

1 2015年平衡态统计物理学教学内容安排（以实际上课为准）

9月14日

介绍课程安排，课程要求，考核方式，作业提交，和答疑时间等事项。

漫谈：（1）什么是平衡态统计物理学？

（2）她与物理中其它学科的不同和相同点？对比力学，电磁，和量子等说明什么是统计力学量。

（3）她在跨学科中的研究中起的作用？

（4）统计物理所包括的范围和内容。

（5）统计物理学与热力学的关系。

（6）热力学和统计物理学的任务，以及本课程的目的。

（7）热力学的着眼点和统计物理的着眼点，由此在描述中的不同和相同之处。

（8）从理想气体→范德瓦尔斯方程→液相的存在→相图和相变→玻色-爱因斯坦凝聚→相互作用系统→临界现象简单地勾画出本课程将要讲述的理论体系。

热力学基本概念

热力学系统，相互作用，外界，孤立系以及构造的可能性，闭系以及构造的可能性，开系以及构造的可能性，热力学平衡态，弛豫时间，热动平衡，热力学状态和描述，状态变量，广延量和强度量，“热力学力”和“热力学位移参量”共轭对，热力学极限，稳态和平衡态，状态空间。

9月16日

热力学基本概念（继续）

状态方程以及获得的方法，热力学过程，非平衡态，准静态过程和判据，状态空间中准静态过程描述，可逆过程，不可逆过程，平衡条件。

热力学定律

热力学第零定律，热接触，温度，态函数。

功，热，化学势，电场和磁场下电介质和磁介质中的功表示，迈尔-焦耳-亥姆霍兹能量守恒和转换，热力学第一定律。

理想气体的卡诺循环，热功转换的效率，磁致冷热力学循环，逆卡诺热机，热力学第二定律，克劳修斯表述和开尔文表述，两个表述的等价说明，定律中“不引起其它变化”的意思，自发过程的说明。

9月21日

卡诺定理和证明，克劳修斯不等式，熵和热力学基本方程，再论可逆性和不可逆性，*热力学第二定律的喀喇塞特瑞表述，*喀喇塞特瑞原理和熵，熵增加原理，热力学优化，*Curzon-Ahlorn循环和最大输出功率理论。【*部分未讲】

9月23日

状态空间的绝热曲面， $T - V$ 平面上通过所选择点的可逆绝热路径的唯一性的证明，热力学基本方程，热力学势和麦克斯韦关系。

9月28日

吉布斯-杜亥姆关系式，热力学响应函数，热弹性效应，磁热力学（顺磁性，抗磁性），磁系统的热力学循环，热动平衡判据，其它判据。

9月30日

热力学系统的平衡条件，熵和热力学势的函数性质，热力学系统的平衡稳定条件。

10月12日

单元复相系的基本概念引入，单元系的复相平衡条件，相变的热力学，由范德瓦尔斯方程引入液-气相变，相平衡和相图，平衡相变和克劳修斯-克拉伯龙方程，超导体热力学，二级相变。

10月14日

临界点，临界指数，多元系热力学的引入，多元系的热力学基本方程，多元系的复相平衡条件，吉布斯相律，多元单相系的化学反应，赫斯定律和基尔霍夫方程，化学平衡条件。

10月19日

化学平衡条件（续），溶液，热力学第三定律。

10月21日

绝对熵和绝对零度，热力学基本假设回顾和总结。

10月26日

统计力学与热力学研究方法的对比介绍，统计物理方法的特点，统计物理中系统的分类，系统微观运动状态的描述，包括：经典和量子相空间，状态代表点（可区分粒子和不可区分粒子），微观状态的度量和微观状态数，相空间中的相轨道，守恒量和可达到的相空间。

10月28日

宏观测量和时间平均，系综概念的建立，系综和相空间平均，几率分布函数，系综平均和系综分布函数，刘维尔定理，局域密度是运动常数和相体积是运动常数。

11月2日

举例演示经长时间后几率分布被细分并逐渐分布在可达到相空间整个体积，平均的时间相关性，时间平均和系综平均，各态历经假设（孤立系轨道不自相交性，各态历经定理，*Poincare 重现定理），等几率原理，统计系综，微正则系综，能态密度，微正则分布的热力学公式，熵的统计力学定义。【*部分未讲】

11月4日

正则系综，正则分布的导出，正则系综的配分函数的性质，正则分布的热力学公式。

11月09日

巨正则系综， $T - \mu$ 分布和 $T - p$ 分布，巨正则配分函数，巨正则分布的热力学公式，涨落。涨落的准热力学理论

11月11日

继续涨落的准热力学理论。量子理想气体。由巨正则系综导出玻色-爱因斯坦，费米-狄拉克，麦克斯韦-玻尔兹曼三种分布。讨论经典极限问题。热力学公式：
（1）理想系统的压强；（2） T, V, μ 和 T, V, N 两种情形下，三种气体的压强关系；（3）普适压强-内能（ $P - E$ ）关系式；（4）内能和熵。弱简并理论玻色气体的状态方程以及量子修正的分析。

11月18日

期中考试。

11月23日

玻色-爱因斯坦凝聚。凝聚区的热力学性质：压强，熵，热容量，和压缩系数。保持温度不变来改变密度时，玻色-爱因斯坦凝聚对应的克拉伯龙方程。讨论一维，二维，三维盒子中有质量和无质量玻色子的玻色-爱因斯坦凝聚。

11月25日

辐射的统计理论。瑞利-金斯定律，辐射场中能量密度的经典计算。黑体辐射的普朗克量子理论。光子气体理论（采用玻色-爱因斯坦分布的计算）。零化学势的分析。维恩移动定律。辐射通量。黑体辐射的热力学性质：亥姆赫兹自由能，熵，热容量，压强，吉布斯自由能。

11月30日

晶格的热振动和固体的热容量，实验观测介绍。经典理论（杜隆-珀替定律）。独立玻色子模型和爱因斯坦固体热容量理论。零点能分析。德拜理论。固体中的声子。德拜频率的引入和物理意义讨论。固体热力学性质：亥姆赫兹自由能，熵，压强，和膨胀系数。

12月2日

理想费米气体。化学势的分析。弱简并理论费米气体的状态方程以及量子修正的分析。强简并理论费米子气体（金属中的自由电子）引入。费米能，费米球，和费米动量。有限温度下强简并理论费米气体的配分函数计算。费米积分的低温下索莫菲近似。

12月7日

低温下费米气体的亥姆赫兹自由能，平均粒子数和化学势的移动。内能和熵的计算。电子的热容量。电子气的顺磁性和磁化率。通过磁化率的测量确定态密度的讨论。*朗道抗磁性。无相互作用费米气体压强与温度的依赖关系。讨论和分析经典理想气体，玻色-爱因斯坦凝聚，和电子气体压强对温度趋于零时的差异。*费米-狄拉

克分布函数的应用（费米能附近的电子行为）：半导体的电导，热电子发射，和光电发射。【*部分未讲】

12月9日

回顾量子理想气体的性质：a) 简并性和自旋统计属性；b) 弱简并下理想玻色和费米气体的状态方程；c) 强简并下的玻色-爱因斯坦凝聚、光子气体、费米能、和有限温度下费米气体热容量特征。引入实际气体，多原子分子和混合气体的概念。单原子分子理想气体中求和化积分（ h 和 $N!$ 的引入）。吉布斯佯谬。引入波恩-欧本海默近似下，双原子分子的描述。双原子分子的原子核部分的量子力学能量解简介，给出内部自由度描述的振动和转动能量谱；双原子分子的正则配分函数、内能、热容量的一般表达式；平动贡献（配分函数、内能、热容量）；振动贡献（配分函数，特征温度的引入，内能，热容量，高温和低温情形的讨论）；转动贡献：异核情形和同核双原子分子，配分函数，特征温度的引入，高温下（配分函数，内能和热容量），低温下（配分函数，内能和热容量），讨论中间温度区的计算。

12月14日

回顾双原子分子内部自由度对内能和热容量的贡献。混合理想气体的引入和巨正则配分函数（含内部自由度）。混合理想气体的热力学公式。道尔顿分压定律和熵。气体扩散的熵增加。非理想气体的引入。配分函数和位形积分。非理想气体的状态方程。位形积分的计算和维里系数。

12月16日

给定相互作用势下的第二维里系数计算。范德瓦尔斯气体方程。相变的提示。梅逸集团展开简介。自旋模型的引入，顺磁性固体，平均磁化强度的性质。经典自旋模型的平均场理论引言。伊辛模型。伊辛模型的配分函数和热力学函数。

12月21日

平均场近似下由磁场时配分函数的求解：外斯分子场。磁化强度，内能，和熵。自发磁化：自由能表达式的求解。铁磁-顺磁相变。临界温度。临界指数。

12月30日

相变时系统热容量和熵的变化。一维伊辛模型的严格解。整个学期讲授内容的重点回顾。

2 课程补充材料

2.1 —————11月11日课程补充材料—————

2.1.1 引子

经典力学中，由于至少在原理上我们能够根据粒子的轨迹来标定它们，从而全同粒子依然是可区分的。一旦每个粒子的初始位置和动量精确地确定，经典相空间代表点沿轨迹移动所扫过的点原则上能够确切地确定。因而，处于任意经典相空间代表点的粒子全同性由确定的关系与某一初始条件相联系，而不会与标记着的另一轨迹所混淆。因此，在经典力学中，即便是全同的粒子，原则上依然是可区分的。当然，我们不得不承认实际操作上不可能对对粒子系统无限精确完整地求解运动方程。

相反，在量子力学中，全同粒子绝对地不可区分。由于粒子的标签没有动力学意义，交换两个全同粒子的坐标或标签对描述它们的波函数至多只改变一单位模的相因子而已。与经典所不同的是，即使在原则上课不可能同时随意精确地确定一粒子的位置和动量。这对共轭变量被同时确定的精确性受到海森堡测不准关系 $\Delta q \Delta p > h$ 的限制。也就是说，一个变量的精确测定必然导致其共轭变量不确定性相对的大。因此，经典相空间代表点的集合无法绝对予以确定，以至于系统演化也不能局限成相空间中纤细的轨迹。每个粒子的轨迹初始地就由不确定性展宽，使得演化变得模糊和弥散，更像在色散介质中传播的波包扩散开来。然而，量子波包本质上即使没有色散介质它也会展开。

在某些环境下，这两种显然冲突的图像能够变得相相似。当波包相当地紧凑，而且系统的密度充分的小使得不同波包稀有交叠，那么 we 可根据它们波包所遵循的轨迹来区分粒子。当一对波包重叠时，由此出现的量子效应引起的小修正需要考虑，但是在适当条件下其它的经典描述可以依然相当的精确。经典图像的适用性由热波长掌控。热波长对应于粒子热动量 $p_B = \sqrt{2\pi m k_B T}$ 的德布罗意波长

$$\lambda_T = \frac{h}{p_B} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

波包的宽度与粒子动量成反比。而动量正比于质量和麦克斯韦-玻尔兹曼分布峰附近的速度。因此，质量大或高温将由小的 λ_T ，从而使得经典近似变得很合适。而小的质量或低温会导致大的 λ_T ，加大了波包之间的交叠，这就需要量子描述。因此，量

子力学行为的重要与否由量子浓度来判断。量子浓度定义为

$$n_Q = \frac{N}{gV} \lambda_T^3$$

它是波包占据的体积与每个粒子所占有的体积之比，其中 g 是相空间中点的多重性因子（简并性）。对内禀角动量 s 的粒子， g 取值 $2s+1$ 。在还有其他内自由度时，这个 g 还会更大。

当 $n_Q \ll 1$ 时，可近似地用经典图像，但是当 n_Q 趋于1时，会出现非经典行为。

有必要认识到即使经典描述很有用，量子力学的全同粒子的不可分辨性依然有着重要的后果。为了解决吉布斯佯谬在数经典状态时仍然必须考虑不可分辨性来得到广延的热力学势。

同样，为了刻划熵必须对相空间做相格计算。

2.1.2 量子理想气体

首先我们利用前面给出的巨正则分布，在考虑粒子统计特性后，推导出三种分布。

巨正则分布对应于体积不变下一序列简并度为 $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_a, \dots)$ 的能态 $(E_1, E_2, \dots, E_a, \dots)$ 在粒子数为 N 情形的状态呈现的几率 $(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_a, \dots)$ 。

我们知道系统的统计性质完全由各个单粒子量子态上的粒子数所确定。那么，有多少粒子在 ρ_a 这样的几率下处在单粒子能态 ϵ_s 也对应地形成一个序列 $(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$ 。这种处于各个单粒子量子态的一组粒子数被称为粒子数对单粒子态的一个分布。

【注意不要把单粒子态与整个系统的微观状态混淆。】

设 s 表单粒子量子态。处在量子态 s 上的粒子数记为 n_s 。一组完整 n_s 构成的集合 $\{n_s\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的分布，简称分布。

通常，满足上面两式的分布 $\{n_s\}$ 出现的几率并不相同。通常所感兴趣的是在某一个给定单粒子量子态 s 上出现粒子数 n_s 的平均值 \bar{n}_s 。

由一组完整的平均值 \bar{n}_s 构成的集合 $\{\bar{n}_s\}$ 称为系统粒子数按单粒子量子态的平均分布。

用 $E_a(N, V)$ 记 N 粒子系统的能量状态，粒子的量子态记为 ϵ_s ，第 s 个单粒子态的占据数记为 $n_s(E_a) = n_s[a]$ ，那么系统的量子态 j 由 $\{n_s\}$ 描述。也就是说 $a = \{n_1, n_2, \dots, n_\infty\}$ ，使得

$$N = \sum_s n_s[a]$$

和

$$E_a = \sum_s \epsilon_s n_s[a]$$

对无相互作用的量子气体，我们有

$$Z(T, V, N) = \sum_a \omega_a e^{-\beta E_a} = \sum_{\{n_s\}} \omega_{\{n_s\}} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s}$$

其中求和 $\sum_{\{n_s\}}$ 中的 $\{n_s\}$ 要满足约束条件 $N = \sum_s n_s$ 。

这个约束引起数学问题。我们不得不采用巨正则配分函数来回避这个问题。

$$\begin{aligned} \Xi(T, N, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_{\{n_s\}} \omega_{\{n_s\}} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}} \omega_{\{n_s\}} e^{-\alpha \sum_s n_s} e^{-\beta \sum_s \epsilon_s n_s} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}} \omega_{\{n_s\}} \prod_s [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \\ &= \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \cdots \prod_s \prod_{\omega_s} [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}]^{n_1} \right)^{\omega_1} \left(\sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)}]^{n_2} \right)^{\omega_2} \cdots \\ &= \prod_k \left(\sum_{n_s=0}^{n_s^{\max}} [e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{n_s} \right)^{\omega_k} \end{aligned}$$

(1) 电子，质子， ^3He 等是费米子。从自旋统计角度上讲，自旋为半整数的是费米子。对费米子，泡利不相容原理禁止多于一个的粒子占据这个状态。因此， $n_s = 0$ 或 1 ，由此给出费米-狄拉克统计的配分函数

$$\Xi_{FD} = \prod_s [1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{\omega_s}$$

