \quad (31)$$

若设  $\varepsilon_0$  为粒子的最低能级, 则上式要求

$$\mu < \varepsilon_0 \quad (32)$$

即要求: 波色气体的化学势必须低于粒子最低能级. 若取最低能级  $\varepsilon_0 = 0$ , 则 (你是否还记得前面得到过: 单原子理想气体的化学势为负值)

$$\mu < 0 \quad (33)$$

# 化学势的确定

化学势  $\mu$  由下式计算 (粒子数守恒)

$$\frac{1}{V} \sum_{\ell} \frac{\omega_{\ell}}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\ell} - \mu}{kT}\right) - 1} = n \quad (34)$$

$\varepsilon_{\ell}$  和  $\omega_{\ell}$  与温度  $T$  无关,  $\mu$  是温度  $T$  和数密度  $n$  的函数, 即  $\mu = \mu(n, T)$ ; (不考虑外参, 如  $y$ ).

若  $n$  一定, 则  $\mu$  随温度降低而升高. 可见, 当温度不断降低时,  $\mu \rightarrow -0$ .

离散不易计算, 离散求和换成连续积分,

$$\omega_{\ell} \rightarrow \frac{dqdp}{h^3}, \quad \sum_{\ell} \rightarrow \int \quad (35)$$

单位体积, 使用动量空间球坐标, 换成能量空间, 即态密度

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (36)$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

因此有

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (37)$$

由离散变到积分有一定的问题:

$D(0) = 0$ : 说明能量 0 附近没有粒子状态, 相当于说: 对于 0 能级的量子态 (简并度)  $\omega$  为 0, 这显然是不对的. 换句话说: 离散到积分的过程中, 我们不知不觉中舍弃了在 0 能级上的粒子.

但是如果能级 0 上的粒子数特别少, 则上式不会引起很大的误差.

# 临界温度

临界温度  $T_c$  由下式给出 (在  $T_c$  时,  $\mu$  趋于零附近的一个负值, 不妨设为  $\mu_c$ , 且忽略时不影响下式的成立)

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) - 1} \\
 &\simeq \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT_c}\right) - 1} \\
 &= \frac{2\pi}{h^3} (2mkT_c)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}
 \end{aligned} \tag{38}$$

根据附录 C 的积分公式

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2mkT_c)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612 \rightarrow T_c = \frac{2\pi}{2.612^{2/3}} \cdot \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3} \tag{39}$$

## 低于临界温度会发生什么

如果在临界温度时, 0 能级上的粒子数可以忽略. 但是当  $T$  一直下降呢?, 例如  $T \ll T_c$ , 此时的化学势比  $\mu_c$  更接近 0, 那么

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT(\ll T_c)}\right) - 1}$$

还成立吗? 显然不成立.

因为此时  $\exp\left(\frac{\epsilon}{kT(\ll T_c)}\right) - 1 \rightarrow 0$ , 则积分函数趋于  $\infty$ , 相当于 0 能级的粒子数很大, 不能忽略,, 也就是说上式右端此时不能等于  $n$ , 而是小于  $n$ .

试想: 当温度趋近于 0 K (小于  $T_c$ ) 时, 所有的 (大量的) 粒子将会聚集在 0 能级.

# 玻色-爱因斯坦凝聚

当温度趋近于 0 K (小于  $T_c$ ) 时, 所有的 (大量的) 粒子将会聚集在 0 能级—此即玻色-爱因斯坦凝聚, 简称玻色凝聚或者 B-E 凝聚. (可以利用最小能量原理理解.)

$T_c$  称之为凝聚温度—0 能级上的粒子数不可忽略的温度上限.

0 能级上的所有粒子的集合称之为凝聚体. 凝聚体的性质如下:

- 1 凝聚体的能量和动量均为 0.
- 2 凝聚体的微观状态是确定的 (相当于微观状态数为 1), 故熵为 0.
- 3 凝聚体内的粒子对宏观压强没有贡献.

发生 BE 凝聚的条件:

- 1 降低温度, 使温度降至  $T_c$  以下 ( $T_c$  是临界条件);
- 2 增加气体分子疏密度 ( $n\lambda^3 = 2.612$  是临界条件).

