

第八章

玻色统计和费米统计

一个例子

光子气体

考虑一个谐振子，其能级结构为 $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$

根据 **Boltzmann** 统计，处于温度 T 的平衡态的该谐振子，处于能级 ε_n 的概率为

$$p_n = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon_n} \quad (\beta = \frac{1}{kT})$$

其中单粒子配分函数 Z_1 为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}$$

如果用产生—湮灭算符 (**creator-annihilator**) 来描述该谐振子, 则处于能级 ε_n 的谐振子的可以理解为有 n 个由产生算符从“真空”中产生的粒子 (如光子), 则我们可以计算该谐振子在温度 T 下的平均生成的粒子数:

$$\begin{aligned}
 \overline{N} &= \sum_{n=0}^{\infty} n p_n = \frac{1}{Z_1} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n} \bigg/ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \\
 &= \frac{1}{Z_1'} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-x n} \quad (Z_1' = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x n}, x = \beta \hbar \omega) \\
 &= -\frac{1}{Z_1'} \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x n} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln Z_1' \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} f_1'
 \end{aligned}$$

$$Z_1' = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn} = \frac{1}{1-e^{-x}}$$

$$f_1' = \ln(1-e^{-x})$$

$$\begin{aligned}\overline{N} &= \frac{\partial f_1'}{\partial x} = \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}\end{aligned}$$

$\hbar\omega$: 光子的能量

✓对比玻色分布: $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$

1 热力学量的统计表达式

一.玻色(Bose)系统

1.若 α, β, y 为已知参量,则系统的平均总粒子数由玻色分布给出.

$$\bar{N} \equiv \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1}$$

引入巨配分函数 Ξ

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l \left[1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \right]^{-\omega_l}$$

则：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

先考察

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi &= - \sum_l \omega_l \frac{-e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} \\ &= \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \end{aligned}$$

$$\therefore \quad \overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

2.内能是系统中无规则运动总能量的统计平均值

$$U \equiv \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

对比粒子数的表达式，分析可得：

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

3. 广义力：外界对系统的广义作用力是单个粒子的作用力 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 的统计平均值.

$$Y \equiv \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

$$\because \varepsilon_l = \varepsilon_l(y)$$

对比内能的表达式，分析可得：

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

特例：

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

4.熵S：参考了能级理论下的热力学的定义

①经典热力学（对简单系统）：

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dn)$$

μ 为mol物质的化学势

能级理论下的热力学：

$$\because \delta W_{\text{外}} = Ydy$$

$$\begin{aligned}\therefore dS &= \frac{1}{T}(dU - \delta W_{\text{外}} - \mu d\overline{N}) \\ &= \frac{1}{T}(dU - Ydy - \mu d\overline{N})\end{aligned}$$

μ 为单个粒子的化学势

②从玻色统计的角度，考察下式

$$\beta(dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N})$$

$$= \beta d \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) + \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)$$

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

$$+ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

$$\text{由 } \Xi = \prod_l [1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{-\omega_l}$$

$$\text{知: } \Xi = \Xi(\alpha, \beta, y)$$

$$\therefore d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

则代入得:

$$\beta(dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N})$$

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

$$\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\bar{N}) = d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta})$$

比较热力学和统计物理的熵的表达式

$$\frac{1}{T}(dU - Ydy - \mu d\bar{N}) = dS$$

$\Rightarrow$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

同时，在上述对比中要求：

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

则得到熵的统计表达式

$$dS = \frac{1}{T}(dU - Y dy - \mu d\bar{N})$$

$$= k\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\bar{N})$$

$$= kd(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha})$$

$$\therefore S = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \quad \text{已取 } S_0 = 0$$

根据B-E系统微观状态统计的条件：
将 $\ln \Xi$ 的表达式

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

代入熵的统计表达式中， 并且与下面的表达式比较

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{B-E} &= \sum_l [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!] \\ &= \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l] \end{aligned}$$

可证得 $S = k \ln \Omega_{B-E}$

即波尔兹曼关系在波色系统中仍然成立！

二. 费米 (Fermi) 系统

对费米分布, 总粒子数为 $\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$

巨配分函数取为 $\Xi = \prod_l \left[1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \right]^{\omega_l}$

参考玻色系统, 各热力学量的统计表达式不变:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \quad \left(p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \\ S = k \left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) = k \ln \Omega_{F-D} \end{array} \right.$$

* 巨热力势:

参考热力学定义: $J = U - TS - \mu \bar{N}$

统计关系: $J = -kT \ln \Xi$

* 在玻色系统和费米系统中求热力学量的步骤

求 ε_l, ω_l

求巨配分函数 Ξ 或 $\ln \Xi$

根据统计表达式, 求热力学量!