(2) ^4He ，D核等是玻色子。从自旋统计角度上讲，自旋为整数的是玻色子。对玻色子，由于非负整数个玻色子可以占据单一量子态。因此， $n_s = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ，由此给出玻色-爱因斯坦统计的配分函数

$$\Xi_{BE} = \prod_s \left[\sum_{n_s=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{n_s} \right]^{\omega_s} = \prod_s [1 - e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}]^{-\omega_s}$$

其中我们使用了关系式 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = (1 - x)^{-1}$ ， $x < 1$ 。

由(1)和(2)，我们有

$$\Xi_{FD/BE} = \prod_s (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s} = \prod_s \Xi_s^{FD/BE}$$

其中

$$\Xi_s^{FD/BE} = (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s}$$

由公式

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_\beta = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_T$$

可求得平均粒子数为

$$\begin{aligned} \bar{N}_{FD/BE} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_{FD/BE}}{\partial \mu} \right)_T \\ &= \pm k_B T \beta \sum_s \omega_s \frac{\pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} \\ &= \sum_s \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} \end{aligned}$$

它可以写成

$$\bar{N}_{FD/BE} = \sum_s \bar{n}_s^{FD/BE}$$

单粒子状态s中的平均粒子数为

$$\bar{n}_s^{FD/BE} = \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1}$$

或

$$\begin{aligned} \bar{n}_s^{FD/BE} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_s^{FD/BE}}{\partial \mu} \right)_T \\ &= \pm k_B T \omega_s \frac{\pm \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}} \\ &= \frac{\omega_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} \pm 1} \end{aligned}$$

2.1.3 经典极限

费米和玻色两情形都将重现经典极限。在高温下 $\beta \ll 1$ ，泰勒展开使得

$$\begin{aligned} \Xi_s^{FD/BE} \Big|_{\text{classical limit}} &= (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})^{\pm \omega_s} \\ &= [\exp(\pm e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)})]^{\pm \omega_s} \\ &= \exp[\omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] \end{aligned}$$

在经典极限下啊，我们希望粒子的平均距离 d_0 ($\bar{N}/V \simeq d_0^{-r}$) 比德布罗意波长 λ 压迫长，即经典时有

$$d_0 \gg \lambda$$

这导致 $e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \ll 1$ 。由于 $\epsilon_s > 0$ ，剩下的就是要求 $e^{\beta\mu} \ll 1$ 。由于

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N}}{V} &= \frac{1}{V} \sum_s \omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \\ &= \frac{1}{V} e^{\beta\mu} \sum_s \omega_s e^{-\beta\epsilon_s} \\ &= \frac{1}{V} e^{\beta\mu} \int \frac{d^r q d^r p}{h^r} e^{-\beta\epsilon(p)} \\ &= \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^r} = \lambda^{-r} e^{\beta\mu} \end{aligned}$$

如果 $e^{\beta\mu} \ll 1$ ，那么 $\frac{\bar{N}}{V} \ll \lambda^{-r}$ ，即， $d_0^{-r} \ll \lambda^{-r}$ 。则有

$$d_0 \gg \lambda$$

因此， $e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \ll 1$ 使得我们回到经典极限。

经典极限下的粒子数分布为

$$\begin{aligned} \bar{a}_s^{MB} &= k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_s}{\partial \mu} \right)_T \\ &= k_B T \omega_s [\pm \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] \\ &= \omega_s e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} \end{aligned}$$

这正是麦克斯韦-波尔兹曼分布。

需要强调的是：在上面的分析中，高温意味着 $k_B T \gg \Delta\epsilon$ （分立性模糊）和粒子间距远远大于德布罗意热波长（量子全同性不重要）。只有分立性和量子全同性不重要同时满足才能回到经典情形。

对玻色-爱因斯坦分布，如果基态的能量为零，则基态的占据数为

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

但是占据数必须是非负的，那么

$$e^{-\beta\mu} - 1 \geq 0$$

$$e^{-\beta\mu} \geq 1$$

这要求

$$\mu \leq 0$$

这就是说，化学势必须小于基态能量自洽地保证平均占据数为正。

对费米-狄拉克分布，粒子数总为正，化学势可正可负。但是需注意

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1}$$

费米-狄拉克分布的这个定性特征表现为分布有个量级为 $k_B T$ 宽度的坠落。在 $\varepsilon > \mu$ 和 $\varepsilon < \mu$ 的 $k_B T$ 宽度内的对称性称为粒子-空穴对称。在 $T \rightarrow 0$ 极限下，在 $\varepsilon = \mu$ 形成垂直的峭壁，对应的 $\varepsilon = \mu$ 称为费米能（费米能级）。如果温度足够的低，要求 $\mu > 0$ 。这是由于，如果 $\mu < 0$ ，

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1} = \frac{1}{e^{\beta|\mu|} + 1} \rightarrow 0$$

也就是说温度非常低的话，负 μ 下，没有粒子。所以，对有限粒子数情形，必须 $\mu > 0$ 。这是强简并费米子情形。

再回顾为了获得经典极限，如果温度不是十分高，我们必须取占据数0的极限来避免粒子间的量子干涉。化学势是把粒子添加到系统所要做“功”的量度。因而，我们必须使得化学势非常的小， $\mu \searrow -\infty$ 。

在这个极限下，玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克分布都趋向与麦克斯韦-波尔兹曼分布

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \lim_{\mu \searrow -\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} \\ &= \lim_{\mu \searrow -\infty} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} e^{\beta|\mu|} \mp 1} \\ &= e^{-\beta|\mu|} e^{-\beta\varepsilon_i} = N e^{-\beta\varepsilon_i} \end{aligned}$$

其中

$$N = e^{-\beta|\mu|} = e^{\beta\mu}$$

是由系统中总粒子数确定的归一化常数。

注意到 $\mu \rightarrow -\infty$ ，对应于远离量子效应情形。对玻色子量子效应在 $\mu \simeq 0$ 非常明显，而对费米子量子效应在 $\mu > 0$ 非常明显。

2.1.4 热力学公式

(1) 理想系统的压强

我们先回到我们以前定义的巨热力势 $\Omega(T, V, \mu)$

$$J(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln \Xi$$

因为基本方程给出

$$\overline{E} = U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

则

$$\Omega(T, V, \mu) = TS - pV + \mu N - TS - \mu \overline{N} = -pV$$

即

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln \Xi(T, V, \mu)$$

其中

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \\ &= \sum_{\text{microstates}} e^{-\beta(H - \mu N)} \end{aligned}$$

这里求和是对所有可能的微观状态求和（所有可能的粒子占据情形）。

下面我们利用这个公式来讨论压强性质。

由

$$\Xi_s^{BE}(\beta, \mu) = \frac{\omega_s}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}}$$

和

$$\Xi_s^{FD}(\beta, \mu) = \omega_s (1 + e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)})$$

压强为

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi(T, V, \mu) = \mp \omega_s \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)})$$

而经典极限，使得化学势非常的小， $\mu \searrow -\infty$ ，则有

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \mp \omega_i \ln (1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \\ &= \mp \omega_i \ln (1 \mp e^{-\beta \varepsilon_i} e^{-\beta |\mu|}) \\ &\approx \mp \omega_i \ln \exp (\mp e^{-\beta \varepsilon_i} e^{-\beta |\mu|}) \\ &= \omega_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \end{aligned}$$

（2）由压强我们可以看到费米子和玻色子系统的区别。（a）如果 T, V, μ 相同，则由相同单粒子能量态的粒子所组成系统的压强表现出

$$p_{BE} > p_{MB} > p_{FD}$$

取

$$x = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$

我们来比较 $-\ln(1-x)$, $\ln e^x$, 和 $\ln(1+x)$ 。由于 $x \in (0, 1)$ 时, 我们有

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

和

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \cdots > 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots = e^x > 1 + x$$

则

$$-\ln(1-x) > x > \ln(1+x)$$

从而得到

$$p_{BE} > p_{MB} > p_{FD}$$

这时, 粒子数不同,

$$N_{BE} > N_{MB} > N_{FD}$$

从而撞击器壁的力就各不相同, 以至于表现出来的压强不同。

相反, (b) 如果 T , V , N 相同 (这种情形比上面情形更为人感兴趣), 则有

$$p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}$$

我们来证明之。考虑到

$$\frac{p_{FD}V}{k_B T} = \ln \Xi_{FD}$$

和

$$\frac{p_{BE}V}{k_B T} = \ln \Xi_{BE}$$

而

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi_{MB}}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{\beta} \sum_s \omega_s \beta e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)} = \ln \Xi_{MB}$$

所以

$$\frac{p_{MB}V}{k_B T} = \ln \Xi_{MB} = \langle N \rangle$$

因此, 我们需要来证明

$$\ln \Xi_{FD} > \langle N \rangle > \ln \Xi_{BE}$$

鉴于 N 不变, 那么 $\langle N \rangle_{FD} = \langle N \rangle_{BE} = \langle N \rangle$ 。

我们来看第一个不等式

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{FD} - \langle N \rangle_{FD} &= \omega_i \ln(1+x) - \frac{\omega_i}{1+x^{-1}} \\ &= \omega_i \left[\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \right] \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} - x \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(1 - \frac{1}{n}\right) x^n\end{aligned}$$

由于 $x > 0$ ，所以 $\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} > 0$ 。那么

$$\ln \Xi_{FD} - \langle N \rangle_{FD} > 0$$

意味着

$$p_{FD} > p_{MB}$$

同理

$$\begin{aligned}\ln \Xi_{BE} - \langle N \rangle_{BE} &= -\omega_i \ln(1-x) - \frac{\omega_i}{x^{-1} - 1} \\ &= \omega_i \left[\ln(1-x) - \frac{x}{1-x} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln(1-x) - \frac{x}{1-x} &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} - \sum_{n=1}^{\infty} x^n \\ &= -\sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right) x^n\end{aligned}$$

因为 $x > 0$ ，所以

$$\ln \Xi_{BE} - \langle N \rangle_{BE} < 0$$

。从而

$$p_{MB} > p_{BE}$$

合起来则有

$$p_{FD} > p_{MB} > p_{BE}$$

(3) 普适压强-内能 (P-E) 关系式

$$\begin{aligned}pV &= \mp k_B T \sum_s \omega_s \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}) \\ &= \mp k_B T \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})\end{aligned}$$

其中 $D(\varepsilon)$ 是在体积 V 中单粒子态密度。

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \varepsilon_s \langle n_s \rangle = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle \\ &= \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} pV &= \mp k_B T \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ &= \mp k_B T \int d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right)' \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ &= \mp k_B T \left[\int d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right)' \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \right]_0^\infty \\ &\quad \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ &= \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \end{aligned}$$

考虑到

$$\frac{1}{h^3} \int_{q \in V} dq \int_{|p| < \sqrt{2m\varepsilon}} dp = \int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon')$$

对自由粒子

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^3} \int_{q \in V} dq \int_{|p| < \sqrt{2m\varepsilon}} dp &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\varepsilon \left(\sqrt{2m\varepsilon'} \right)^2 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon'}} d\varepsilon' \\ &= \int_0^\varepsilon 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon'} d\varepsilon' \end{aligned}$$

得能态密度

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

注意 $D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ ，也就是说 $\varepsilon = 0$ 时， $D(\varepsilon) = 0$ 。

由于

$$\int_0^\varepsilon \varepsilon'^{1/2} d\varepsilon' = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} = \frac{2\varepsilon}{3} \varepsilon^{1/2}$$

则有

$$\int_0^\varepsilon D(\varepsilon') d\varepsilon' = \frac{2\varepsilon}{3} D(\varepsilon)$$

帶入上面 pV 的方程

$$\begin{aligned}
 pV &= \pm k_B T \int d\varepsilon \left[\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right] \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\
 &= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \frac{d}{d\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\
 &= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \frac{\pm \beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \\
 &= \frac{2}{3} \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \\
 &= \frac{2}{3} E
 \end{aligned}$$

即

$$pV = \frac{2}{3} E$$

(4) 內能和熵

由吉布斯-杜亥姆关系式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

我們有

$$s(T, \mu) = \frac{S}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu$$

和

$$n(T, \mu) = \frac{N}{V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T$$

內能為

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{E}{V} = Ts - p + \mu n \\
 p &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n(T, \mu) &= - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \\
 &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \frac{\mp \beta e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \\
 &= \frac{1}{V} \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} \\
 &= \frac{1}{V} \sum_i n_i
 \end{aligned}$$

熵

$$s(T, \mu) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{k_B}{V} \sum_i [\pm (1 \pm n_i) \ln (1 \pm n_i) - n_i \ln n_i]$$

能量

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{k_B T}{V} \sum_i [\pm (1 \pm n_i) \ln (1 \pm n_i) - n_i \ln n_i] \\ &\quad \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \end{aligned}$$

利用

$$1 \pm n_i = 1 \pm \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} = \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

和

$$\ln (1 \pm n_i) = -\ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i (1 \pm n_i) \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln n_i \\ &\quad \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\ &= \mp \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \\ &\quad - T \sum_i n_i \ln n_i \pm \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\ &= -\frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln n_i + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\ &= -\frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] - \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \\ &\quad + \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\ &= \frac{k_B T}{V} \sum_i n_i \beta (\varepsilon_i - \mu) + \mu \frac{1}{V} \sum_i n_i \\ &= \frac{1}{V} \sum_i n_i \varepsilon_i \end{aligned}$$

(5) 使用粒子态密度的连续极限, 我们有

$$\sum_i \longrightarrow \frac{V}{(2\pi^3)} g \int d^3 k$$

压强可写成

$$p(T, \mu) = \mp \frac{k_B T}{(2\pi)^3} g \int d^3 k \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}]$$

其中 g 是内部自由度导致的动量 k 能级的简并度。

$$n(T, \mu) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k n_0(k)$$

$$s(T, \mu) = \frac{k_B}{(2\pi)^3} \int d^3 k [\pm (1 \pm n_0) \ln (1 \pm n_0) - n_0 \ln n_0]$$

$$\varepsilon = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k \varepsilon(k) n_0(k)$$

其中

$$n_0(k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(k) - \mu)} \mp 1}$$

2.2 —————11月23日课程补充材料—————

2.2.1 一般分析

粒子数密度为

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_s n_s = \frac{1}{V} \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$$

注意 $\frac{N}{V}$ 是常数, $\mu(T)$ 和 $z(T) = \exp(\beta\mu)$ 必须随温度变化以致于保证 $\frac{N}{V}$ 不变。

压强

$$\frac{p}{k_B T} = -\frac{1}{V} \sum_s \ln (1 - z e^{-\beta \varepsilon_s})$$

对盒子中的玻色气体来讲, 我们有

$$\sum_s = \int ds = \int d\Gamma \left(\frac{ds}{d\Gamma} \right) = \frac{1}{h^3} \int d^3 q d^3 p = \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp$$

对 $p = \sqrt{2m\epsilon}$, 对状态的求和给出一直到能量 ϵ 的状态数

$$\sum_s = V \int_0^\epsilon \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon'^{1/2} d\epsilon' = W(\epsilon)$$

态密度为

$$D(\epsilon) = \frac{dW(\epsilon)}{d\epsilon} = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