## 最低能级上的粒子数密度

前面指出, 当  $T < T_c$  时,

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT(\ll T_c)}\right) - 1}$$

不成立, 因此此时 0 能级上的粒子数不能忽略, 那么可以将上式改写为

$$\begin{aligned} n &= n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT(\ll T_c)}\right) - 1} \\ &= n_0(T) + n_{\epsilon>0} \end{aligned} \quad (40)$$

其中  $n_0(T)$  表示温度  $T$  时零能级上的粒子数密度.

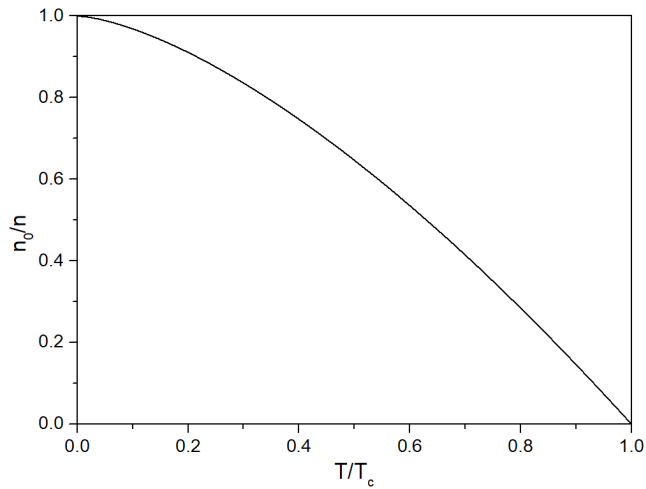
$$\begin{aligned}
 n_{\epsilon>0} &= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT(\ll T_c)}\right) - 1} \\
 &= \frac{2\pi}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{\exp\left(\frac{x}{kT_c}\right) - 1} \\
 &= n \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}
 \end{aligned} \tag{41}$$

上式用到了式(38)的结果. 故

$$n = n_0(T) + n \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \rightarrow n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \tag{42}$$

可见, 在  $T$  与  $T_c$  接近时,  $n_0$  与  $n$  具有相同的量级.





## 玻色气体在 $T < T_c$ 的内能与热容

在  $T < T_c$  时, 玻色气体的内能是  $n_{\epsilon > 0}$  的所有粒子的能量的平均统计值, 即

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon \quad (43)$$

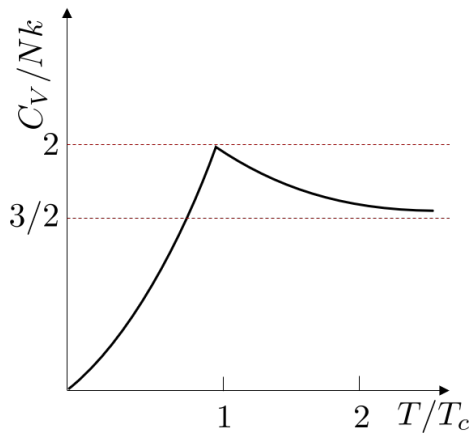
与计算  $n_{\epsilon > 0}$  的方法类似, 可得

$$U = 0.770 NkT \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (44)$$

故定容热容为

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 1.925 Nk \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (45)$$

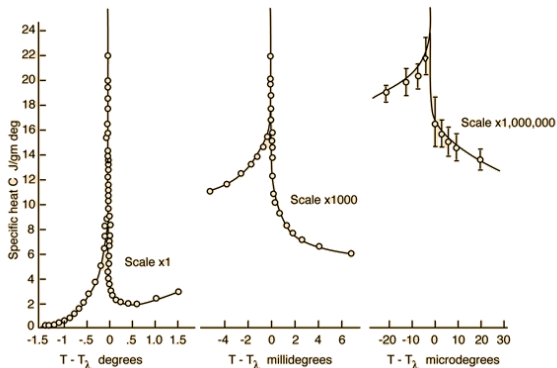
在  $T < T_c$  时, 玻色气体的  $C_V$  与  $T^{3/2}$  成正比, 在  $T_c$  时达到极大值  $C_V = 1.925 Nk$ . 高温时应趋于经典值  $\frac{3}{2} Nk$ .