2 弱简并理想玻色气体和费米气体

本节以分子的平动自由度为例，讨论弱简并条件（ $e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略）下的玻色气体和费米气体的性质，为方便起见，我们将两种气体的性质同时讨论。

分子的平动能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在体积V内，在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，分子可能的微观状态数，即“简并度” ω_l 为

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

其中 g 是由于粒子可能具有的自旋而引进的简并度。考虑到平动自由度的能级是准连续的，求和可以用积分来近似，于是系统的总分子数为

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} d\varepsilon$$

系统的内能为

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} d\varepsilon$$

引入变量 $x = \beta \varepsilon$ ，将上两式改写为

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{\alpha + x} \pm 1} dx$$

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} kT \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx$$

根据级数展开

$$1 \mp x \pm x^2 + \cdots + x^n + \cdots = \frac{1}{1 \pm x}$$

的二级近似，则上两式部分被积函数可作近似

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha+x} (1 \pm e^{-\alpha-x})} \approx e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x})$$

代入积分，得

$$N = g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V e^{-\alpha} \left[1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha} \right]$$

$$U = g \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V kT e^{-\alpha} \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha} \right]$$

两式相除，再取近似

$$\frac{1}{1 \pm x} \approx 1 \mp x$$

得：

$$U = \frac{3}{2} NkT [1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha}] / [1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha}] = \frac{3}{2} NkT [1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha}]$$

将玻耳兹曼分布算得的结果，

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \frac{1}{g}$$

作为零级近似代入上式，并表示为经典极限条件的形式

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right]$$

得:

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n\lambda^3 \right]$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} Nk \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n\lambda^3 \right]$$

由非相对论粒子的性质 $pV = \frac{2}{3} U$

得物态方程 $pV = NkT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n\lambda^3 \right]$

第一项是根据玻耳兹曼分布得到的内能、热容量和理想气体状态方程,

第二项是由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能、热容量和粒子数的修正。

费米气体的附加内能为正
而玻色气体的附加内能为负。

由此可以认为，量子统计关联使费米子间出现等效的排斥作用，玻色粒子间则出现等效的吸引作用。

3 玻色—爱因斯坦凝聚

本质:粒子在能动量空间中某一点的凝聚.

一.理想玻色气体的化学势

玻色系统—由N 个近独立,全同粒子组成。温度T,体积V,假设自旋量子数为零.

由玻色分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

$$\begin{array}{c} \alpha = -\frac{\mu}{kT} \\ \beta = \frac{1}{kT} \end{array} \longrightarrow \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$$

任一能级的粒子数不可能为负

$$\therefore e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} > 1 \Rightarrow \varepsilon_l > \mu$$

对任意 l 成立

$$\therefore \mu < \varepsilon_0$$

即 理想玻色气体的化学势必须低于粒子最低能级的能量.

若取零点能 $\varepsilon_0 = 0$, 则必有 $\mu < 0$!

同时化学势满足约束:

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$$

或

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$$

可见：在粒子数密度给定的情况下，
化学势随温度的降低而升高！

二.玻色-爱因斯坦凝聚

当玻色系统的能级间距远小于 kT 或在热力学极限的情况下，粒子的能级是准连续的，此时对能级的求和相当于积分。

$$\omega_l \Leftrightarrow \text{同一能级上的量子态密度} \Leftrightarrow D(\varepsilon)d\varepsilon$$

但是，根据积分的精神，对于可能的奇点必须保留求和的形式

严格的求和 $\longrightarrow$ 积分的转换应有：

$$n = \frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$$

$$\Rightarrow n = n_{\varepsilon=0}(T) + \frac{1}{V} \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