对均匀玻色气体

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta\epsilon} e^{-\beta\mu} - 1} d\epsilon \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1} dx \\ &= \frac{2}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1} dx = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= -\frac{1}{V} \sum_s \ln(1 - z e^{-\beta\epsilon_s}) \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 - z e^{-\beta\epsilon}) d\epsilon \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 - z e^{-x}) dx \\ &= -\frac{2}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 - z e^{-x}) dx \\ &= \frac{4}{3\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} e^x - 1} dx \\ &= \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{aligned}$$

其中 $g_\nu(z)$ 是Gamma函数

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

$g_\nu(z)$ 可以通过展开分母写出幂级数形式

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

和

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

可以写成

$$n \lambda_T^3 = g_{3/2}(z)$$

和

$$\frac{p}{n k_B T} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$$

在高温时 $z = e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ ($\mu < 0$)。所以幂级数展开可以保留打头项, $g_\nu(z) = z$ 。那么

$$n \lambda_T^3 = z = e^{\beta\mu}$$

和

$$\frac{p}{n k_B T} = 1$$

这正是 μ 和 z 的经典极限结果 (要保持 $n \lambda_T^3$ 有限, 需要 $\mu = -\infty$)。

我们回到关系式 $n \lambda_T^3 = g_{3/2}(z)$ 。当温度降低时, λ_T^3 增大, 因为 n 保持不变, 那么要求左边的 $e^{\beta\mu}$ 也要相应地增加。然而, 在 $z=1$ 时, 右边的 $e^{\beta\mu}$ 达到最大值, 这时 $g_{3/2}(z=1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$ 。在温度低于这个临界温度时, λ_T^3 会继续地增大, 那么上面方程不再能满足。也就是说玻色子密度不再适用于 $n \lambda_T^3 = 2.612$ 。这也就是说所有玻色子不再被 $\epsilon > 0$ 的状态所容纳 (因为上面的态密度告知我们上面计算中只包含了 $\epsilon > 0$ 的状态)。

在 $T = T_c$, 我们恰好能够容纳所有 N 个玻色子在单粒子激发态 ($p > 0, \epsilon > 0$)。在常量 n 下, 可确定这个临界温度 T_c , 由

$$n \lambda_{T_c}^3 = 2.612$$

定义。低于这个温度, 要容纳所有 N 个玻色子, 我们必须明显地纳入零动量状态 ($p=0, \epsilon=0$)。这就是说, 对 $T < T_c$, 我们有

$$n = n' + n_0 = \frac{2.612}{\lambda_T^3} + n_0$$

其中 n' 是 $T < T_c$ 时处在 $p \neq 0$ 状态的玻色子密度。低于 T_c 时, 由于我们只包含了激发态的那些满足 $n' \lambda_{T_c}^3 = 2.612$ 的 n' 。剩余的 $n_0 = n - n'$ 就都处于零动量状态。显然, 当 $T \rightarrow 0, \lambda_T \rightarrow \infty$, 以致于 $n' \rightarrow 0$ 。因此

$$1 = \frac{n'}{n} + \frac{n_0}{n} = \frac{2.612}{n \lambda_T^3} + \frac{n_0}{n} = \frac{\lambda_{T_c}^3}{\lambda_T^3} + \frac{n_0}{n}$$

即

$$\frac{n_0}{n} = \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$\frac{N_0}{N}$ 定义了凝聚的比例。

类似地，我们可以考虑玻色气体保持温度不变，而改变密度。例如，固定温度 T （等价于固定 λ_T ），而增加密度 n （等价于减小体积 $v = 1/n = V/N$ ）。由关系式

$$n\lambda_T^3 = g_{3/2}(z)$$

密度的增加，左边增加，使得 $e^{\beta\mu}$ 也要相应地增加。在 $z = 1$ 时，右边的 $e^{\beta\mu}$ 达到最大值，这时 $g_{3/2}(z = 1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$ ，密度达到临界值 n_c 。

$$n_c\lambda_T^3 = 2.612$$

对 $n > n_c$ ，我们再一次必须明显地包含处在 $p = 0$ 状态的玻色子 N_0 ，使得

$$n = n_c + n_0$$

$$\frac{n_0}{n} = \frac{N_0}{N} = 1 - \frac{n_c}{n}$$

可见，在给定 T 时，越压缩气体（增加密度 n 或减小体积 v ），就会有越大比例的玻色子掉进凝聚状态。这对确定温度下在囚禁阱中玻色子稀薄气体成为一个重要的问题。气体密度越高，凝聚中德比例越高。这个结果只对粒子间相互作用可以忽略时才成立。对有相互作用的玻色气体，由于增加密度意味着由相互作用引起的凝聚消耗，所以情况反而相反。

2.2.2 热力学性质

由

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

和

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

我们知低于临界温度（ $T < T_c$ ）或低于单个粒子的临界体积（ $v < v_c$ ）时（也就是发生 BEC 时），等温压缩系数 $\kappa_T^{-1} = -V(\partial p / \partial V)_T$ 为无穷。这是气体到液体的一阶相变的特征其中气体凝聚成液体。在现在这种情形，当 v 缩减到 v_c 之下，玻色子从激发态凝聚到基态。我们证明 BEC 相变伴随着潜热，这也是一级相变的特征。这个潜热与 BEC 期间熵变相一致。我们将证明当所有玻色子处于零动量状态时，气体的熵为零。熵完全来源于处于激发态的玻色子，这是理解相互作用玻色流体中超流和超流两流体模型的一个重要概念。最后，我们来计算 T_c 之下和之上的比热。

我们首先考虑作为 $v = V/N = n^{-1}$ 函数的 $p = (k_B T / \lambda_T^3) g_{5/2}$ 。在每个原子的大体积时, $v \rightarrow \infty$, 气体变成经典的, 这是由于玻色子波函数不交叠。在 $z \rightarrow 0$ 时, z 趋于经典极限, $z = n \lambda_T^3$ 和 z 趋于零。由展开式

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots$$

知当 $z \rightarrow 0$ 时, $g_{5/2}(z) \rightarrow 0$ 。因此, 由

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

知在 $v \rightarrow \infty$ 时, $p \rightarrow 0$ 。当气体被压缩时, z 增加, $g_{5/2}(z)$ 增加, 直到 $z = 1$ 到 BEC , $g_{5/2}(z)$ 趋于它的最大值, $g_{5/2}(z = 1) = \zeta(5/2) = 1.342$ 。在 $z = 1$ 时 ($v = v_c$), 压强达到它的最大值,

$$p_0 = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = 1.342 \frac{k_B T}{\lambda_T^3}$$

在 BEC 凝聚相, 压强保持它的最大值 p_0 , 且与 v 无关 ($v < v_c$)。由于 p_0 对 $v < v_c$ 是常量, 从而气体是无穷可压缩的, 即

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$$

注意到 p 和 n 的方程都只包含来自激发态的贡献, 而没有任何凝聚态的贡献。重要的是对 $v < v_c$ 当激发态的占据被损耗时, 压强保持不变。压强和临界体积满足关系

$$p_0 v_c^{5/2} = \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}$$

玻色凝聚是蒸汽相变线上。我们有

$$\frac{dp_0}{dT} = k_B \left(\frac{d}{dT} \frac{T}{\lambda_T^3} \right) g_{5/2}(1) = \frac{5}{2} \frac{k_B g_{5/2}(1)}{\lambda_T^3} = \frac{1}{T v_c} \left[\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right]$$

这正是沿着相变线的克劳修斯方程

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

其中 L 是相变潜热, Δv 是两相的体积差。在我们现在这种情形, $\Delta v = v_c$, 这是由于凝聚相 ($p = 0$ 状态的玻色子) 凝聚的比体积为零。单个玻色子的潜热为

$$L = \frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \frac{5}{2} k_B T R(1) = 0.514 \times \frac{5}{2} k_B T$$

其中 $R(1) = g_{5/2}(1) / g_{3/2}(1) = 0.514$ 。

2.2.3 一维，二维，三维盒子中有质量和无质量玻色子的玻色-爱因斯坦凝聚

有质量玻色子

考虑有质量非相对论全同的自旋为0玻色子气体。给定能量 ϵ 状态的玻色子总数为

$$N = \int_0^\infty \bar{n}(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$$

其中

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}$$

是玻色子量子分布函数，而 $D(\epsilon)$ 是态密度。对边长 L 盒子中的一粒子，所包含的膜由波函数在壁处为零， $\psi(x, y, z = 0) = \psi(x, y, z = L) = 0$ ，的条件量子化。因而，每个空间维度 i ，我们有条件

$$k_i = \frac{n_i \pi}{L}$$

在3D

$$D_{3D}(\epsilon) = \frac{dW}{d\epsilon} = \frac{dW}{dn} \frac{dn}{d\epsilon} = 4\pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon}$$

对盒子中一有质量的粒子，能量时动量的二次方

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

因此

$$n = \frac{L}{\hbar \pi} \sqrt{2m\epsilon}$$

和

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{L}{2\hbar \pi} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}}$$

因为 $n \geq 0$ ，状态只在半径 n 的球第一象限。态度为

$$D_{3D}(\epsilon) = \frac{1}{8} 4\pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{1}{8} n^2 \frac{2L}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} = \frac{1}{8} 2\pi \frac{L^3}{\pi^3 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

总粒子数课表示成

$$\begin{aligned}
N_{3D} &= \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} D(\epsilon) d\epsilon \\
&= \frac{2\pi}{8} \frac{L^3}{\pi^3 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \left(\sum_{l=0}^\infty e^{-\beta l(\epsilon-\mu)} \right) \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sum_{l=1}^\infty e^{\beta l \mu} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} e^{-\beta l \epsilon} d\epsilon \\
&= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta l \mu}}{l^{3/2}}
\end{aligned}$$

由这个表达式，可以看见当 $\mu = 0$ 时， N_{3D} 最大。因此，它是凝聚出现时的值。这时求和能够计算，给出凝聚相变温度

$$N_{3D} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta_c} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^{3/2}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta_c} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta_c} \right)^{3/2} \quad (2.612)$$

$$T_c \approx \frac{h^2}{2m\pi k_B} \left(\frac{N_{3D}}{2.612V} \right)^{2/3}$$

对二维有质量玻色子，我们依同样的步骤。态密度为

$$D_{2D} = \frac{dW}{d\epsilon} = \frac{dW}{dn} \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{1}{4} 2\pi n \frac{dn}{d\epsilon}$$

二维情形的能量为

$$\begin{aligned}
\epsilon &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \\
N_{2D} &= \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} D(\epsilon) d\epsilon \\
&= \frac{2\pi}{4} \frac{L^2}{\pi^2 \hbar^2} \frac{2m}{2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi mA}{h^2} \int_0^\infty \left(\sum_{l=0}^\infty e^{-\beta l(\epsilon-\mu)} \right) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi mA}{h^2} \sum_{l=1}^\infty e^{\beta l \mu} \int_0^\infty e^{-\beta l \epsilon} d\epsilon \\
&= \frac{2\pi mA}{h^2 \beta} \sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta l \mu}}{l}
\end{aligned}$$

在出现凝聚时， $\mu = 0$ 。上面表达式为

$$N_{2D} = \frac{2\pi mA}{h^2 \beta} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} = \frac{2\pi mA}{h^2} k_B T_c \zeta(1)$$

因为 $\zeta(1) \rightarrow \infty$ 。因此，2D有质量玻色不会出现凝聚。也就是说只有在 $T_c = 0$ 才有可能使得 $T_c \zeta(1)$ 有限。也就是凝聚温度是绝对零度。由热力学第三定律，绝对零度无法达到，这意味着不会出现凝聚。

一维情形

态密度简单地为

$$D_{1D}(\epsilon) = \frac{dW}{dn} \frac{dn}{d\epsilon} = (1) \frac{dn}{d\epsilon}$$

能量为

$$\epsilon = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2$$

总粒子数为

$$N_{1D} = \frac{L}{2h} \sqrt{2m} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} d\epsilon = \frac{L}{2h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta l \mu}}{l^{1/2}}$$

其中前面因子 $\frac{1}{2}$ 是由于n只能取正值。

同理，对 $\mu = 0$ 上式非物理

$$N_{1D} = \frac{L}{2h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{1/2}} = \frac{L}{2h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \zeta\left(\frac{1}{2}\right)$$

。 $\zeta\left(\frac{1}{2}\right) \rightarrow \infty$ 。从而，一维有质量玻色不会出现凝聚。也就是只有 $T_c = 0$ 才使得 N_{1D} 有限。

极端相对论玻色子

对无质量玻色子，我们必须用相对论来表示它们的能量。由关系式

$$\epsilon = c |p|$$

显然，是线性色散关系。这会改变BEC出现的条件。每种情形，能量都为

$$\epsilon = c \hbar |k| = c \hbar \frac{n\pi}{L}$$

从而

$$n = \frac{\epsilon L}{c \hbar \pi}$$

那么，3D情形，态密度为

$$D_{3D}(\epsilon) = 4\pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon} = 4\pi \left(\frac{L}{c\hbar\pi} \right)^3 \epsilon^2$$

因此，总粒子数为

$$N_{3D} = \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{c\hbar\pi} \right)^3 \int_0^\infty \frac{\epsilon^2}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon = \frac{8\pi V}{(ch\beta)^3} \sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta l\mu}}{l^3}$$

$\mu = 0$ 时

$$N_{3D} = \frac{8\pi V}{(ch\beta_c)^3} \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^3} = \frac{8\pi V}{(ch\beta_c)^3} \zeta(3) \approx \frac{8\pi V}{(ch\beta_c)^3} (1.1202)$$

3D无质量玻色子的相变温度为

$$T_c \approx \left(\frac{N_{3D}}{8\pi V (1.1202)} \right)^{1/3} \frac{ch}{k_B}$$

对2D，态密度为

$$D_{2D}(\epsilon) = 2\pi n \frac{dn}{d\epsilon} = 2\pi \left(\frac{L}{c\hbar\pi} \right)^2 \epsilon$$

注意到2D无质量粒子的态密度与能量有关。总粒子数为

$$N_{2D} = \frac{2\pi}{4} \left(\frac{L}{c\hbar\pi} \right)^2 \int_0^\infty \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon = \frac{2\pi A}{(ch\beta)^2} \sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta l\mu}}{l^2}$$

当 $\mu = 0$ 时，有

$$N_{2D} = \frac{2\pi A}{(ch\beta)^2} \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^2} = \frac{2\pi A}{(ch\beta)^2} \zeta(2) = \frac{2\pi A}{(ch\beta)^2} \left(\frac{\pi^2}{6} \right)$$

这个结果表明2D无质量玻色的确形成凝聚，尽管有质量情形不会出现凝聚。凝聚温度为

$$T_c = \left(\frac{3N_{2D}}{A\pi^2} \right)^{1/2} \frac{ch}{k_B}$$

最后，我们来看1D无质量玻色子情形。我们有态密度是与能量无关，这点像2D有质量玻色子系统。

$$D_{1D}(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{L}{c\hbar\pi}$$

$$N_{1D} = \frac{L}{2c\hbar\pi} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon = \frac{L}{ch\beta} \sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta l\mu}}{l}$$