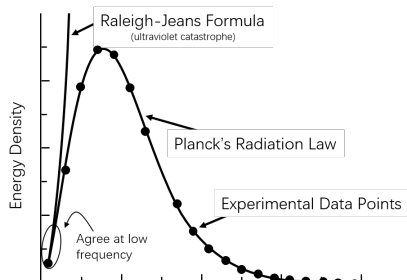
## 液氦的 $\lambda$ 相变

$^4\text{He}$  是玻色子, 大气压下沸点为 4.2 K, 液氦在 2.17 K 时发生相变, 称之为  $\lambda$  相变, 温度高于 2.17 K 时液氦为正常流体以, 称之为 He I, 温度低于 2.17 K 时, 液氦具有超流性, 称之为 He II.

$\lambda$  相变时, 液氦的热容发生突变—根据前面相变的分类, 此时属于二级相变, 又称之为连续相变.(BE 凝聚是一种连续相变)



# 平衡辐射—紫外灾难问题



## 热力学关于辐射的结论

- 内能密度  $u = aT^4 \rightarrow$  内能  $U = aT^4V$
- 辐射压强与内能密度的关系  $p = \frac{1}{3}u$
- 辐射场的熵  $S = \frac{4}{3}aT^3V$
- 辐射通量密度  $J_u = \frac{1}{4}cu = \sigma T^4$
- 吉布斯函数  $G = 0$  &  $\mu = 0$

# 光子的特性与平衡辐射场模型

- 1 光子的静止质量为 0;
- 2 光子的速度为  $c$  且是微观粒子, 经典物理不适用, 需要用相对论和量子力学

$$\varepsilon = cp, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \varepsilon = \hbar \omega;$$

- 3 光子的自旋量子数为 1, 是玻色子;
- 4 平衡辐射场中光子数不守恒—空腔内壁不停的发射和吸收光子, 导致光子气体的分布与一般的玻色分布不一样:

$$a_\ell = \frac{\omega_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} - 1} \rightarrow a_\ell = \frac{\omega_\ell}{e^{\beta \varepsilon_\ell} - 1}$$

相当于  $\alpha = 0$  (求最该然分布/玻色分布时, 因光子数不守恒—不再是约束条件, 因此拉式因子只需要  $\beta$ —因能量一定引入).

平衡辐射场看作光子气体/空腔内的辐射场是无穷多不同频率的单色平面波的叠加.

# 普朗克公式的推导—解决紫外灾难

普朗克公式是关于内能在  $\omega \sim \omega + d\omega$  区间的分布.

先解决思路:

欲求内能, 需要知道每个光子的能量和在  $\omega \sim \omega + d\omega$  区间粒子总数, 然后求和. 根据  $\varepsilon = \hbar\omega$ ,  $\omega \sim \omega + d\omega$  区间相当于能量区间  $\hbar(\omega \sim \omega + d\omega)$ , 因此能量分布相当于求单一能量光子的分布.

或者: 求得某一能量的量子态数 (其实就是简并度...), 求得每个量子态上的平均粒子数 (其实就是  $a_\ell/\omega_\ell$ ), 然后乘以每个光子的能量 (其实就是  $\hbar\omega$ ), 得内能.

**量子态数:** 三维空间, 一定体积  $V$ , 使用动量球坐标

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \quad (46)$$

考虑到光子的自旋量子数为 1, 则量子态数须乘以 2 (为什么没有 0 的自旋量子态.....), 故

$$\frac{8\pi V p^2}{h^3} dp \quad (47)$$

又  $p = \hbar\omega/c \rightarrow dp = (\hbar/c) \omega$ , 所以量子态数变为

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (48)$$

根据分布  $a_\ell = \omega_\ell / (e^{\hbar\omega/kT} - 1)$  得**每个量子态上的平均粒子数**

$$\frac{a_\ell}{\omega_\ell} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (49)$$