其中：第一项为温度为T的处在能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子密度—— $n_{\varepsilon=0}(T)$

第二项为处于激发能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子密度—— $n_{\varepsilon>0}(T)$

考虑到此玻色系统服从自由粒子系统在量子描述下的状态统计（已做习题，汪书 6.1）

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

代入得

$$n = n_{\varepsilon=0}(T) + \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}$$

在一般情况下, $n_{\varepsilon=0}(T) \approx 0$

但根据上述积分的性质, 因为温度 $T \downarrow$, 化学势 $(\mu < 0) \uparrow$

当 $\mu \rightarrow -0$ 时, 存在某一临界温度 T_c , 在温度 $T < T_c$ 时, $n_{\varepsilon=0}(T)$ 开始不为0,

T_c 为临界状态的温度, 即满足:

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

$$\text{令 } x = \frac{\varepsilon}{kT_c} \text{ 则: } n = \frac{2\pi}{h^3} (2mkT_c)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}$$

参考积分表:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$

∴ 临界温度为

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

注: $T < T_c \Leftrightarrow n\lambda^3 \geq 2.612$

当 $T < T_c$ 时, $\mu \rightarrow -0$

$$n_{\varepsilon>0}(T) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

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

$$\therefore n_{\varepsilon=0}(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{当 } T < T_c)$$

表明: 在 $T < T_c$ 时, 有宏观量级的粒子在能级 $\varepsilon = 0$ 凝聚 (T_c —— 凝聚温度), 凝聚体不但能量、动量为零, 而且由于凝聚体的微观状态完全确定, 熵也为零。

4 平衡辐射（光子气体）

4.1 平衡辐射的热力学理论（宏观处理）

4.1.1 定义

只要有温度的物体,都存在热辐射.一般而言,热辐射的**强度按频率的分布**与辐射体的**温度和性质**有关.

热辐射：电磁波

描述电磁波的参数：波矢+极化方向

主要观测物理量：

$$u(\omega, T), u(T), J(\omega, T), J(T)$$

热力学量：

$$U, S, G, p, V$$

4.1.2 主要结论

- 平衡热辐射的特性将只取决于温度,与辐射体的其他特性无关

$$u_1(\omega, T) = u_2(\omega, T) \quad u_1(T) = u_2(T)$$

✓ 热力学理论只关注 $u(T)$

- 压强与能量密度的关系(实验或统计物理得到)

$$p = u / 3$$

- 内能

$$U(T, V) = u(T)V$$

代入能态关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\Rightarrow u = aT^4$$

- 熵

由热力学基本关系：

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow S = (4/3)aVT^3$$

- 吉布斯函数

$$G = H - TS = U + pV - TS = 0$$

✓ 光子的化学势为0！

- 通量密度

$$J = (1/4)cu$$

4.2 平衡辐射的统计物理理论

目的：求能量密度 $u(\omega, T)$ 及其它热力学函数.

4.2.1 微观粒子的定义

具有一定的动量 $\vec{p}$ 及极化方向的光子.

平面波与光子之间遵从德布罗意关系：

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \varepsilon = \hbar \omega$$

由波动方程可以推得 $\omega = ck$ ，于是有 $\varepsilon = c|\vec{p}|$.

4.2.2 光子的统计分布

- 光子是玻色子，遵从玻色—爱因斯坦统计，处于能量 ε 的一个相格的平均粒子数为

$$a_{\varepsilon} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon} - 1}$$

由于粒子数不守恒 $\rightarrow \alpha = 0 \rightarrow$ 化学势 $\mu = 0$

$$a_{\varepsilon} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

- 有两个极化方向，极化简并度 **$g = 2$**

4.2.3 态密度 $D(\varepsilon)d\varepsilon$ 或 $D(\omega)d\omega$

① 等能面: $\varepsilon = \text{const.}$

$$\Rightarrow |\vec{p}| = \text{const.} \quad \Rightarrow p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \text{const.}$$