当 $\mu = 0$ 时，我们有

$$N_{1D} = \frac{L}{ch\beta} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} = \frac{L}{ch\beta} \zeta(1) \Rightarrow \infty$$

因此，在1D无质量情形，我们发现这与1D有质量玻色子有相同的条件，即，凝聚在这个几何中是禁戒的。

总结

对盒子中粒子的模型，BEC在3D有无质量情形都会出现。它只出现在2D无质量情形，而永不会出现在1D。原则上可以把模型推广到高维中去。计算总粒子数会遇到积分

$$N_{qD} \sim \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{(q-2)/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon \underset{\mu \rightarrow 0}{\sim} \zeta\left(\frac{q}{2}\right) \quad \text{有质量玻色子}$$

$$N_{qD} \sim \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{q-1}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon \underset{\mu \rightarrow 0}{\sim} \zeta(q) \quad \text{无质量玻色子}$$

其中 q 是空间维数。

2.3 —————11月25日课程补充材料—————

2.3.1 黑体辐射

受热的固体能够辐射电磁波。电磁波的强度和其对频率的依赖关系受到固体的温度以及固体自身性质的影响。当物体对电磁波的吸收和辐射达到平衡后，电磁辐射的特性将只依赖于物体的温度，而与物体的其它性质无关。

我们将讨论与物体达到平衡的电磁辐射。

我们都熟悉热的物体会发射辐射，

例如灯泡。热的灯丝中原来处于激发态的电子会掉到低能态，其能级差给出光子的能量（ $\epsilon = h\nu = \epsilon_2 - \epsilon_1$ ）。

我们还熟悉表面的辐射吸收。例如，夏季的衣服从太阳吸收光子，使得衣服加热。黑色的衣服比浅颜色的衣服吸收更多的辐射。这意味着浅颜色衣服把投射再其上的大部分光给反射掉了。

黑体定义为吸收所有入射在其上的辐射，也就是完美吸收器。随后，它也会发射辐射。如果辐射坠入到黑体上，黑体的温度将升高，直到黑体与辐射达到热平衡。在平衡时，黑体重新发射的辐射与它所吸收的一样多，以致于没有获得额外的纯能量，这时温度保持不变。这种情形下，表面与辐射达到热平衡，表面的温度必须与辐射的温度相同。

为了发展辐射温度的思想，我们构建一由壁圈起来的区域，其中壁是完美吸收器。在圈起来的内部是辐射。显然，这个辐射与壁达到热平衡，壁发射与所吸收等量的辐射。此外，在每个方向上穿行的辐射量变的相等，且是均匀的。在这种情况下，辐射可能看出是处于平衡且具有均匀温度的光子气体。这个腔称为等温腔体。

含有小孔的这类腔自身是一个黑体。任何穿过孔的辐射将被吸收。由孔发射的辐射是刻画了光子气体温度下的特征。发射辐射的性质与壁的材料无关，壁它们充分吸收所有进入孔的辐射。这种朴实的辐射称为黑体辐射。

宇宙中德背景辐射光子气体的一个日常例子。这个光子气是大约5K的温度。因此，表面温度大约为300K的地球表面与该气体不处于平衡。地球成为一个辐射的纯发射器（排除太阳），这就是为什么夜间是黑暗的，晴朗的夜晚最冷。这时没有云来增加地球辐射反射回地球。第二个例子是钢铁制造中盛浇铸钢所用的贝塞姆化铁炉。这些容器所有的孔就像等温腔一样。由孔所发射的辐射在钢制造业里借助光学高温计用来测量容器中的温度。

2.3.2 辐射的统计理论

黑体辐射的强度和分布谱只依赖于黑体或微腔的温度。

这点对电热敏电阻器所生成的噪声也成立。它在射电天文学中扮演着十分重要的角色。

瑞利-金斯定律

考虑一个大的立方体微腔，其边长 $L \gg \lambda$ ， λ 是微腔中辐射的最大波长。微腔中充满处于热平衡的辐射。这里微腔的目的是用来限制住辐射足够长时间，以便它能达到平衡。

具有能限制住辐射的微腔壁必须有非零的电导率，这是由于电导率为零的壁时透明的，这意味着它对入射辐射的电场不产生电流，从而辐射通过它不受影响。

对非零电导率的壁来讲，壁上的平衡电场强度为 $E = 0$ 。这是由于在壁处 $E \neq 0$ 的模式会损耗掉。只有那些在壁上 $E = 0$ 的持续波在某时间 $t \gg L/c$ 之后依然保持。

我们可以列举出微腔中所有可能的持续波。

例如，考虑那些波矢指向 x 方向的持续波。在边界 $x = 0$ 和 $x = L$ 处的边界条件 $E = 0$ ，意味着只有分立的波长，即波长为

$$\frac{\lambda_x}{2} = L, \frac{2\lambda_x}{2} = L, \frac{3\lambda_x}{2} = L, \dots, \frac{n\lambda_x}{2} = L$$

的波才可能取非零的振幅。因此，由

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}$$

我们知可存在的辐射波矢为

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = \frac{n\pi}{L}$$

其中 n 是正整数。

同理可得

$$\frac{n_1\lambda_x}{2} = L_1, \quad \frac{n_2\lambda_y}{2} = L_2, \quad \frac{n_3\lambda_z}{2} = L_3$$

这时

$$k_x = \frac{n_1\pi}{L}, \quad k_y = \frac{n_2\pi}{L}, \quad k_z = \frac{n_3\pi}{L}$$

分别是 x , y , z 方向的波矢分量。

对于波矢沿任意方向的波来讲, 取波矢与 x , y , z 轴的夹角为 α , β , γ 。那么有

$$\lambda = \lambda_x \cos \alpha$$

其中 λ 是沿着波传播方向所测量的波长。

$$\lambda_x \geq \lambda$$

是沿着 x 轴测量波模的间隔

$$\lambda_x = \frac{\lambda}{\cos \alpha}$$

同理, 我们有

$$\lambda_y = \frac{\lambda}{\cos \beta}, \quad \lambda_z = \frac{\lambda}{\cos \gamma}$$

这时边界条件变成

$$n_1 = \frac{2L_1}{\lambda_x} = \frac{2L_1 \cos \alpha}{\lambda}$$

$$n_2 = \frac{2L_2}{\lambda_y} = \frac{2L_2 \cos \beta}{\lambda}$$

$$n_3 = \frac{2L_3}{\lambda_z} = \frac{2L_3 \cos \gamma}{\lambda}$$

$$\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)$$

利用勾股定理, 我们有

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

则

$$\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2$$

因为, 频率

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

则

$$\frac{2\nu}{c} = \sqrt{\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2}}$$

即

$$\nu = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2}}$$

其中 n_1, n_2, n_3 取正整数。

$$\nu = \frac{c}{2\pi} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

这样所容许的波模可以看做由 n_1, n_2, n_3 为轴的第一象限的格点来表示。每一个点表示电磁辐射的可能模式。而这个格点中的一个点的密度定义为1，那么任意体积中点的数目就等于该体积的体积值。等价地，对应于三维 k 空间中一个点来表示这些波模。取 k 空间的径向坐标为 ρ ，那么

$$\nu = \frac{ck}{2\pi}$$

k 空间的体积元定义为最近邻格点构成的小立方块，其体积为

$$\Delta v_k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{\pi^3}{L_1 L_2 L_3} = \frac{\pi^3}{V}$$

V 是微腔的体积。

2.3.3 黑体辐射的普朗克理论（由BE统计导出）

黑体辐射被模型化成为由物质围起来的腔。使得腔内的电场辐射与围起来的物质处于热平衡。腔中德辐射可以有不同的频率和波长。作为波长的函数，能量分布是我们期望来计算的。经典地，辐射可以由满足麦克斯韦方程的电场来描述

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$

这个方程的解可以写成平面波形式

$$E = A e^{i(k \cdot r - \omega t)} = E_0 e^{-i\omega t}$$

其中

$$k = \frac{\omega}{c}$$

根据普朗克的表述，电磁波是量子化的，对应的量子，称为光子。它被看作动量 $p = \hbar k$ 和能量 $\epsilon = \hbar \omega = h\nu$ 的相对论粒子。

由于电磁波还要满足麦克斯韦方程

$$\nabla \cdot E = 0$$

（在腔内没有电荷）。利用上面的平面波解，我们有

$$k \cdot E = 0$$

因此，对每个 k ，可以确认出电场存在两个特殊方向。用光子的语言，这意味着存在两个可能的极化方向。

由于光子是粒子，根据量子力学，并非所有可能的 k 值都容许，只有那些反映边界条件的确定分立的值被容许。我们考虑边长为 L_x, L_y, L_z 的腔。假定这些长度中最小的满足 $L \gg \lambda$ ，其中 $\lambda = 2\pi/k$ 是所讨论中具有的最大波长。

忽略边界效应，而认为辐射是简单的传输波。为了忽略壁的效应，我们选取周期性边条件。从而，光子可能的状态是与周期边条件盒子中粒子可能的 k 值相同。由此，计算就跟在经典统计力学导出气体动力学的方法相似。仅有的区别是态和分布函数的计算中需要考虑光子的量子力学本质。

为了求得辐射场的谱密度，我们需要知道波矢在 k 和 $k + dk$ 之间范围内的简正模的数目 $N_k(k) dk$ ，为此，我们考虑 k 空间的一个内外半径分别为 ρ 和 $\rho + d\rho$ 的球壳。

球壳的体积被 Δv_k 来除就得到在壳内填充的单位体积的个数。

由于每个这样的小体积对应与一个 k 的共振值，而每个共振值又伴随着两个共振模式（两个极化模式），因此我们有

$$D_k(k) dk = 2 \times \frac{(4\pi k^2 dk/8)}{(\pi^3/V)} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

对应于频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 范围内的共振模数目就是 ρ 和 $\rho + d\rho$ 的球壳在第一象限的体积乘以2，

$$D_\nu(\nu) d\nu = 2 \times \frac{(4\pi k^2 dk/8)}{(\pi^3/V)} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

经典计算（辐射场中的能量密度）

在推导瑞利-金斯定律的结果是，我们采用经典假设：每个辐射模可以具有任意的能量 E 。由连续的波尔兹曼分布

$$\rho(E) \propto e^{-\beta E}$$

这时

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E \rho(E) dE}{\int_0^\infty \rho(E) dE} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} dE} = -\frac{\partial \ln \int_0^\infty e^{-\beta E} dE}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

这就是温度为 T 热力学平衡下，按经典的波尔兹曼定律每个模具有平均能量 $\bar{E} = k_B T$ （电磁场的每个共振模可存储 $k_B T/2$ 的电能和 $k_B T/2$ 的磁能，合起来是 $k_B T$ ）。

那么单位体积中所存储的能量密度为

$$u_k(T) dk = \frac{1}{V} U_k(k) dk = k_B T N_k(k) dk = \frac{k_B T}{\pi^2} k^2 dk$$

或

$$u_\nu(T) d\nu = \frac{1}{V} U_\nu(T) d\nu = k_B T N_\nu(\nu) d\nu = \frac{8\pi V k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$$

即

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi V k_B T}{c^3} \nu^2$$

与温度一次方成正比。这就是瑞利-金斯经典公式。它只低频（长波）区实验相符，但在高频（短波）区与实验相差很大。这意味着能均分定理在高频辐射处不适用。

2.3.4 普朗克量子理论

普朗克假定可能模的能量并非是连续分布的。共振模是量子化的，即只能存储基本能量量子的整数倍，而基本能量量子正比于模的频率，并满足关系式

$$E_n = nh\nu, \quad n = 1, 2, \dots$$

其中 $h \simeq 6.67 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ， n 是该模的光子数目。

为了计算一个模的平均能量，普朗克采用经典热力学的另一个结果：具有能量 E 的热力学系统的几率正比于波尔兹曼因子 $e^{-\beta E_n}$ 。因此，平均能量为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = - \frac{\partial \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \right)}{\partial \beta}$$

因为

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

所以

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}}{\partial \beta} = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

因此

$$\begin{aligned} u_\nu(T) d\nu &= \frac{1}{V} U_\nu(T) d\nu \\ &= \bar{E} N_\nu(\nu) d\nu \\ &= \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u &= \int_0^\infty u_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu \\
&= \frac{8\pi}{c^3} \frac{1}{h^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\
&= aT^4
\end{aligned}$$

这里用了

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \frac{\pi^4}{15} \\
a &= \frac{8\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3}
\end{aligned}$$

是施特凡-波尔兹曼常数。

在低频情形， $h\nu \ll k_B T$ 。 $e^{\beta h\nu} \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$ ， 则

$$u_\nu(T) \simeq \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

这正是瑞利-金斯的结果。

在高频情形， $h\nu \gg k_B T$ 。 $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$ ， 则

$$u_\nu(T) \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\beta h\nu}$$

这是维恩辐射公式的结果。

事实上，如果没有量子化，而仅仅考虑态的连续集合时，配分函数可近似地写成

$$Z_\omega = \int_0^\infty dx e^{-\beta \hbar \omega x} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

由公式可得

$$\bar{\epsilon}_\omega = -\frac{\partial \ln Z_\omega}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}$$

即平均能量与频率 ω 无关。对各种模求和，总辐射能为无穷（紫外发散）

2.3.5 光子气体理论

辐射的电磁波具有波动性和粒子性。根据量子统计理论，从光的粒子性观点出发可以研究平衡辐射问题。

爱因斯坦认为光是由很多以速率 c 运动的光量子（光子）组成。

考察一个封闭的空腔。腔壁不断发射和吸收电磁波，经过一段时间之后，空腔内的电磁辐射将与墙壁达到平衡，电磁辐射与墙壁具有共同的温度 T 。这时，我们称平衡辐射或者空腔辐射。

闭合空腔中的辐射可以看成相互间无相互作用的光子理想气体。光子理想气体具有一下特点：

a) 光子的自旋量子数为1，它是波色子，服从波色-爱因斯坦统计分布；

b) 所有的光子速率均为常数 c 。光子的能量 ϵ 和动量 p 与辐射场的角频率 ω 和波矢 k 间遵循德布罗意关系

$$\epsilon = \hbar\omega \quad \text{和} \quad p = \hbar k$$

此外， $\omega = ck$ 和 $\epsilon = cp$ 由 $\epsilon^2 = m^2c^4 + c^2p^2$ 知，光子可看成质量为零速度为 c 的粒子。

c) 在黑体辐射中，人们假设表面具有吸收和重新发射辐射的作用。

这样的表面容许系统随着温度的变化改变黑体中的光子数目。

那么既然光子数目不确定，怎么确定在某一温度在某一体积内处于平衡态的平均光子数目呢？

光子数目是由平衡条件来确定的。因此，平衡时，在温度和体积不变情形，亥姆赫兹自由能必然达到最大值。这就是说光子系统的总粒子数不守恒。这是由于腔壁中的原子不断地吸收或发射光子，也就是说腔壁容许系统在温度变化时改变光子数，这使得光子气体中光子的数目不守恒。光子的数目由平衡条件决定。因此，平衡时自由能达其最小值，其光子数取值要求