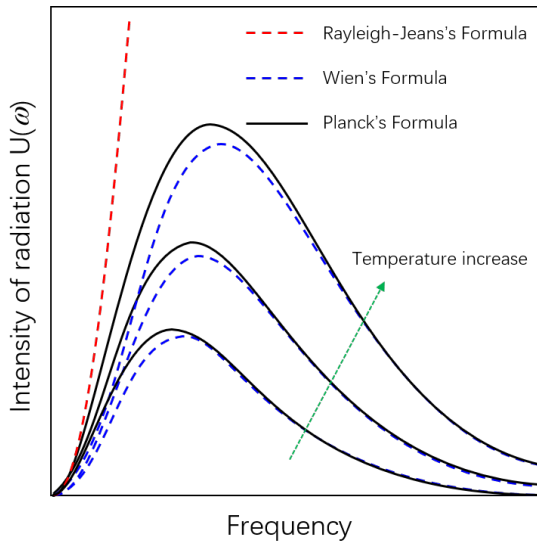
故在  $\omega \sim \omega + d\omega$  区间内的总粒子数为

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (50)$$

因此内能按频率的分布为

$$\begin{aligned} U(\omega) d\omega &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \cdot \hbar\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \end{aligned} \quad (51)$$

此即普朗克公式.



# 普朗克公式的简单讨论

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

低频近似  $\hbar \omega \ll kT$

普朗克公式近似为瑞利-金斯公式

$$U(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad (52)$$

高频近似  $\hbar \omega \gg kT$

普朗克公式近似为维恩公式 (好像是一个经验公式....)

$$U(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} d\omega \quad (53)$$

高频近似公式说明: 空腔内几乎不存在高频光子.

# 辐射场总内能

对上式进行积分, 即

$$\begin{aligned}
 U &= \int_0^\infty U(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} d\omega \\
 &= \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4 \quad (\text{Comparison : } aT^4 V)
 \end{aligned} \tag{54}$$

结果与热力学得到的公式一样. (热力学之所能得到正确的结果, 是因为我们提前知道了光压强与辐射能的关系)

# 维恩位移定律

维恩位移定律描述的是内能密度的最大值对应的频率与温度之间的关系. 已知

$$U(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \quad (55)$$

将上式对  $\omega$  求导得

$$3 - 3e^{-x} = x \quad (56)$$

其中  $x = \hbar \omega / kT$ , 此为超越方程, 只能数值求解 (表格求解) 或者画图求解. 画图求解:  $f(x) = 0$ —动画演示..... 解得

$$x \approx 2.8214 \rightarrow \omega_m \propto T \quad (57)$$

$\omega_m$  正比于温度  $T$ , 此即维恩位移定律 (看前图).

# 巨配分函数求光子气体的内能, 光压强, 熵等

对于光子气体 (玻色系统), 其巨配分函数

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \right) \\ &= - \sum_{\ell} \omega_{\ell} \ln \left( 1 - e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \right) \quad (\leftarrow \alpha = 0)\end{aligned}\tag{58}$$

离散换连续求和

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 \left( 1 - e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \right) d\omega \\ &= \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}\end{aligned}\tag{59}$$

## 光子气体的内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 V = a T^4 V \quad (60)$$

## 光子气体的压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 \quad (61)$$

与  $U$  的表达式比较得

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (62)$$

## 光子气体的熵

$$S = k \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4 V}{c^3 \hbar^3} T^3 V = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (63)$$

## 普朗克公式的波动物理图像

空腔内的辐射场是无穷多个单色平面波的叠加, 具有一定偏振方向和波矢的平面波可以看作一个振动自由度. 根据量子力学, 一个振动自由对应的能量为

$$\varepsilon = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (64)$$

一定频率, 波矢和偏振的平面波与具有一定能量, 动量和自旋投影的光子状态对应, 因此当平面波处在量子数为  $n$  的状态时, 相当于存在状态相应的  $n$  个光子. 根据玻色分布,  $n$  的平均值为

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

粒子观点:  $\bar{n}$  为平均粒子数, 波动观点  $\bar{n}$  是平均量子数. 这样波动和粒子图像就统一起来了 (我感觉: 试图建立这样的图像联系, 只会适得其反). 高频时,  $\bar{n} \rightarrow 0$ , 于是高频自由度被冻结.



# 基础认识

电子属于费米子, 因此必须使用费米统计进行处理. 若电子 (气体) 满足经典极限条件  $n\lambda^3 \ll 1$ , 可以使用玻尔兹曼统计. (对于玻色分布的情况亦是如此)

金属原子结合成金属之后, 价电子脱落成为公有电子, 可以认为电子是近独立自由粒子, 金属构成了容纳电子气体的容器.

一般情况下, **金属中的电子气强简并气体**.