② 等能面包含的微观状态数

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \int_{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{E^2}{c^2}} \frac{g dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (g = 2) \\ &= 2V \int_{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{E^2}{\hbar^2 c^2}} \frac{dk_x dk_y dk_z}{8\pi^3} \\ &= \frac{V}{4\pi^3} \frac{4}{3} \pi \left| \vec{k} \right|^3 \bigg|_{|\vec{k}| = \frac{E}{\hbar c}} = \frac{V}{3\pi^2 c^3} \left(\frac{E}{\hbar} \right)^3\end{aligned}$$

以 ω 为自变量

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

于是在 ω 处的态密度为

$$\begin{aligned} D(\omega) d\omega &= \frac{d\Omega(\omega)}{d\omega} d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

4.2.4 能量密度 $u(\omega, T)$

① 在 ω 处的光子数密度 $n(\omega, T)$

$$\begin{aligned} n(\omega, T) d\omega &= a_\omega D(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

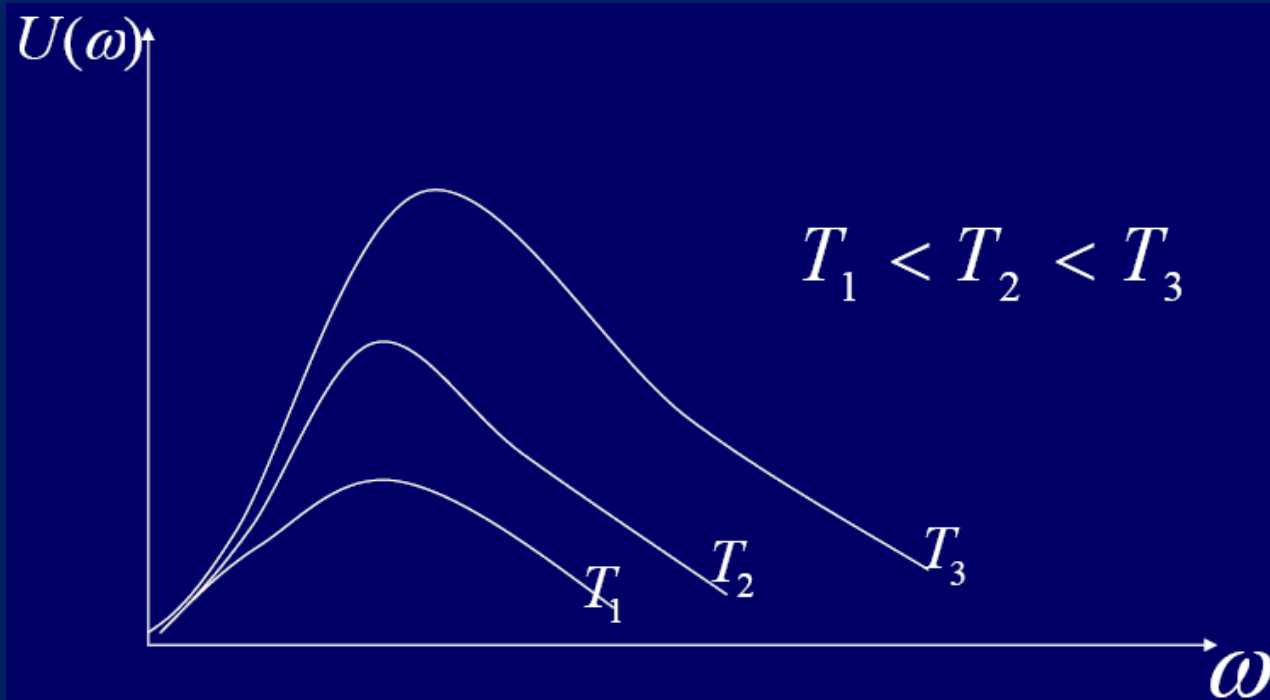
② 能量密度 $u(\omega, T)$

$$\begin{aligned} u(\omega, T) &= \hbar\omega n(\omega, T) \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \end{aligned}$$

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

——普朗克公式

图示：



4.3 有关平衡辐射的经典公式 ——从普朗克公式出发

1. 红外极限 → 瑞利—金斯公式

波长很大 $\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda}$ 很小 $\Rightarrow$ 能量 $\varepsilon = \hbar\omega$ 很小

$$\therefore \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 \Rightarrow e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT},$$

∴ 由普朗克公式:

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

——瑞利——金斯公式

2. 紫外极限 → 维恩公式

波长很小 $\Rightarrow$ 动量 $p = \frac{h}{\lambda}$ 很大 $\Rightarrow$ 能量 $\varepsilon = \hbar \omega$ 很大

$$\therefore \frac{\hbar \omega}{kT} \gg 1 \Rightarrow e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \approx e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}$$

$\therefore$ 由普朗克公式:

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

$$\approx \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}$$

——维恩公式

3. 辐射强度与温度的关系——斯特藩-玻尔兹曼公式
对空腔辐射的内能分布求积分，则得内能密度

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega$$

令 $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$ ，则 $U = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx,$

参考积分表: $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = I(4) = \frac{\pi^4}{15}$

$$\therefore U = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} VT^4$$

——斯特藩-玻尔兹曼公式

* 注：热力学中有 $U = \sigma T^4$ ，其中 σ 为比例常数，由实验测定，但在统计物理理论中可以定出这比例常数：

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V$$

4. 温度与辐射特征波长的关系——维恩位移定律

由普朗克公式，在某一定温度下，内能分布密度 $U(\omega)$ 随 ω 的分布有一极大值现象，这一极大值所对应的光子的德布罗意波长即为特征波长 λ_m (或特征频率 ω_m 表示)

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

$$\xrightarrow[\substack{\text{令} \\ x = \frac{\hbar\omega}{kT}}]{\quad} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

求 $U(\omega)$ 的极大值, 即令

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) &= \frac{3x^2(e^x - 1) - x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{x^2(3e^x - 3 - xe^x)}{(e^x - 1)^2} = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 3 - 3e^x + xe^x = 0$$

$$\Rightarrow x = 3 - 3e^{-x}$$

由数值法

$$\Rightarrow x_m = \frac{\hbar \omega_m}{kT} \approx 2.822$$

或 $\frac{1}{\lambda_m T} = \frac{k}{ch} \cdot 2.822 = b = \text{常数}$

——维恩位移定律

4.4 光子气体的热力学函数

由玻色统计，光子气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\ &= - \int D(\omega) d\omega \cdot \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = 0 \\ \varepsilon = \hbar \omega \end{array} \right\} \Rightarrow - \int \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

引入变量 $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$, 则

$$\ln \Xi = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \cdot \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

由分部积分:

$$\int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = \left[\frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \right]_0^x \overset{\text{零}}{\quad} - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$\therefore \ln \Xi = \frac{V}{3 \pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \cdot \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

由于 $I(4) = \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

$$\therefore \ln \Xi = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3$$

∴ 内能 $U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 h^3} T^4$

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

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

——这在热力学中是作为
实验结果引入的！

熵

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ &= k \left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ &= k (\ln \Xi + \beta U) \\ &= \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4 V}{c^3 \hbar^3} \cdot T^3 V \end{aligned}$$

当 $T \rightarrow 0$ 时, $S \rightarrow 0$, 符合热力学第三定律!

5 自由电子气体

一.固体的热容量问题

① 微观粒子

晶格中的各个原子

② 能级及自由度

每个原子有三个自由度，可看作三个振子的振动。
振子的能级为

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

③ 能量均分定理的简单应用

原子之间相互独立，是定域系统，用 **Boltzmann** 统计. 由能量均分定理，每个原子的平均简谐振动的能量为

$$\overline{\varepsilon} = 3kT$$

$$\Rightarrow U = 3NkT$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk = 3nR$$

✓ 在室温和高温范围与实验结果符合地很好，在低温范围与实验结果存在较大偏差.

④ 爱因斯坦理论

原子之间相互独立，每一个振子都定域在其平衡位置附近作振动，因此振子是可以分辨的，都遵从玻尔兹曼分布. 由于每一个原子受力情况都一样，得 $3N$ 个谐振子的频率都相同.

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$\Rightarrow U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1)^2}$$

✓ 高温下与利用能量均分定理得到结果一致；低温下当 $T \rightarrow 0$ 时， $C_V \rightarrow 0$ ，与实验结果能定性符合.

⑤ 德拜理论

固体中相邻原子间的距离很小（ 10^{-10} 量级），原子的存在很强的相互作用。

通过线性变换可以将能量写成简正坐标和动量的平方和的形式，共有 $3N-6$ 个简正振动， N 很大时，可以近似认为有 $3N$ 个简正振动。

德拜将固体看作弹性媒介， $3N$ 个简正振动是弹性媒质的波动，固体上任意的弹性波都可以分解为 $3N$ 个简正振动的叠加。弹性波有纵波和横波两种，用 c_l 和 c_t 分别表示纵波和横波的传播速度，按照推导平衡辐射频谱的方法可以得到在 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 范围内简正振动数为

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

由于固体只有 $3N$ 个简正振动，必须假设存在一个最大的圆频率，令

$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N$$

可得 $\omega_D^3 = \frac{9N}{B}$ ， ω_D 称作德拜频率

$$\Rightarrow U = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} D(\omega) d\omega = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

可推得，高温下热容量为 $3Nk$ ；

低温下，热容量 $C_V \propto T^3$ ，对于非金属固体与实验符合，对于金属固体还要考虑自由电子对热容的贡献。

二.金属中的自由电子气体

①金属中的自由电子形成强简并的费米气体

强简并条件:

$$e^{\alpha} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad e^{\frac{-\mu}{kT}} \ll 1$$

$$\text{或} \quad n\lambda^3 \gg 1$$

以铜为例：

$$\rho = 8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, A = 63, m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

取 温度 $T=300\text{K}$

$$\text{则: } n = \frac{8.9}{63} \times N_0 = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} = \frac{3.54 \times 10^7}{T^{3/2}} \approx 3400 \gg 1$$

$\therefore$ 自由电子以强简并形式占据量子态

②德布罗意假设——电子具有波粒二象性

$$\text{电子:} \begin{cases} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ \varepsilon = \hbar \omega \end{cases} \quad \text{且} \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m_e} \quad (\text{静止质量 } m_e \neq 0)$$

③电子的自旋为 $\frac{1}{2}$ ，且电子间库仑相互作用

$\Leftrightarrow$ 电子 $\oplus$ 其周围密绕的正电荷云

$\Leftrightarrow$ “准电子”（电荷为0，自旋仍为 $\frac{1}{2}$ ）

$\Leftrightarrow$ 近独立的粒子

$\therefore$ 金属中的自由电子服从费米分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \Rightarrow \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} + 1}$$

④在体积V内，能量在 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 的范围内，
电子的实际量子态为

自旋因子

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \cdot k^2 dk \cdot 4\pi$$

$$\begin{aligned} &= 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \cdot \left(\frac{8\pi^2 m_e \varepsilon}{h^2} \right) \cdot d \cdot \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e \varepsilon}{h^2}} \cdot 4\pi \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m_e)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon \end{aligned}$$

∴ 由电子在量子态上的费米分布，总电子数为

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \\ &= \int \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \\ &= \int \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e)^{3/2} \cdot \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \end{aligned}$$

若电子总数 N 给定，温度 T 和体积 V 也给定，则化学势由上式确定，即 μ 是 T 和 $n = \frac{N}{V}$ 的函数。

⑤ 0 K时费米温度和电子简并压

当 $T=0\text{K}$ 时, 化学势设为 $\mu(0)$ 则由费米分布:

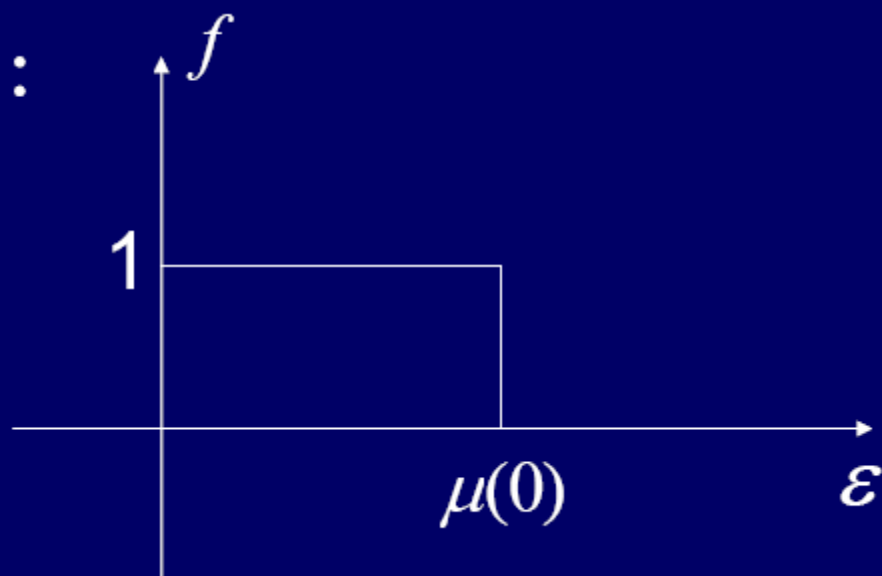
平均粒子数:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} + 1}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} f = \frac{a_l}{\omega_l} = 1 & \varepsilon < \mu(0) \\ f = \frac{a_l}{\omega_l} = 0 & \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