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0$$

由热力学公式

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

我们知囚禁在黑体中光子气的化学势为

$$\mu = 0$$

即腔内辐射的化学势为零（注意：对于一般的光子气体来讲 μ 并非一定要为零，在没有黑体腔壁时它通常是不为零的）。

普朗克辐射定律的统计力学推导

气体中光子数不固定。腔壁吸收和发射光子。由于光子无相互作用，通过这个吸收和重新发射，气体维持平衡态。由于自由能在平衡时是常数（恒定温度 T 和体积 V ），而随 N 的变化遵循 $\partial F / \partial N = 0$ ，使得

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0$$

我们得到一个重要结论是如果粒子数在平衡时粒子数可随意变化，那么化学势为零。

事实上，平衡时 $dS = 0$ 。因此，由

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} dN$$

知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} dN = 0$$

由于腔壁持续地辐射光子，光子气体不能有固定的粒子数，所以 $dN \neq 0$ ，因此

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} = 0$$

热力学第一定律给出

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} = 0$$

由于光子气体的化学势为零，这意味着光子数不守恒，光子不能凝聚。光子气体的行为有一些像原子气体，除了化学势为零，静止质量为零，和能量关系是相对论的（线性）。

d) 腔壁发射和吸收光子的过程中能量是守恒的。

考虑到这些，我们可以直接由光子的占据数表达式直接得到普朗克分布。上面的c) 和d) 表明光子气体对应的玻色-爱因斯坦分布约化成由于光子是一个玻色子，而它的化学势为零，那么它所满足的玻色-爱因斯坦分布为

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

这称为普朗克分布。

对光子的化学势为零，我们可以有多种方式来理解，如在巨正则方法中，我们考虑 N 个光子

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \hbar\omega)N} = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \hbar\omega)}}$$

$$n_{\omega} = \bar{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta\mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} - 1}$$

那么 μ 是什么？由于与库没有光子的交换（只交换能量），那么能量不变下，导致热库的熵不随黑体中的光子数的变化而改变

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} = -k_B \beta \mu$$

因而

$$\mu = 0$$

也就是说化学势为零，因此

$$n_{\omega} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

因而，光子气是 $\mu = 0$ 的玻色气体。正则配分函数为

$$Z = \prod_s (1 - e^{-\beta \epsilon_s})^{-1}$$

对应的期望玻色占据为

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1}$$

由于

$$\epsilon = h\nu = pc$$

$$g(p) dp = g \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = g \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^3 \nu^2}{c^3} d\nu = g \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

光子的自旋为1，但是它们的简并度因子为 $g_{\sigma} = 2$ 。原子上自旋 s 的粒子的简并度为 $2s + 1$ 。但是任何以光速传播的无质量粒子，自旋在其动量方向的可能的投影仅仅是要么平行要么反平行，这称为螺旋度。因而，对于 $s \neq 0$ 的任何无质量粒子 $g = 2$ 。光子的简并度对应于两个相互正交的极化状态。两个极化方向， $g = 2$ ，所以

$$g(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

黑体辐射的光子数为

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \int_0^{\infty} N_{\nu}(\nu) n(\nu) d\nu \\ &= \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ &= 8\pi \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \\ &= 0.244 \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \end{aligned}$$

黑体辐射的能量密度

$$u(\nu) d\nu = \frac{1}{V} \epsilon(\nu) \bar{n}(\nu) g(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu^2 d\nu$$

(1) 低频（长波） $h\nu/k_B T \ll 1$

$$u(\nu) \approx \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{1 + \beta h\nu - 1} \nu^2 = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2$$

$$\frac{hc}{\lambda k_B T} \ll 1$$

$$u(\lambda) \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{1 + \beta \frac{hc}{\lambda} - 1} = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

这就是维恩定律的结果。

(2) 高频 (短波) $h\nu/k_B T \gg 1$

$$u(\nu) \approx \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 e^{\beta h\nu}$$

$$\frac{hc}{\lambda k_B T} \gg 1$$

$$u(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\beta \frac{hc}{\lambda}}$$

总能量密度为

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{1}{V} \int_0^\infty N_\nu(\nu) n(\nu) h\nu d\nu \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ &= 8\pi hc \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= aT^4 \end{aligned}$$

$$u = aT^4$$

其中

$$a = \frac{8\pi k_B^4 \pi^4}{(hc)^3 15}$$

2.3.6 维恩移动定律

能谱

$$u_\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

的最大值对应的频率可由

$$\frac{du_\omega}{d\omega} = 0$$

导数为

$$\frac{3\hbar\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \frac{\hbar\omega^3 \beta \hbar e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 0$$

化简有

$$3(e^{\beta\hbar\omega} - 1) = \beta\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}$$

即

$$3(e^x - 1) = xe^x$$

其中 $x = \beta\hbar\omega$ 。

如果 $e^x \gg 1$, $x = 3$ 。事实上, 更为精确地我们有 $x = 2.822$ 。因此

$$\beta\hbar\omega_{\text{最大}} = 2.822$$

$$\omega_{\text{最大}} = 2.822 \frac{k_B T}{\hbar}$$

这就是维恩移动定律。利用 $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$, 我们可以求得对应的波长为

$$\lambda_{\text{最大}} = \frac{hc}{2.822 k_B T}$$

因此, 随着温度的升高, 黑体的颜色由红变蓝。

2.3.7 辐射通量

考虑一个面积为 ΔA 的小孔, 光子沿方向 $(\theta \rightarrow \theta + d\theta, \phi \rightarrow \phi + d\phi)$ 所撑起的立体角 $d\Omega$ 出射, 其中

$$d\Omega = \frac{r \sin \theta d\phi \times r d\theta}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi$$

总立体角为 $\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$ 。

光子在 Δt 时间内行走的距离为 $c\Delta t$ 。体积为

$$dA \times c\Delta t \cos \theta$$

因此, 单位时间沿着方向 $(\theta \rightarrow \theta + d\theta, \phi \rightarrow \phi + d\phi)$ 穿过小孔频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 间的光子数目为

$$\begin{aligned} & \frac{\text{通量管的体积}}{\Delta t} \times \text{立体角分数} \times \text{频率间隔中的光子数密度} \\ &= c \cos \theta dA \times \frac{d\Omega}{4\pi} \times \frac{N(\omega)}{V} d\omega \end{aligned}$$

因而, 频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔内单位时间的光子辐射总能量为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \times c \cos \theta dA \times \hbar\omega \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4\pi} 2\pi \frac{1}{2} \sin^2 \theta \Big|_0^{\pi/2} dA \hbar\omega \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4} \hbar\omega dA \frac{N(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{c}{4} u(\omega, T) dA d\omega \end{aligned}$$

因此, 频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔通过单位面积的辐射通量为

$$\frac{1}{4}cu(\omega, T) d\omega$$

总辐射通量为

$$\frac{1}{4}c \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{1}{4}ca_B T^4$$

其中

$$a_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{15\hbar^3 c^3}$$

这里我们用了上面求得的 $u = a_B T^4$ 。

$$J = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{1}{4}ca_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} (W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4})$$

2.3.8 热力学性质

由配分函数 Z 我们可以计算黑体辐射的热力学性质

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \ln \prod_s (1 - e^{-\beta \epsilon_s})^{-1} \\ &= -k_B T \sum_s \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_s})^{-1} \\ &= -\frac{8\pi V}{c^3} k_B T \int_0^\infty \nu^2 d\nu \ln (1 - e^{-\beta h\nu})^{-1} \\ &= \frac{8\pi V}{3c^3} k_B T \nu^3 \ln (1 - e^{-\beta h\nu}) \Big|_0^\infty - \frac{8\pi V}{3c^3} k_B T \beta h \int_0^\infty \frac{\nu^3 e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} d\nu \\ &= -\frac{8\pi V}{3c^3} k_B T \beta h \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu \\ &= -\frac{8\pi V}{3c^3} h \frac{1}{h^4 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= -\frac{8\pi V}{3c^3 h^3} \frac{1}{\beta^4} \frac{\pi^4}{15} \end{aligned}$$

$$F = -\frac{V}{3} \frac{8\pi k_B^4}{3(hc)^3} \frac{\pi^4}{15} T^4 = -\frac{V}{3} a T^4$$

由F可以获得所有热力学性质

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} a V T^3$$

内能

$$U = F + TS = -\frac{V}{3} a T^4 + \frac{4}{3} a V T^4 = a V T^4$$

能量密度为

$$u = \frac{U}{V} = a T^4$$

压强为

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} a T^4 = \frac{u}{3}$$

吉布斯自由能为

$$G = F + pV = -\frac{V}{3} a T^4 + V \frac{1}{3} a T^4 = 0$$

由于 $G = \mu N$ 和化学势 $\mu = 0$ ，所以 $G = 0$ 正是所需要的。

我们可以利用这些表达式进一步证明热力学的自洽性。

我们可以计算熵

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} a V T^3$$

而等容热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4 a V T^3$$

由此，我们可以证明

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

同样，由

$$u = \frac{U}{V} = a T^4$$

可解得

$$T = \frac{1}{a^{1/4}} \left(\frac{U}{V} \right)^{1/4}$$

带入

$$S = \frac{4}{3} a V T^3 = \frac{4}{3} a V \frac{1}{a^{3/4}} \left(\frac{U}{V} \right)^{3/4} = \frac{4}{3} a^{1/4} V^{1/4} (U)^{3/4}$$

由此得压强

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{3} a^{1/4} T \left(\frac{U}{V} \right)^{3/4} = \frac{1}{3} \left(\frac{U}{V} \right) = \frac{u}{3}$$

其中用了

$$a^{1/4}T = \left(\frac{U}{V}\right)^{1/4}$$

对绝热膨胀，我们有 $dS = 0$ 。经典情形，这对应于 $pV^\gamma = \text{const}$ 。然而，这里，我们来看 S 的表达式，取它为常数。由此，对玻色气体，我们有

$$VT^3 = \text{const}$$

但是，辐射平衡时， $dF = 0$ ，对应于 $F = \text{const}$ 。所以也有

$$VT^4 = \text{const}''$$

2.4 —————11月30日课程补充材料—————

晶格的热振动和固体的热容量

2.4.1 经典理论

固体物理中，由于原子小的偏离其平衡位置，原子在 x , y , z 方向做简谐振动，我们称之为格点振动。假定线性弹性，系统的内能可以写成

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \kappa_i \xi_{i\alpha}^2 \right)$$

其中 ξ 定义为

$$\xi_{i\alpha} = q_{i\alpha} - q_{i\alpha}^{(0)}$$

$q_{i\alpha}^{(0)}$ 是粒子 i 的平衡位置。

如果温度足够的高，经典物理可适用，上式可用来确定系统的内能。利用能均分理论，内能为

$$U = 3N \left[\left(\frac{1}{2} \right) k_B T \times 2 \right] = 3N k_B T$$

等容热容量为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B$$

因此，摩尔等容热容量为

$$c_V = 3N_{\text{阿佛加德罗}}k_B = 24.94J/mol$$

这个理论值就是杜龙-珀替定律。

1819 年杜隆-珀替实验上发现室温时很多固体的热容量 $C_V \approx 3R = 25JK^{-1}mol^{-1}$ 。

这与能均分定理的结论是一致的。对应与每个原子三个自由度各有动能和势能分量，它们给出固体原子振动的总能量。那么摩尔内能为

$$U = 3N_A k_B T = 3RT$$

摩尔热容量为

$$C_V = 3R$$

室温时，这个方程与实验很吻合。然而，在低温时，观察到非常大的偏离。根据普朗克的建议，爱因斯坦提出围绕它们平衡位置的原子独立谐振子必须是量子化的。

尽管室温下很多元素的等容热容量接近 $3R$ ，但是低温下，测量发现 C_V 强烈地依赖于温度。实际上在 $T \rightarrow 0$ 时， $C_V \rightarrow 0$ 。

2.4.2 爱因斯坦理论

低温下行为可有量子理论来解释。第一个量子解释是爱因斯坦在1906 年给出的。他认为固体就好似以频率 ω 相互独立的量子简谐振子构成的集合。在量子理论中，简谐振子的第 n 能级的能量为

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ 。

$$C_V \rightarrow \begin{cases} 0, & T \rightarrow 0 \\ 3R, & T \rightarrow \infty \end{cases}$$

在爱因斯坦的处理方式中，以适当频率展开要与实验比较。虽然，定性地与实验相符是合理的，但是并非完全复合。爱因斯坦公式预言的比实验测量的值减小的速度要快。德拜发展了把量子振子看做固体中的集体激发膜——声子。

对简单的简谐振子，弹性常数 α ，质量 m ， $\omega = \sqrt{\alpha/m}$ 。那么紧键合材料（例如金刚石）频率就很高。但是高频 ω 导致热容量

$$C_V \rightarrow 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \rightarrow \text{降低}$$

也就是说爱因斯坦理论解释有些元素的低热容量现象。

正在研究热力学第三定律的Walther Nernst（趋于绝对零度时商趋于零）测量了非常低温度下的热容量。由爱因斯坦模型系统地推导了低温下的热容量，能斯特和林德曼对两个类似的爱因斯坦相做了数值拟合。爱因斯坦认识到固体的振子非常复杂，远非单频率那么简单。关键点是即使在低的温度，总会有某些充分低频率的膜被激发。

杜龙-铂替何爱因斯坦模型都是假定独立原子振动。波恩和范卡尔门建议固相中原子间连结防止了原子独立地振动。振动应该是集体格点的震荡。如果粒子有相互作用，那么晶体中粒子的势能与它邻近的距离有关，内能必须修正成

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \kappa_{ij} (\xi_{i\alpha} - \xi_{j\alpha})^2$$

2.4.3 德拜理论

三维的连结相互作用是复杂的。

$$\epsilon_i(n_i) = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

$$z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i(n_i)} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i} \sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega_i})^{n_i} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} z_i = \frac{\prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{\prod_{i=1}^{3N} (1 - e^{-\beta\hbar\omega_i})}$$

$$\begin{aligned} \ln Z &= \sum_{i=1}^{3N} \ln e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i} - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \\ &= -\frac{1}{2}\beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i e^{-\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \right] \end{aligned}$$

$$F = -k_B T \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right]$$

2.4.4 声子

由于晶体中的原子不能完全独立地振动和晶格间的链接非常强。按德拜在1912年的提议，固体振动被模型成假象 N 个质量 m 规则地排列，它们由长度 a 弹性常数 K 的弹簧相互链接。假定在位置 j 质量的位移由坐标 ξ_j 描述。系统的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2} \sum_j \left[m \dot{\xi}_j^2 + K (\xi_{j+1} - \xi_j)^2 \right]$$

其中 $\frac{K}{2} \sum_j (\xi_{j+1} - \xi_j)^2$ 是势能。因此，位置 j 质量受的力为

$$\begin{aligned} F_j &= -\frac{\partial V}{\partial \xi_j} = -\frac{K}{2} \sum_i \frac{\partial}{\partial \xi_j} (\xi_{i+1} - \xi_i)^2 \\ &= -K \sum_i [(\xi_{i+1} - \xi_i) \delta_{j,i+1} - (\xi_{i+1} - \xi_i) \delta_{j,i}] \\ &= -K [\xi_j - \xi_{j-1} - (\xi_{j+1} - \xi_j)] \\ &= -K (2\xi_j - \xi_{j-1} - \xi_{j+1}) \end{aligned}$$

使得运动方程为

$$m \ddot{\xi}_j - K (2\xi_j - \xi_{j-1} - \xi_{j+1}) = 0$$

取平衡位置为 $x = ja$ ，我们可以猜想解具有传播波的形式

$$\xi_j \propto \exp [i(kx - \omega t)]$$

周期边界要求

$$1 = \exp (ikNa)$$

使得

$$kNa = 2\pi n$$

或

$$k = \frac{2\pi n}{N} \frac{1}{a}$$

这些晶格动量与盒子中粒子量子化动量 $k = 2\pi n$ 是一致的。只是这里我们把总长度用晶格长度和晶格数的乘积写成 $L = Na$ 。把它带入到运动方程中，有

$$-m\omega^2 - K (e^{ika} + e^{-ika} - 1) = 0$$

利用三角关系

$$e^{ika} + e^{-ika} - 1 = \left(e^{i\frac{ka}{2}} + e^{-i\frac{ka}{2}} \right)^2 = -4 \sin^2 \frac{ka}{2}$$

我们得到声子的色散关系

$$\omega^2(k) = \frac{4K}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}$$

对小的波矢k或长波，

$$\omega^2(k) \approx \frac{4K}{m} \left(\frac{ka}{2} \right)^2 = a^2 \frac{K}{m} k^2$$

$$\omega(k) \approx a \sqrt{\frac{K}{m}} |k|$$

这正是通常波的色散关系

$$\omega = vk$$

其中

$$v = a \sqrt{\frac{K}{m}}$$

是波速。注意：这是与自由粒子的色散关系 $\epsilon_k \propto k^2$ 完全不同。

利用 $\omega = vk$ ，3D态密度为

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

其中因子3来自于三个不同极化：两个横向的（与光子一样）和一个纵向的。总共有3N个声子膜。N个格点的一维链有N个膜，三维有3N个膜。

2.4.5 固体中的声子

我们考虑格点振动的德拜理论和它们对固体的热力学的影响。它们通过振子势相互作用。我们假设包含N个原子的固体排列在边长L的立方格子，即，有3N个自由度。我们方便地充分近似这个模型为各向同性弹性介质，它的振动由方程

$$\frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla(\nabla \cdot u) = 0 \quad \text{纵向声子膜}$$

$$\frac{1}{c_t^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla^2 u = 0 \quad \text{横向声子膜}$$

存在着两个独立的横向（ $k \cdot u = 0$ ）和一个纵向（ $k \times u = 0$ ）声子膜。这些方程可以用平面波求解，由此产生与电磁波相似的线性色散关系

$$\omega_k^{(l)} = c_l |k|$$

和

$$\omega_k^{(t)} = c_t |k|$$

用对波的周期边界条件，我们可求得态密度为

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

考虑到两个横向分支和一个纵向分支，

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}$$

在转化求和到积分中

$$\sum_{i=1}^{3N} A(\omega_i) \longrightarrow \int D(\omega) d\omega$$

中，在高温时，我们会担忧声子分布函数中的高能膜。原理上，我们需要包含整个 k 相关的声子色散关系

$$\omega^2(k) = \frac{4K}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}$$

但是，由于高频处，被积函数发散使得这成了一个问题。但是我们忽视了一个重要事实：具有波长短于格距的声子不能存在。这样，在高频（短波）就存在一个截断，使得我们实际中将去掉积分中的发散。

这个截断称为德拜频率 ω_D ，它是在零温时色散关系式线性的来确定的。

我们限制 ω 为 $\omega < \omega_D$ ，也就是德拜频率，在德拜取了这个能谱的表达式，施加一最大频率 ω_D 使得总自由度的数目等于3倍的原子数目

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

其中 N 是原子个数。那么德拜频率的关键点是确保不会激发太多的膜（排除那些不存在的光学膜）。积分得

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \\ &= \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega_D^3 \end{aligned}$$

即

$$\frac{9N}{\omega_D^3} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)$$

也就是说

$$D_3(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

那么回到我们的内能计算，有

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} D(\omega) \hbar \omega d\omega + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \hbar \omega \bar{n}(\omega) d\omega \\ &= \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ &= \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \frac{\omega_D^4}{4} + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^4} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + 3Nk_B T \left[3 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \end{aligned}$$

$x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$ 。记零点能

$$U_0 = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D$$

和德拜函数

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

其中 $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

为德拜特征温度。

如果固体中的格距为 a ，我们有密度 $\rho = 1/a^3$ 。因此，德拜频率为

$$\omega_D = \left[\frac{18\pi^2}{\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)} \frac{N}{V} \right]^{1/3} = \left[\frac{18\pi^2}{\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)} \rho \right]^{1/3}$$

在 $c_{\text{声子}} = c_t = c_l$ 近似下， $\omega_D = c_{\text{声子}} (6\pi^2 \rho)^{1/3}$ 。那么 $\omega_D = c_{\text{声子}} (6\pi^2)^{1/3} / a \sim 4c_{\text{声子}} / a$ 。对铜来讲， $a = 2.3 \times 10^{-8} \text{cm}$ ，声子速度为 $c_{\text{声子}} = 2.6 \times 10^5 \text{cm/s}$ 。那么 $\omega_D = 4.5 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ 。特征德拜温度 $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ 的数值大约是 $\theta_D = 350 \text{K}^\circ$ 。可见，德拜温度和室温同量级。这表明，即使在室温，我们也必须要考虑热容量的量子修正。

利用上面的德拜函数，我们有系统的内能

$$U = U_0 + 3Nk_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

注意到这个内能表达式中，我们得到一个常量贡献 $\frac{9}{8} N k_B \theta_D$ ，它来源于量子零点振荡。它对热容量并没贡献，它在X射线散射，慕斯波尔效应等有所表现。另一部

分，这并不是零温时物体的所有能量。它只是由于原子从它们平衡位置移动的激发能。当原子处在它们平衡位置中也会有吸引的负能。 $T = 0$ 时晶体总（束缚）能为负。

我们再用正则配分函数来计算热容量（纯属好玩）。自由能为

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \hbar \int_0^{\omega_D} D(\omega) \omega d\omega + k_B T \int_0^{\omega_D} D(\omega) \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega \\ &= \frac{9N}{2\omega_D^3} \hbar \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{9N}{\omega_D^3} k_B T \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega \end{aligned}$$

取 $x = \beta \hbar \omega$,

$$\begin{aligned} F &= \frac{9N}{8\omega_D^3} \hbar \omega_D^4 + \frac{9N}{\omega_D^3} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx \\ &= U_0 + \frac{3N}{\omega_D^3} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 x^3 \ln (1 - e^{-x}) \Big|_0^{\theta_D/T} - \frac{3N}{\omega_D^3} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= U_0 + \frac{3N}{\omega_D^3} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \ln (1 - e^{-\theta_D/T}) - \frac{3N}{\omega_D^3} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= U_0 + 3N k_B T \ln (1 - e^{-\theta_D/T}) - 3N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \end{aligned}$$

$$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{-3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$F = U_0 + 3N k_B T \ln (1 - e^{-\theta_D/T}) - N k_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

熵

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= -3N k_B \ln (1 - e^{-\theta_D/T}) + N k_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \\ &\quad + 3N k_B T \frac{1}{T^2} \frac{\theta_D}{e^{\theta_D/T} - 1} + N k_B T \frac{\partial D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{\partial T} \\ \frac{\partial D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{\partial T} &= \frac{3}{T} D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D}{T^2 (e^{\theta_D/T} - 1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S &= -3Nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + Nk_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \\
&\quad + 3Nk_B T \frac{1}{T^2} \frac{\theta_D}{e^{\theta_D/T} - 1} + Nk_B T \frac{3}{T} D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - Nk_B T \frac{3\theta_D}{T^2 (e^{\theta_D/T} - 1)} \\
&= -3Nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4Nk_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \\
&= -Nk_B \left[3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - 4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right]
\end{aligned}$$

高温时, $\theta_D/T \ll 1$

$$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \rightarrow 1$$

$$\begin{aligned}
S &= -Nk_B \left[3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - 4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \\
&\rightarrow Nk_B [3 \ln T + 4 - 3 \ln \theta_D]
\end{aligned}$$

在低温下, $\theta_D/T \gg 1$,

$$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \rightarrow \frac{\pi^2}{5} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{-3}$$

我们再次得到

$$\begin{aligned}
S &= -Nk_B \left[3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - 4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \\
&\rightarrow -Nk_B \left[3 \ln e^{-e^{-\theta_D/T}} - \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \right] \\
&= \frac{4\pi^2 Nk_B}{5\theta_D^3} T^3 + 3Nk_B e^{-\theta_D/T}
\end{aligned}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \propto T^3$$

$$\begin{aligned}
C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -Nk_B T \left\{ -3 \frac{1}{T^2} \frac{\theta_D}{e^{\theta_D/T} - 1} - 4 \left[\frac{3}{T} D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D}{T^2 (e^{\theta_D/T} - 1)} \right] \right\} \\
&= 3Nk_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D}{T (e^{\theta_D/T} - 1)} \right]
\end{aligned}$$

即, 能斯特定理 ($T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$)。

一个有趣的量是热膨胀系数 $\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_p$ 。为了求它, 我们需回到变量 p , T , μ , 引入吉布斯自由能

$$G(p, T) = E - TS + pV$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}$$

高温时

$$F \approx 3Nk_B T \ln \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

德拜温度与p有关，从而两个自由能对T和p的依赖性线性正比于T，

$$\delta F(p, T) = \delta G(p, T) = 3Nk_B T \ln \theta_D$$

这使得混合导数

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = 3 \frac{N}{V} \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial p}$$

与温度无关。我们也可以用平均几何频率

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N} \sum_i \ln \omega_i$$

表示它。则

$$\delta F(p, T) = \delta G(p, T) = k_B T \sum_i \ln \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} = Nk_B T \ln \hbar \bar{\omega}$$

和

$$\alpha = \frac{N}{V \bar{\omega}} \frac{d \bar{\omega}}{dp}$$

当压强增加时，原子挤在一起，恢复力增加，从而振荡频率增大，使得 $\alpha \geq 0$ 。

人们可能会问为什么我们在考虑光子时没有计入零点振荡。由于光子频率不受上面的约束，各自的贡献似乎是无限。如何确定这种无限在量子电动力学中考虑。注意到电磁场的零点振荡是实的。作为例子，在氢原子的Lamb红移有所展现。在热力学中，光子的零点振荡并不重要。（参考：Landau Lifshitz, Sec 64-66; Huang, Sec 12.2）

2.5 —————-12月7日课程补充材料—————

2.5.1 费米子气体的熵

由巨正则配分函数

$$\begin{aligned}\Xi &= \prod_s [1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] \\ \ln \Xi &= \sum_s [1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \mu)}] \\ &\longrightarrow \int D(\epsilon) \ln [1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}] d\epsilon\end{aligned}$$

熵 S 由方程

$$\begin{aligned}S &= k_B \left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \\ &= k_B \left(\ln \Xi + \beta \int D(\epsilon) \frac{\beta \epsilon e^{-\alpha - \beta\epsilon}}{1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}} d\epsilon + \alpha \int D(\epsilon) \frac{e^{-\alpha - \beta\epsilon}}{1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}} d\epsilon \right) \\ &= k_B \left(\ln \Xi + \int D(\epsilon) \frac{\beta(\epsilon - \mu)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} d\epsilon \right)\end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned}\beta(\epsilon - \mu) &= \ln e^{\beta(\epsilon - \mu)} \\ &= \ln e^{\beta(\epsilon - \mu)} - \ln(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1) + \ln(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1) \\ &= \ln \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} - \ln \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \right) \\ &= \ln \left(1 - \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \right) - \ln \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \right) \\ &= \ln [1 - f(\epsilon)] - \ln f(\epsilon)\end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= \int D(\epsilon) \ln [1 + e^{-\alpha - \beta\epsilon}] d\epsilon \\ &= - \int D(\epsilon) \ln \frac{e^{\alpha + \beta\epsilon}}{e^{\alpha + \beta\epsilon} + 1} d\epsilon \\ &= - \int D(\epsilon) \ln \left(1 - \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon} + 1} \right) d\epsilon \\ &= - \int D(\epsilon) \ln [1 - f(\epsilon)] d\epsilon\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S &= k_B \left(\ln \Xi + \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln [1 - f(\epsilon)] d\epsilon - \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln f(\epsilon) d\epsilon \right) \\
&= k_B \left(- \int D(\epsilon) \ln [1 - f(\epsilon)] d\epsilon + \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln [1 - f(\epsilon)] d\epsilon - \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln f(\epsilon) d\epsilon \right) \\
&= -k_B \left(\int D(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] \ln [1 - f(\epsilon)] d\epsilon + \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln f(\epsilon) d\epsilon \right) \\
S &= -k_B \int D(\epsilon) \left\{ [1 - f(\epsilon)] \ln [1 - f(\epsilon)] + \int D(\epsilon) f(\epsilon) \ln f(\epsilon) \right\} d\epsilon \\
S &= -k_B \sum_s p_s \ln p_s
\end{aligned}$$

其中 $p_s = f(\epsilon_s)$ 是第 s 能级被占据的概率，而 $p_s = 1 - f(\epsilon_s)$ 是第 s 能级空着的概率。熵的这个形式自然地来自于无相互作用粒子统计无关（统计独立）的假设。

2.5.2 费米子占据数的涨落

如果考虑具有足够大简并的一组能级 ϵ_s ，那么有可能来考虑 s 能级占据数的统计。能级 s 的平均占据数为

$$\bar{n}_s = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \epsilon_s}$$

方均涨落为

$$\overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right)^2 \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s} = f(\epsilon_s) [1 - f(\epsilon_s)]$$

可见由 \bar{n}_s 的经典值可以导出平均涨落。事实上，由于泡利不相容原理，涨落只有在费米面附近的 $k_B T$ 的能量范围内非零。费米子占据数涨落中所给出的信息是与遵从玻色-爱因斯坦统计的粒子完全不同的。

只有在费米能附近 $k_B T$ 范围内的电子能够被激发。这些电子数目大约为

$$\Delta N \approx D(\epsilon_F) k_B T$$

而每个电子能够被热能 $k_B T$ 所激发，那么系统的能量增加为

$$\Delta E = k_B T \Delta N \approx D(\epsilon_F) (k_B T)^2$$

因此，可估算出热容量为

$$C_V = \frac{\Delta E}{T} = k_B^2 D(\epsilon_F) T$$

即，电子热容量与温度 T 成线性正比关系。

电子热容量 T 的线性依赖关系来自于泡利不相容原理。我们可以由泡利不相容原理的效应来理解。经典气体不受不相容原来限制，对系统提供的热能平均到每个粒子，使得它们都获得 $(3/2)k_B T$ 的动能。因此，系统的激发能量正比于 $k_B T$ ($E = \frac{3}{2}Nk_B T$) 这使得 $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ 。