以 Cu 为例进行估算: Cu 的质量密度:  $\rho \simeq 10 \text{ g/cm}^3$ , 摩尔质量  $M = 63 \text{ g/mol}$ . 一个 Cu 原子有一个价电子, 相当于一个 Cu 原子贡献一个公有电子, 则电子气体密度约为  $n = \rho \cdot N_A / M \simeq 10^{23} / \text{cm}^3$ . 电子质量  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ . 故

$$n\lambda^3 = n \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \simeq \frac{10^7}{T^{3/2}}$$

因此, 一般情况下的电子气体均为强简并气体.

电子为什么对热容没有贡献..... 本节之后可以定量上对其有更深入的理解.

# 电子气体化学势的数值要求

费米分布

$$a_\ell = \frac{\omega_\ell}{e^{\frac{\varepsilon_\ell - \mu}{kT}} + 1} \quad (65)$$

化学势通过粒子数守恒来确定, 即

$$\sum_\ell a_\ell = \sum_\ell \left( \frac{\omega_\ell}{e^{\frac{\varepsilon_\ell - \mu}{kT}} + 1} \right) = N \quad (66)$$

将上式离散化连续积分

$$\sum_\ell \rightarrow \int \quad \text{and} \quad \omega_\ell \rightarrow \text{态密度}$$

考虑到电子的自旋为  $\frac{1}{2}$ , 故自旋简并度为 2, 因此态密度为

$$D(\epsilon) d\epsilon = 2 \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (\epsilon)^{1/2} d\epsilon \quad (67)$$

故

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty 2 \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (\epsilon)^{1/2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} d\epsilon \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{(\epsilon)^{1/2}}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} d\epsilon \end{aligned} \quad (68)$$

$\mu$  是温度  $T$  和数密度  $n$  的函数.

# $T = 0$ K 时的电子分布与化学势以及费米量的定义

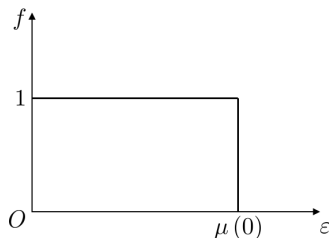
平均每个量子态上的电子分布为

$$f = \frac{a_\ell}{\omega_\ell} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\ell - \mu}{kT}} + 1} \quad (69)$$

以  $\mu(0)$  表示 0 K 时电子的化学势, 则有

$$\begin{cases} f = 1, & \varepsilon < \mu(0) \\ f = 0, & \varepsilon > \mu(0) \end{cases} \quad (70)$$

高于  $\mu(0)$  的能级上没有粒子.  $\mu(0)$  是电子 0 K 时的最高能级 (与玻色子比较).



将分布代入  $N$  的表达式有

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} (\epsilon)^{1/2} d\epsilon \quad (71)$$

解得

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \propto n^{2/3} \quad (72)$$

$\mu(0)$  一般称之为**费米能级**, 其量级一般在 10 eV 左右 (类氢原子基态能级的量级).

定义**费米动量**  $p_F$ , 即

$$\mu(0) = \frac{p_F^2}{2m} \rightarrow p_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \cdot \hbar \quad (73)$$

$p_F$  表示 0 K 时电子的最大动量. 引入**费米速率**

$$v_F = \frac{p_F}{m} \quad (74)$$

定义费米温度

$$\mu(0) = kT_F \quad (75)$$

$T_F$  量级为  $10^5$  K.

## 0 K 时电子气体的物理量

### 0 K 时的内能

$$U(0) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{3}{5} N \mu(0) = 0.6 N \mu(0) \quad (76)$$

上式来自于式(68). 故 0 K 时, 一个电子平均能量为  $0.6\mu(0)$ .

### 0 K 时压强

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \mu(0) = 0.4 n \mu(0) \quad (77)$$

此电子气体压强很大, 量级  $10^{10}$  pa. 如此高的压强 (泡利不相容原理和电子高密度造成), 电子没有飞出来伤害我们, 是因为离子的吸引力保护了我们.