体现了: $\begin{cases} \text{占据最低能态原则} \\ \text{泡利不相容原理} \end{cases}$

0K分布图：



$$\begin{aligned}\therefore N &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} (\mu(0))^{3/2}\end{aligned}$$

根据粒子分布临界状态的化学势—定义费米能级

$$\varepsilon_F = \mu(0) = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

根据 $\varepsilon_F = p_F^2 / 2m_e$, 定义费米动量:

$$p_F = (2m_e \mu(0))^{1/2} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \hbar$$

根据单个粒子的等效热温度概念,

定义费米温度: $kT_F = \varepsilon_F = \mu(0)$

0K时的自由电子气体的内能

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

0K时的自由电子气体的压强

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu(0) \quad \text{——费米简并压}$$

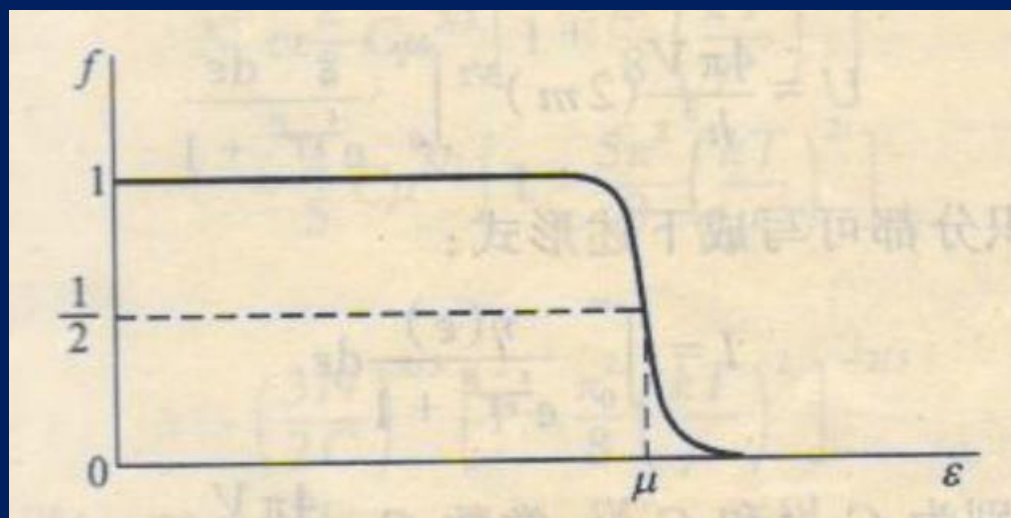
例：

$$p_{\text{铜}}(0) = 3.8 \times 10^{10} \text{ Pa} \gg \text{普通大气压}$$

⑥ $T > 0$ K 时 自由电子气体的性质

1) 自由电子的分布:

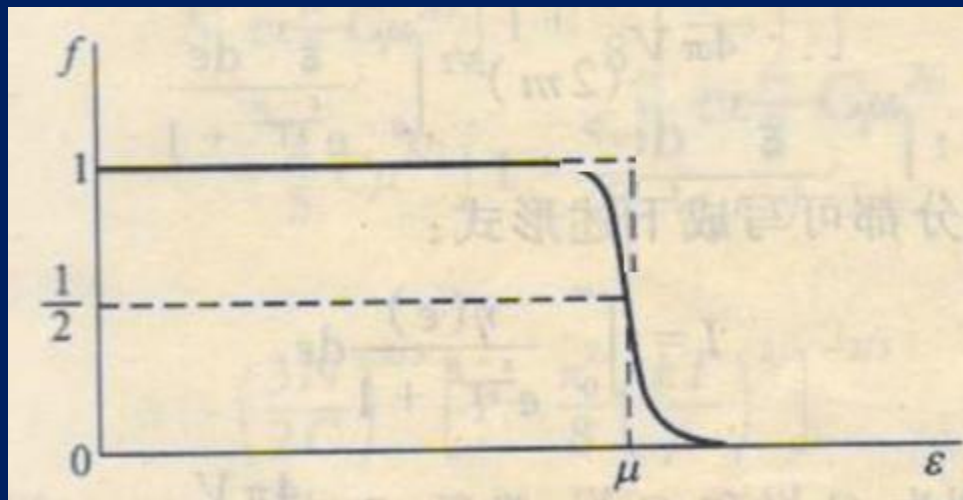
$$\because T \neq 0 \quad \therefore f = \frac{a_l}{\omega_l} = \begin{cases} > \frac{1}{2} & \varepsilon < \mu \\ = \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu \\ < \frac{1}{2} & \varepsilon > \mu \end{cases}$$



2) 自由电子气体的热容量

- 定性分析:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$



$T > 0$ 时, 函数 $e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}$ 按指数规律随 ε 变化, 实际上只有在 μ 附近数量级为 kT 的范围内, 电子的分布与 $T=0$ 时的分布有差异.

上面结论也可以从曲线的斜率来观察, 可以算得

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} = \frac{-1}{4kT} \gg 1$$

- 温度升高时，只在 μ 附近数量级为 kT 的能量范围内占据情况发生改变，只有在此范围内的电子对热容量有贡献。可以据此估算电子气体的热容量：

$$N_{eff.} \approx \frac{kT}{\mu} N$$

利用能量均分定理，第一有效电子对热容的贡献为 $\frac{3}{2}kT$ ，则自由电子对热容量的贡献为

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \frac{3}{2} Nk \frac{T}{T_F}$$

对铜的估计，室温范围 $\frac{T}{T_F} \approx \frac{1}{270}$ ，所以在室温范围，金属中自由电子对热容的贡献远小于经典理论值，与离子振动的热容相比可以忽略不计。

- 注:

强简并条件

$$e^{\frac{-\mu}{kT}} \ll 1 \Rightarrow \frac{T}{T_F} \ll 1$$

- 定量计算:

$$\text{由} \begin{cases} N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \\ U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \end{cases} \Rightarrow \mu \text{ 确定}$$

定义:

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon$$

$$\therefore \begin{cases} N = I \Big|_{\eta(\varepsilon)=c\varepsilon^{1/2}} \\ U = I \Big|_{\eta(\varepsilon)=c\varepsilon^{3/2}} \end{cases}$$

$$\text{其中 } c = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$$

∴ 只有在低温时，自由电子对热容量的贡献才不可忽略！

∴ 取低温情况，即 $\frac{\mu}{kT} \gg 1$

$$\text{则：} I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta^1(\mu) + \dots$$

$$\Rightarrow \begin{cases} N = \frac{2}{3} c \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\ U = \frac{2}{5} c \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \cdot \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \end{cases}$$

由N的表达式

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{3N}{2c} \right)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3}$$

当 $T \rightarrow 0$ 时

$$\begin{aligned} \mu &\approx \mu(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]^{-2/3} \\ &\approx \mu(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \cdot \left(-\frac{2}{3} \right) \right] \end{aligned}$$

代入U的表达式

$$U = \frac{2}{5} c(\mu(0))^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]^{5/2} \times \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$
$$= \frac{3}{5} N\mu(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

∴ 电子气体的定容热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} \equiv r_0 T$$

三.低温下金属固体的实际定容热容量

贡献的来源

金属中的离子振动—德拜理论

$$C_V \propto T^3 \quad (\text{低温})$$

金属中的自由电子气体—索末菲理论

$$C_V \propto rT$$

∴ 低温下金属的总定容热容量为

$$C_V = rT + AT^3$$