对费米子，如果对系统提供热能，只有费米能下 $k_B T$ 能量范围内的电子能够被激发。由于末态总是被占据着，泡利不相容原理禁戒其它粒子来占据它，那么能级远远低于 ϵ_F 的能级上的电子不能被 $k_B T$ 所激发。但是由于高于 ϵ_F 的能级是空着的，它可以接受激发了的电子，从而，费米能下 $k_B T$ 能量范围内的电子能够被激发。

同样的论述可以用于电子气的热力学性质或输运系数。远离 ϵ_F 的状态被占据着，由于它们不能够被过程中所涉及的小能量来激发，因为期望的末态被占据着，处于这些能量它们的电子不能动起来，这些态被钳制住。泡利不相容原理制约了这些态参与涉及低激发能的过程。因此，它们不参与电导等物理量。这些过程完全由 ϵ_F 附近的态所决定。因而，它们与费米能处的态密度演化 $D(\mu)$ 或它的导数 $\partial D(\mu)/\partial \mu$ 所决定。从而，通过测量 $D(\mu)$ 能够发现和理解其他的实验性质。

2.5.3 电子气的泡利顺磁性和磁化率

泡利顺磁磁化率提供了对费米能处单粒子态密度的另一种测量。泡利不相容原理效应限制了电子翻转它们的自旋由费米能到 $\mu_B H$ 量级能量的数目。

考虑无相互作用气体，电子自旋为 $S = 1/2$ 。这些自旋通过反常塞曼相互作用与外加沿 z 轴的磁场耦合，

$$H_{int} = -g\mu_B S^z H$$

其中 $g = 2$ 是回旋磁比。因此，有场时，但电子能级变为

$$\begin{array}{ll} \epsilon_s - \mu_B H & S^z = +\frac{1}{2} \\ \epsilon_s + \mu_B H & S^z = -\frac{1}{2} \end{array}$$

巨热力势为

$$\begin{aligned} -\beta\Omega &= \sum_{s, \alpha=\pm} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_s - \alpha\mu_B H - \mu)}] \\ &= \sum_{\alpha=\pm} \int D_\alpha(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \alpha\mu_B H - \mu)}] d\epsilon \end{aligned}$$

磁化强度定义为

$$\begin{aligned}
M^z &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_Y \\
&= \sum_{\alpha=\pm} \alpha \mu_B \int D_\alpha(\epsilon) \frac{e^{-\beta(\epsilon - \alpha \mu_B H - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \alpha \mu_B H - \mu)}} d\epsilon \\
&= \sum_{\alpha=\pm} \alpha \mu_B \int D_\alpha(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \alpha \mu_B H - \mu)} + 1} d\epsilon \\
M^z &= \sum_{s, \alpha=\pm} \alpha \mu_B \bar{n}_{s, \alpha}
\end{aligned}$$

这可简单地解释为 μ_B 乘上超过自旋朝下电子的自旋朝上电子数目。它在 $H \rightarrow 0$ 时为零。

微分磁化率定义为

$$\chi^{zz} = \left(\frac{\partial M^z}{\partial H} \right)_{H=0}$$

它给出系统对外场的线性响应。磁化率可计算为

$$\begin{aligned}
\chi^{zz} &= - \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha=\pm} \mu_B^2 \int D_\alpha(\epsilon) \frac{e^{\beta(\epsilon - \alpha \mu_B H - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon - \alpha \mu_B H - \mu)} + 1]^2} d\epsilon \Big|_{H=0} \\
&= - \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha=\pm} \mu_B^2 \int D_\alpha(\epsilon) \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1]^2} d\epsilon \\
&= - \mu_B^2 \int D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon
\end{aligned}$$

零温极限下，我们有

$$\begin{aligned}
- \frac{\partial f}{\partial \epsilon} &= \delta(\epsilon - \mu) \\
\chi^{zz} &= \mu_B^2 D(\mu)
\end{aligned}$$

因此，由

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\mu)$$

热容量与磁化率的比为

$$\frac{C_V}{\chi^{zz}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{\mu_B^2} T$$

这个关系式与态密度无关，它提供了一个对理论的检验。对简单金属和对大多数过度金属，这个关系式都成立。因此， χ^{zz} 的低温极限是对费米能处的态密度的一个测量。

对 χ^{zz} 打头阶温度修正可有索莫非展开求得。磁化率给出

$$\begin{aligned}\chi^{zz} &= -\mu_B^2 \int D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon \\ &= -\mu_B^2 D(\epsilon) f(\epsilon) \Big|_0^\infty + \mu_B^2 \int \frac{\partial D(\epsilon)}{\partial \epsilon} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \mu_B^2 \int \frac{\partial D(\epsilon)}{\partial \epsilon} f(\epsilon) d\epsilon\end{aligned}$$

利用索莫非展开可得

$$\chi^{zz} = \mu_B^2 D(\mu) + \mu_B^2 \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial^2 D(\epsilon)}{\partial \epsilon^2} - \frac{1}{D(\mu)} \left(\frac{\partial D(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)^2 \right]_{\epsilon=\epsilon_F} + \dots$$

可见修正并不重要，除非

$$k_B T \sim \frac{D(\mu)}{\frac{\partial D(\epsilon)}{\partial \epsilon}}$$

即，温度是 $D(\epsilon)$ 变化所涉及的能量大小的量。因此， χ^{zz} 近似地无温度无关。

磁化率的高温极限

高温极限下

$$f(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$$

$$\begin{aligned}\chi^{zz} &= -\mu_B^2 \int D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon \\ &\approx \beta \mu_B^2 \int D(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon \\ &= \beta \mu_B^2 \bar{N}\end{aligned}$$

这里采用了电子数的表达式

$$\bar{N} = \int D(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon$$

因此，在充分高的温度下，泡利顺磁磁化率达到居里定律。由于高温变化最先开始于 $k_B T \approx \mu$ ，高温极限最先适用于 $T \approx 12,000 K$ 量级的温度。

2.5.4 无相互作用费米子气体温度相关的压强

索莫非展开也可用来计算低温下无相互作用费米子气体温度相关的压强。由巨热力势 Ω 的表达式开始

$$\begin{aligned}
\Omega &= -k_B T \int_0^\infty D(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] d\epsilon \\
&= -\frac{2}{3} k_B T \int_0^\infty \tilde{D} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] d\epsilon^{3/2} \\
&= -\frac{2}{3} k_B T \tilde{D} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}] d\epsilon^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} k_B T \beta \int_0^\infty \tilde{D} \epsilon^{3/2} \frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon \\
&= -\frac{2}{3} \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon
\end{aligned}$$

其中我们用了态密度

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

由于

$$\Omega = -pV$$

所以

$$\begin{aligned}
p &= \frac{2}{3V} \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon \\
&= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon \\
&= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon
\end{aligned}$$

其中 $f(\epsilon)$ 是费米-狄拉克分布函数。利用索莫非展开，我们的近似表达式

$$\begin{aligned}
p &\approx \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\int_0^{\mu(T)} \epsilon^{3/2} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2}(T) + \dots \right] \\
&= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2}(T) + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{1/2}(T) + \dots \right]
\end{aligned}$$

由化学势与温度的近似关系式

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

我们得

$$\begin{aligned}
p &\approx \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\int_0^{\mu(T)} \epsilon^{3/2} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2}(T) + \dots \right] \\
&= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \epsilon_F^{1/2} + \dots \right] \\
&= \frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \\
p &= \frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \quad T \rightarrow 0
\end{aligned}$$

因此，遵从费米-狄拉克统计的无相互作用粒子在 $T \rightarrow 0$ 极限下依然施加有限的压强。这可以这样理解：在 T 时，粒子占据具有有限动量的那些直到费米能的态。因此它们与容器壁碰撞产生压强。这与经典理想气体所表现的行为不同（由 $p = nk_B T$ ，知 $p \rightarrow 0$ ，当 $T \rightarrow 0$ ）。这也与低温下无相互作用玻色气体的压强不同。对玻色气体，当 $T < T_c$ ，压强为

$$p = 0.0851 \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} (k_B T)^{5/2}$$

即与温度的2而分之五次方成正比。这里只有激发的粒子具有动量和与器壁碰撞。所以，在 $T \rightarrow 0$ ， p 趋于零。

2.5.5 相互作用费米子气

无相互作用费米子类似性

尽管多电子体系电子间存在着库仑作用，但在讨论电子系统的谱性质和电子输运中，电子-电子相互作用常常可以忽略，在自由粒子模型近似下进行分析。事实上，自由电子模型在描述许多物理性质时都是一个很好的近似。其原因是对库仑作用的屏蔽使得在电子间平均距离的量级内电子-电子间相互作用被减弱，而屏蔽的大小与电子密度密切关联。

考虑体积 V 和粒子数 N 的电子系统（电子密度为 $n = N/V$ ）。假定电子间的平均距离为 r_0 。想象每个粒子占据相等空间，这些占据的空间为半径 r_0 的球。因此，每个电子占据的平均体积可近似为

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$$

即

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 n = 1$$

也就是说平均而言，在半径为 r_0 的球包含一个电子。电子间的平均距离与电子密度的关系为

$$r_0 = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{n^{1/3}}$$

即，密度 n 越高，电子间的平均距离越小。

两个相距 r_0 的电子间库仑作用为

$$u_C(n) = u_C(r_0) = \frac{e^2}{r_0} = e^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3}$$

正如所期望的，密度增大，使得库仑作用加强。

另一方面，电子的动能为

$$\varepsilon_{kin} = \frac{3}{5} \epsilon_F$$

费米能 ϵ_F 与电子密度的关系为

$$\epsilon_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2 n)^{2/3}$$

从而

$$\varepsilon_{kin}(n) = \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2 n)^{2/3}$$

电子的平均总能量为

$$\begin{aligned} \varepsilon &= N [\varepsilon_{kin}(n) + u_C(n)] \\ &= N \varepsilon_{kin}(n) \left[1 + \frac{u_C(n)}{\varepsilon_{kin}(n)} \right] \end{aligned}$$

电子平均距离 r_0 的库仑能与费米能的比值为

$$\frac{u_C(n)}{\varepsilon_{kin}(n)} = \frac{e^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3}}{\frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2 n)^{2/3}} = \frac{10(2)^{2/3}}{9\pi} \frac{me^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^{1/3}}$$

总能量为

$$\varepsilon = \frac{3 \times (3)^{2/3} (\pi)^{4/3}}{10} e^2 a_0 n^{2/3} \left[1 + \frac{10 \times (2)^{2/3}}{9\pi a_0} \frac{me^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^{1/3}} \right]$$

其中 $a_0 = \hbar^2/me^2$ 为波尔半径。

可见，电子密度越低，有效的库仑相互作用在总能量中占的比重就越强；反之，密度越高，有效相互作用的效应就越小。

电子关联强度的度量

电子间平均距离可以用波尔半径 a_0 为单位来表示，

$$r_0 = r_s a_0$$

即

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{n^{1/3}}$$

单电子的相互作用能和动能分别为

$$u_C = \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{r_s}$$

和

$$\varepsilon_{kin} = \frac{3}{5} \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \simeq \frac{e^2}{2a_0} \frac{2.21}{r_s^2}$$

其比值为

$$\frac{u_C}{\varepsilon_{kin}} \sim \frac{r_s}{2.21}$$

可见，参数 r_s 度量电子关联强度。小的 r_s 库仑相互作用势能相对小，而 r_s 大的话，库仑相互作用势能占的比份就大。也就是说，当气体非常密时， r_s 小，库仑能相对于动能小。这意味着费米子仅仅弱地相互作用。这个极限下，我们期望系统将与无相互作用费米子类似。

当然了，对普通金属而言，

$$2 \leq r_s \leq 6$$

因而，相互作用并不弱，几乎与动能大小同量级。

库仑屏蔽效应

两个相距 r 的电子间库仑作用为

$$u_C(r) = \frac{e^2}{r}$$

它的傅里叶变换为

$$u_C(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

由于其他电子的原因，库仑相互作用被屏蔽。在Thomas-Fermi近似下，它变为

$$u_C(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa^2}$$

其中 κ 为Thomas-Fermi波矢，实空间的库仑作用为

$$u_C(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r}$$

Thomas-Fermi波矢 κ 与屏蔽长度倒易，

$$\kappa^2 = 8\pi e^2 D(\epsilon_F) = 8\pi e^2 \frac{m^* k_F}{2\pi^2 \hbar^2}$$

其中 $D(\epsilon_F)$ 为电子态密度， m^* 是电子的有效质量。

屏蔽后相互作用在 $q = 0$ 的值与态密度有如下关系

$$u_C = u_C(q = 0) = \int u_C(r) dr = \frac{1}{2D(\epsilon_F)}$$

就金属而言， $\kappa \sim k_F$ ，屏蔽的效果相当明显，其作用范围为费米波长 λ_F 的尺度。

前面我们已知度量电子关联强度的参数 r_s 为库仑势能与动能的比。用费米波矢可表示成

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{n^{1/3}} \frac{1}{a_0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{3\pi^2}{k_F^3}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{k_F a_0}$$

从而

$$\frac{\kappa^2}{k_F^2} = 8\pi e^2 \frac{m^*}{2\pi^2 \hbar^2 k_F} = \frac{8\pi e^2 a_0}{\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}} \frac{m^*}{2\pi^2 \hbar^2} r_s = \left(\frac{2^8}{3^2 \pi^4}\right)^{1/3} \frac{m^*}{m} r_s$$

即

$$\frac{\kappa}{k_F} = \left(\frac{2^4}{3\pi^2}\right)^{1/3} \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} \sqrt{r_s}$$

对铜， $r_s = 2.67$ ， $m^*/m = 1.3$ ，则 $\kappa/k_F \simeq 1.51$ ，可见，屏蔽效应相当大。屏蔽越大，费米子间的相互作用被减弱。相互作用弱的一定程度，系统将被期望与无相互作用的费米子相类似。

有效质量近似

金属中的游离电子是在材料的平均势能中运动。在均匀平均场中运动的电子，色散关系可写成

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + u[k^2]$$

其中 $u[k^2]$ 为动量有关的势能，它描述电子与晶格的相互作用。由于转动和反射对称性， $u[k^2]$ 是 k 的偶函数，所以表示成 k^2 的函数。

鉴于在强简并费米气体热力学中，费米面附近的动量起到决定性作用，我们常常把势能关于费米动量 k_F 展开，

$$u[k^2] = u_0 + u_1 \frac{\hbar^2 (k^2 - k_F^2)}{2m} + \dots$$

其中

$$u_0 = u[k_F^2]$$

$$u_1 = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial u[k_F^2]}{\partial k^2} \right)_{k^2=k_F^2}$$

色散关系式变成

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + u_0 + u_1 \frac{\hbar^2 (k^2 - k_F^2)}{2m} + \dots \\ &= u_0 - u_1 \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2 \frac{m}{1+u_1}} + \dots \end{aligned}$$

它可表示成

$$\epsilon \simeq \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

其中

$$\epsilon_0 = u_0 - u_1 \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = u_0 - k_F^2 \left(\frac{\partial u[k_F^2]}{\partial k^2} \right)_{k^2=k_F^2}$$

为能量的移动，而

$$m^* = \frac{m}{1 + u_1}$$

电子在费米面附近的有效质量。

因而，平均场的最基本的效应是移动能量的尺度和改变有效质量。

金属中通常

$$u_1 = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial u[k_F^2]}{\partial k^2} \right)_{k^2=k_F^2} < 0$$

所以

$$m^* > m$$

即，由于与晶格的吸引作用，动量在 k_F 附近电子的有效质量呈现为增大。由此，可以把传导电子看出是有效质量 m^* 的理想费米气体。

维格纳晶体

为了最小总能量，对电子而言，更为重要的是最小它们的库仑能。这被认为最好的方式是形成有规则的晶格，称为维格纳晶体。其原因是晶格总是使电子远离它的近邻。对大的 r_s ，我们有费米气体（含由相互作用对行为带来的修正），而在小 r_s ，我们有维格纳晶体。两者之间是一个开放而且具有挑战性的问题。通常费米气体行为可以持续很大范围的 r_s 值，也许 $r_s \sim 10$ 或更大。这种强相互作用系统或多或少地能够显现位费米气的事实非常显著，这由朗道费米液体理论描述。

在理解了弱相互作用电子气体的性质，我们来考虑相互作用能比动能大很多的情况。 $T = 0$ 时，动能是费米能，使得强相互作用的条件为 $r_s \gg 0$ 。由于库仑能非常大，电子企图尽可能地相互远离。理想情况下，它们都将移动到样品的边界。然而，这将产生巨大不被补偿的正电荷离子。接下来最好的事实排列成间距与液相中平均内电子间距可比拟的电子晶格。

我们来估算什么时候形成维格纳晶体的可能性。液体中，电子相互接近任意小的间距，这使得库仑能很大。晶体中，电子分开晶格间距 a 。获得的势能为

$$P_L - P_C \simeq \frac{e^2}{r_0}$$

另一方面，液体中的动能为 $K_L \simeq 1/mr_0^2$ ，而在晶体中 $K_C \simeq 1/ma^2$ ，其中 $a \ll r_0$ 为由于零点运动电子相对平衡位子的平均位移。如果晶体稳定，我们必要求 $a \ll r_0$ 。因此 $K_C \gg K_L$ 和

$$K_C - K_L \approx \frac{1}{ma^2}$$

当获得的势能超过动能的丢失，系统喜好晶化，即

$$P_L - P_C \gg K_C - K_L$$

或

$$\frac{e^2}{r_0} \gg \frac{1}{ma^2}$$

这个条件等价于 $r_s \gg 1$ 。

为了估算 a ，考虑一维晶格中以库仑力与邻近电子相互作用的振荡运动电子。偏离其平衡位置（ $x = 0$ ）为 x 的中心电子势能为

$$u(x) = \frac{e^2}{r_0 - x} + \frac{e^2}{r_0 + x}$$

由于 $x \ll r_0$

$$u(x) = \frac{2e^2}{r_0} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0^3} x^2$$

势能的振子部分可近似成正则形式

$$\frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$$

其中

$$\omega_0 = \frac{e^2}{mr_0^3}$$

由于 $r_0^{-3} \simeq n$ ， ω_0 具有等离子频率的量级

$$\omega_0 \simeq \frac{4\pi e^2 n}{m}$$

因此，维格纳晶体的“德拜”频率是等离子频率。与这个频率相关的量子幅度为

$$\frac{1}{ma^2} \simeq \omega_0$$

或

$$\left(\frac{1}{ma^2}\right)^2 \simeq \omega_0^2 \simeq \frac{e^2}{mr_0^3}$$

由于

$$\left(\frac{e^2}{r_0}\right)^2 \gg \left(\frac{1}{ma^2}\right)^2 = \frac{e^2}{mr_0^3}$$

则

$$e^2 mr_0 \gg 1$$

或

$$r_s \gg 1$$

因此，晶化的条件是 $r_s \gg 1$ 。量子蒙特卡罗模拟表明液体晶化的 r_s 临界值对三维是150，二维是37。对这么大的值，可以从晶体融化时，振荡的幅度依然比晶格间距小。振幅与晶格的临界比值称为Lindemann参数 Λ 。对晶体而言， Λ 小于1。通常 $\Lambda \simeq 0.1 - 0.3$ （严格地讲，我们得区分经典和量子Lindemann参数，由于对前者，熵扮演者主要角色，但对后者，熵不起作用）。

$$\frac{a}{r_0} = \frac{1}{r_s^{1/4}}$$

维格纳晶体融化的条件为

$$\frac{a}{r_0} = \Lambda$$

即

$$r_s^c = \frac{1}{\Lambda^4} \gg 1$$

维格纳晶体在液氦表面吸附电子层中观测到。在半导体异质结实现维格纳晶化是非常活跃的领域，至今还没有明显的证据，尽管间接证据存在。主要的问题是低密度情形下，固态结构中无序的影响变的非常明显，使得无法观测到纯形态的维格纳晶化。我们所能期望的是得到扭曲的晶体（库仑玻璃）。

2.5.6 费米-狄拉克分布函数的应用

费米-狄拉克分布是现代固态物理和半导体物理的中心。常常在相关的课程（比如半导体器件）中涉及到。下面我们简单地来接触非常基本的问题，固体中的电导，热发射，和光电发射。

固体的电导

固体的电子能级结构可以用量子力学来获得。晶格情形，起源于对应的周期晶格结构，我们解周期势的薛定谔方程。忽略每个原子的尺度，它的理想化形式由空间等距离delta势的链来给出。这是称之为Kronig-Penney模型的极端情形，其中势能函数是周期的矩起落函数，这将导致确定的能带结构。特别是，所容许的能带由交错的禁带相隔。依赖电子浓度的费米能级既可以落在容许的带，也可以落在禁带。前一情形是金属情形，而后者是绝缘体或半导体情形（它们的区别只是 ϵ_F 所埋藏的禁带由多宽）。在金属中，不可能改变 ϵ_F 。在半导体中，可以通过掺杂来改变 ϵ_F 。

半导体可以看成电子轨道群聚成由能隙隔开的两能带的系统。低的能带是价带（这里电子被系在它们单个的原子），高的能带是导带，在其中的电子是自由的。 $T = 0$ 时的纯半导体，所有的价带轨道都被电子锁占据，所有的导带轨道是空的。整个能带不能携带任何流，使得 $T = 0$ 时纯半导体是一个绝缘体。在纯半导体中，费米能严格地在价带（这里 $f(\epsilon)$ 非常接近1）和导带（这里 $f(\epsilon)$ 非常接近0）间能隙的中间。半导体中的有限电导来自于要么导带中有电子（导电电子），也可以来自价带未被占据的轨道（空穴）。

两个不同机制产生导电电子和空穴：前者是由价带到导带的电子激发态，后者是由于有杂质而改变了价带中轨道数目和用于填充它们的电子数目间的平衡。

我们将不探究这些，而是演示使用费米-狄拉克分布来计算载流的密度。导带的载流子密度 n 由集合从导带边 ϵ_c 来求得，态密度 $D_e(\epsilon)$ 和费米-狄拉克分布 $f(\epsilon)$ 的乘积，即

$$n = \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon D_e(\epsilon) f(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon$$

其中 m 是电子的有效质量。这里我们取态密度正比于 $\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}$ ，这是由于 ϵ_c 现在是参考能量，只有差 $\epsilon - \epsilon_c$ 带给动能。室温下的半导体， $k_B T$ 远远小于能隙，那么

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \approx e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_F)}$$

由此，有近似

$$\begin{aligned}
n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon \\
&\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_c}^{\infty} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_F)} d\epsilon \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx \\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \\
&= \frac{1}{4} \left(\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{k_B T}}
\end{aligned}$$

可见导电电子的密度（因而，导电性质）与 ϵ_c 和 ϵ_F 间的能隙密切相关。类似的计算对空穴也成立。

热电子发射

把像钨这样的耐熔金属加热到几百度，但低于熔点，电子可以从中脱离奔向正电极。从量子力学观点上看，加热的金属被看成有限高壁的势阱，壁的势由表面势垒决定。因此，一些入射粒子会具有充分的能量攀越表面势垒（表面功函数），并被发射。对纯的金属来讲，这个功函数 ϕ 在2eV到6eV间变化。电子只有当垂直于表面的能量分量超过 $\epsilon_F + \phi$ 时才能被发射，否则不能被发射。超过这个阈值的额外能量表现为平动动能形式，指出来离开表面的速度。

这个效应的分析由把能量分布变换成按三个速度分量（ v_x, v_y, v_z ）的分布。我们有单电子能量的表达式开始

$$\epsilon = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

因此

$$v_x = \frac{\pi\hbar}{mL_x}n_x = \frac{h}{2mL_x}n_x \quad \Rightarrow \quad dv_x = \frac{h}{2mL_x}dn_x$$

类似地可以给出其他的分量。由此产生

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{1}{8} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^3 L_x L_y L_z dv_x dv_y dv_z = V \left(\frac{m}{h} \right)^3 dv_x dv_y dv_z$$

其中除8的因子是由于每个量子态只被三个速度分量符号的8种组合的一个来占据。因而，我们能够写出在立方体 $dv_x \times dv_y \times dv_z$ 中电子数的分布函数为

$$dN = 2V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp \left\{ \beta \left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \epsilon_F \right] \right\}}$$

其中我们取了电子气的化学势为 ϵ_F ，做了与温度无关的近似。假定表面与 $y - z$ 平面平行，沿 x 方向逃逸的最小速度为

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{m} (\epsilon_F + \phi)}$$

但对分量 v_y 和 v_z 没有限制。沿 x 方向的流为

$$\begin{aligned} I &= \frac{dq}{dt} = q_e \frac{d}{dt} N \text{ (离开表面)} \\ &= q_e \frac{d}{dt} \int_{v_0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v_x dt}{L_x} 2V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp \left\{ \beta \left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \epsilon_F \right] \right\}} \\ &= 2L_y L_z \left(\frac{m}{h}\right)^3 q_e \int_{v_0}^{\infty} v_x dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{1}{1 + \exp \left\{ \beta \left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \epsilon_F \right] \right\}} \end{aligned}$$

其中第二行的因子 $\frac{v_x dt}{L_x}$ 是电子足够接近表面的权重，使得它在时间 dt 内被发射。因此，流密度为

$$J = 2q_e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{v_0}^{\infty} v_x dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{1}{1 + \exp \left\{ \beta \left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \epsilon_F \right] \right\}}$$

把对 dv_y 和 dv_z 的积分用极坐标来完成，有

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{1}{1 + \exp \left\{ \beta \left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \epsilon_F \right] \right\}} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} \rho d\rho \frac{1}{1 + e^{\frac{m}{2k_B T} \rho^2} e^{\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)}} \\ &= \frac{2\pi k_B T}{m} \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + e^x e^{\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)}} dx \\ &= \frac{2\pi k_B T}{m} \ln \left[1 + e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)} \right] \end{aligned}$$

由此得

$$J = \frac{4\pi m^2 q_e k_B T}{h^3} \int_{v_0}^{\infty} v_x \ln \left[1 + e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)} \right] dv_x$$

通常，由于 $\phi \gg k_B T$ ，积分的指数在整个积分区域非常小，使得可以用近似

$$\ln(1+x) \approx x$$

得

$$\begin{aligned}
J &= \frac{4\pi m^2 q_e k_B T}{h^3} \int_{v_0}^{\infty} v_x \ln \left[1 + e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)} \right] dv_x \\
&\approx \frac{4\pi m^2 q_e k_B T}{h^3} e^{\frac{\epsilon_F}{k_B T}} \int_{v_0}^{\infty} v_x e^{-\frac{m}{2k_B T} v_x^2} dv_x \\
&= \frac{4\pi m^2 q_e (k_B T)^2}{h^3} e^{\frac{1}{k_B T} \left(\epsilon_F - \frac{m}{2} v_0^2 \right)} \\
&= \frac{4\pi m^2 q_e (k_B T)^2}{h^3} e^{\frac{\phi}{k_B T}}
\end{aligned}$$

由此，我们得到作为温度函数的流密度表达式。这个结果与实验事实非常吻合。它成为Richardson-Dushman方程。

光电发射

基于类似的想法我们也可以来分析光电发射。这个效应是作为频率超过某临界频率 ν_0 （爱因斯坦阈频率）的辐射导致电子从金属中发射出来，对应得光子能量 $h\nu_0$ 等于功函数 ϕ 。这里，电子从一个光子获得能量 $h\nu$ ，使得被帮助通过能垒。有能量 $h\nu$ 的一个光子激发后的发射最小速度为

$$h\nu + \frac{1}{2}mv_0^2 = \epsilon_F + \phi = \epsilon_F + h\nu_0$$

用 α 来记光子实际激发一电子的概率。那么，类似于前面的讨论，我们有

$$J = \alpha \frac{4\pi m^2 q_e k_B T}{h^3} \int_{v_0}^{\infty} v_x \ln \left[1 + e^{-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{m}{2} v_x^2 - \epsilon_F \right)} \right] dv_x$$

其中

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{m} [\epsilon_F + h(\nu_0 - \nu)]}$$

做积分变量代换

$$x = \frac{1}{k_B T} \left[\frac{1}{2}mv_x^2 + h(\nu_0 - \nu) - \epsilon_F \right]$$

我们有

$$\begin{aligned}
J &= \alpha \frac{4\pi m q_e (k_B T)^2}{h^3} \int_0^{\infty} \ln [1 + e^{\Delta - x}] dx \\
&= \alpha \frac{4\pi m q_e (k_B T)^2}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{x}{e^{x-\Delta} + 1} dx \\
&= \alpha \frac{4\pi m q_e (k_B T)^2}{h^3} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^{x-\Delta}}{(e^{x-\Delta} + 1)^2} dx
\end{aligned}$$

其中

$$\Delta = -\frac{h(\nu_0 - \nu)}{k_B T} = \frac{h(\nu - \nu_0)}{k_B T}$$

对 $h(\nu - \nu_0) \gg k_B T$, 我们有 $e^\Delta \gg 1$, 那么可证

$$\int_0^\infty \frac{x^2 e^{x-\Delta}}{(e^{x-\Delta} + 1)^2} dx \approx \Delta^2$$

因此

$$\begin{aligned} J &= \alpha \frac{2\pi m q_e (k_B T)^2}{h^3} \frac{h^2 (\nu - \nu_0)^2}{(k_B T)^2} \\ &= \alpha \frac{2\pi m q_e}{h} (\nu - \nu_0)^2 \end{aligned}$$

可见它与温度无关。换言之, 当光量子的能量比热能 $k_B T$ 高很多时, 温度变得无关。另一个极端, 非常低的频率下, 这时 $h(\nu - \nu_0) \ll k_B T$, $e^\Delta \ll 1$, 我们有

$$\int_0^\infty \frac{x^2 e^{x-\Delta}}{(e^{x-\Delta} + 1)^2} dx \approx e^\Delta$$

那么

$$J = \alpha \frac{4\pi m q_e (k_B T)^2}{h^3} e^{\frac{1}{k_B T} (h\nu - \phi)}$$

可见, 这个结果很像热离子发射的流密度, 它有一个光子诱导的增益因子 $e^{\frac{h\nu}{k_B T}}$ 。