0 K 时熵因为电子从最低能量排列到最高能量, 且电子全同不可分辨, 故微观状态确定, 因此熵为 0, 符合热力学第三定律.

## 做一个不恰当的估算费米量—能力拓展

0 K 时, 电子从最低能量排到最高能量, 因此若电子都在最低能量, 内能为 0, 当电子都处在费米能级时, 内能为  $N\mu(0)$ , 因此估算总内能为  $0.5N\mu(0)$ —精确值为 0.6.

0K 压强的估算可以利用  $\frac{2}{3} \frac{U(0)}{V}$ . 也可以换一种估算. 电子都在最低能级时,  $p = 0$ , 电子都在最高能级时,  $p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon} = \frac{2}{3}n\mu(0)$ , 故压强为  $\frac{1}{3}n\mu(0)$ —精确值为 0.4.

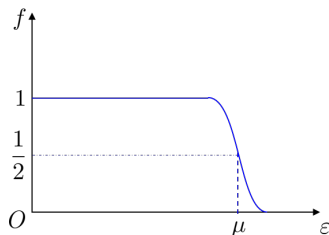
离子吸引力可以拉住电子吗? 怎么估算.....



# $T > 0$ 时电子气体的分布

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \quad (78)$$

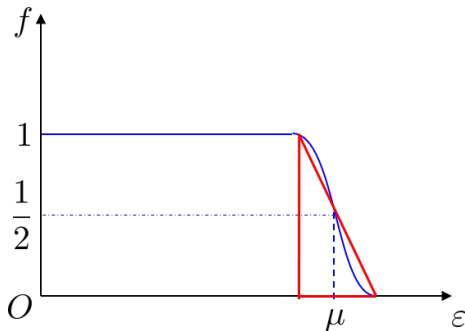
$$\begin{aligned} f &> \frac{1}{2} & \varepsilon < \mu \\ f &= \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu \\ f &< \frac{1}{2} & \varepsilon > \mu \end{aligned} \quad (79)$$



注意到  $\varepsilon - \mu$  在指数上, 因此, 当能量  $\varepsilon$  在  $\mu$  附近 (量级为  $kT$ ) 时,  $f$  才有区别于  $T = 0$  K 时的变化.

帮助理解: (任何) 粒子都喜欢低能量的稳定态, 可以认为电子更喜欢 0 K 的状态, 故在 0 K 时电子从能级 0 开始排列; 当温度升高时, 温度 '扰动' 电子, 让电子 '不安分', 那些边缘电子 (在  $\mu(0) - kT$  范围) 被激发到高一点的能级.

# 电子对热容的贡献



根据分布知, 只有在能量  $\mu$  (指  $\mu(0)$ ) 附近, 量级为  $kT$  范围内的电子对热容有贡献. 对热容进行估算.

设对热容有贡献的电子数为  $N_{eff}$ , 则根据分布

$$N_{eff} \simeq \frac{kT}{\mu} N \quad (80)$$

将有效电子看作是自由电子, 则每个电子的能量为  $\frac{3}{2}kT$ , 则总的有效电子的能量为

$$U_{eff} = N_{eff} \frac{3}{2} kT = \frac{kT}{\mu} N \cdot \frac{3}{2} kT = N \frac{3}{2} \frac{1}{\mu} k^2 T^2 \quad (81)$$

根据热容定义有

$$C_V^e = 3Nk^2 \frac{T}{\mu} = 3Nk \frac{T}{T_F} \quad (82)$$

一般  $T_F$  的量级在  $10^5$  K, 故一般温度下,  $C_V^e \rightarrow 0$ , 也就是说一般情况下, 电子对热容没有贡献.

注意: 系数不重要! 因为都是估算!

## 关于电子热容的说明

上面的估算已经能够准确体现电子对热容的贡献特征, 精确的计算与上面的估算结果只体现在系数上.

总而言之, 言而总之, 常温下, 电子的热容远小于离子振动的热容. 但是在低温范围内, 离子振动的热容非常小 (爱因斯坦理论表明呈准指数衰减, 德拜理论表明呈  $T^3$  衰减), 比电子热容的  $T$  形式衰减快, 故温度足够低的情况下, 电子热容将大于离子振动的热容.

# 关于金属中将共有电子看作自由电子的说明

金属中的共有电子看作自由电子, 是一种近似, 且是一种粗糙的近似.

忽略的作用包含: 离子-电子作用, 电子-电子作用.

关于 '裸' 电子和准电子:

