

## 第6章 量子统计与量子气体

### 学习目标与要求

1. 了解量子统计发挥作用的物理条件。
2. 掌握玻色统计、费米统计的分布函数。
3. 熟悉玻色气体、费米气体的一般热力学性质。
4. 掌握强简并、弱简并气体的概念以及它们在解释宏观物性时的基本应用。

在描写宏观系统的微观状态时，有两种不同的选择，即经典描述和量子描述。在前文中已经提到过，当（1）微观粒子的德布罗意波长  $\lambda$  远远小于其运动范围的空间尺度  $L$  时，或者：（2）当粒子的作用量  $A$  远远大于普朗克常数时，微观状态可以采用经典描述。这是因为满足条件（1）时，粒子波函数的宽度可以被忽略，近似当作点粒子处理；另一方面，当满足条件（2）时，量子力学的路径积分中只有作用量取极小值的路径的贡献最为显著，而这个路径正好就是经典路径。

除了可以用经典和量子两种方式描述微观状态以外，统计方法本身也可以分为经典和量子统计，并且这种划分与微观态是用经典还是量子方法描述没有关系。换言之，对于用经典方法描述微观态的系统，适用的统计方法既可能是经典的，也可能是量子的。对于用量子方法描述微观态的系统，适用的统计方法同样既可以是经典的，也可以是量子的。

用来区别经典和量子微观态的判据是微观粒子的运动方程。凡微观粒子的运动由哈密顿方程决定的情况均为经典描述，凡微观粒子的运动由薛定谔方程决定的情况均属量子描述。而用来区别经典统计和量子统计的判据则是是否考虑粒子的自旋。在对微观态进行求和时，若忽略粒子的自旋特征，则为经典统计；若不忽略粒子的自旋特征，则为量子统计。

能够使得自旋自由度产生可观测的宏观效应也需要一定的条件。当宏观系统中的微观粒子分布比较稀薄时，系统的绝大多数微观态实际上都没有粒子去占据，这时考虑微观粒子的自旋是没有意义的，因此这种情况适合经典统计。如果需要考察粒子数按微观态能量的分布情况，相应的分布就是玻尔兹曼分布。相反地，若系统中微观粒子分布得比较稠密，就会比较多地遇到不同的粒子“试图”抢占相同的微观态的情况，而这时粒子的自旋属性

将发挥重要的作用：对于玻色粒子来说，多个粒子占据相同的微观态并无任何限制，而对于费米粒子来说，由于存在泡利排斥，每个微观态最多只能容纳一个费米子。

微观粒子数是否稠密可以用粒子间的平均距离  $d$  与粒子的德布罗意波长  $\lambda$  之间的相对大小来表征。若  $d \gg \lambda$ ，就可以说粒子是稀薄的，而当  $d \sim \lambda$  时，粒子就是稠密的。显然，当粒子分布稠密时，不同粒子的波函数交叠部分比较大，这样的系统称为简并的。而当粒子分布稀薄时，不同粒子的波函数交叠可以忽略，这样的系统称为非简并的。非简并系统适用经典统计，相应的粒子数分布是玻尔兹曼分布；而简并系统则适用量子统计，相应的粒子数分布有两类，分别称为玻色—爱因斯坦分布<sup>①</sup>和费米—狄拉克分布。本章的任务就是介绍玻色—爱因斯坦分布和费米—狄拉克分布，并用它们来分析和解决一些用玻尔兹曼分布无法解释的简并量子气体的性质。

## § 6.1 玻色—爱因斯坦分布与费米—狄拉克分布

在§3.4节中，我们在系统中微观粒子分布稀薄的前提下，将系统中每个能级上的粒子当作一个统计独立子系并给出了各子系所对应的巨势的表达式(3.38)：

$$\Omega_k = -k_0 T \log \sum_{N_k=0}^{\infty} e^{N_k(\mu - \epsilon_k)/k_0 T}. \quad (3.38)$$

如果我们处理的是粒子数稠密的系统，由于粒子间的相互作用随距离接近而逐渐增强，通常并不能将每个能级上的粒子的集合当作一个统计独立子系来看待。不过，有一种特殊情况可以当作例外，即微观粒子之间不存在相互作用的情况，例如光子气体或者金属导体中的自由电子气体（后者因为带正电的晶格背景的屏蔽作用可以近似看作由自由粒子构成的气体）。对这类系统而言，即使粒子数稠密也依旧可以将每个能级上的粒子单独地看作一个统计独立子系，因此式(3.38)依旧是适用的，只是除原有的量子数  $k$  之外，还要额外引进一个自旋（或者螺度）量子数  $s$  才能完整地刻画一个微观态。所以我们将式(3.38)改写为：

$$\Omega_{k,s} = -k_0 T \log \sum_{N_{k,s}=0}^{\infty} e^{N_{k,s}(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T}. \quad (6.1)$$

注意：对于不存在外场的情况，能量本征值并不依赖于自旋（或者螺度）量子数  $s$ ，这时我们依然可以用  $\epsilon_k$  来标记能量本征值，而对量子数  $s$  的求和将只会在式(3.38)的基础上额外乘以一个自旋（或者螺度）简并度  $g$ 。

<sup>①</sup>玻色 (Satyendra Nath Bose, 1894-01-01—1974-02-04)，印度理论物理学家，主要学术贡献是在早期的量子力学领域。玻色—爱因斯坦分布这个术语是狄拉克命名的。

为了求出粒子数稠密的简并气体中处于能级  $\epsilon_{k,s}$  上的独立子系的巨势，需要分两种不同情况进行分析。

### 1. 费米—狄拉克分布

如果简并气体中的粒子都是费米子，那么，由于泡利排斥作用，每个量子态上至多只能填充 1 个粒子，即

$$N_{k,s} = 0, 1.$$

因此，式(6.1)成为

$$\Omega_{k,s} = -k_0 T \log(1 + e^{(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T}). \quad (6.2)$$

与式(3.39)不同，在简并气体中我们并不要求  $\mu$  取很大的负值，因此上式中的指数项并不一定很小。对上式进行求导，可得

$$f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) \equiv \overline{N_{k,s}} = - \left( \frac{\partial \Omega_{k,s}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{k,s} - \mu)/k_0 T} + 1}. \quad (6.3)$$

上式给出了微观态  $k, s$  上粒子数的统计平均值，也称为粒子数的费米—狄拉克分布。图6.1画出了分布函数  $f^{(+)}(\epsilon_{k,s})$  随  $\epsilon_{k,s}$  和变化的曲线。图中的能量和温度都是相对于化学势的相对值而不是绝对值。由于不同的温度下化学势是不同的，因此不同温度下的分布函数曲线其实并非都相交于同一个微观态能量值。

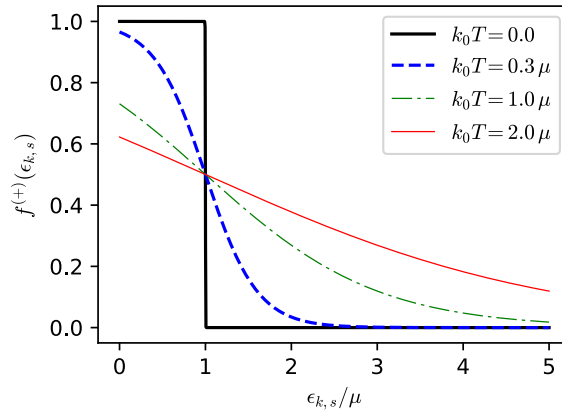


图 6.1: 费米—狄拉克分布

考虑  $T \rightarrow 0$  的特殊情形。由于化学势  $\mu$  本身可以随温度变化，我们将  $T \rightarrow 0$  时化学势的取值记为  $\mu_F$ 。如果  $\mu_F - \epsilon_{k,s} > 0$ ，那么  $\lim_{T \rightarrow 0} f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) = 1$ ，否则  $\lim_{T \rightarrow 0} f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) =$

0。显然，无论在什么温度下，微观粒子总会处于某些允许的微观状态下，因此至少对某些  $k, s$ ，条件  $\mu_F - \epsilon_{k,s} > 0$  必须得到满足。由于  $\epsilon_{k,s} \geq 0$ ，因此必须有  $\mu_F > 0$ 。这样，当  $T \rightarrow 0$  时， $f^{(+)}(\epsilon_{k,s})$  的图像将趋近于一个矩形：

$$\lim_{T \rightarrow 0} f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) = \begin{cases} 1 & (\epsilon_{k,s} < \mu_F) \\ 0 & (\epsilon_{k,s} > \mu_F) \end{cases}. \quad (6.4)$$

也可以将这个分布函数写为

$$f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) = \theta(\mu_F - \epsilon_{k,s}),$$

其中  $\theta(x)$  是阶跃函数。这是一种极端密集分布：所有能量  $\epsilon_{k,s} < \mu_F$  的态通通都被粒子占据，而能量  $\epsilon_{k,s} > \mu_F$  的态全部保持为空。换句话说，所有的粒子都处在能够获得的最低能量状态。处于这种状态的系统称为完全简并的。

显然， $\mu_F$  在刻画费米气体的统计特征时是一个非常重要的特征参数，在文献中称之为费米能。通过  $\mu_F$  可以定义一个特征温度  $T_F$ ，称为简并温度或者费米温度：

$$k_0 T_F = \mu_F.$$

当气体的温度  $T$  满足  $0 < T \ll T_F$  时，并非所有能量值小于  $\mu$  的能级都被占据，但是被激发到能量高于  $\mu$  的能级上的粒子的个数非常少，因此  $f^{(+)}(\epsilon_{k,s})$  的图像依然非常靠近矩形，仅在能量值靠近  $\mu$  时有非常快速的衰减。处于这种状态的费米气体称为强简并的。当  $T \sim T_F$  时，会有更多的粒子被激发到能量值高于  $\mu$  的能级上去，这时  $f^{(+)}(\epsilon_{k,s})$  的图像在 1 到 0 之间光滑过渡。处于这种状态的气体称为中度简并的。当  $T_F \ll T < \infty$  时，绝大多数粒子都处于高激发态，仅有少部分粒子仍处于基态。处于这种状态的费米气体称为弱简并的。当  $T \rightarrow \infty$  时，基本上不会再有粒子处于最低能量状态，这时函数  $f^{(+)}(\epsilon_{k,s})$  退化为玻尔兹曼分布。这种气体称为非简并的。

简并费米气体的各种宏观状态函数都可以从费米子满足的费米—狄拉克分布求得。例如，

$$\Omega = \sum_{k,s} \Omega_{k,s} = -k_0 T \sum_{k,s} \log(1 + e^{(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T}), \quad (6.5)$$

$$N = \sum_{k,s} f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) = \sum_{k,s} \frac{1}{e^{(\epsilon_{k,s} - \mu)/k_0 T} + 1}, \quad (6.6)$$

$$E = \sum_{k,s} \epsilon_{k,s} f^{(+)}(\epsilon_{k,s}) = \sum_{k,s} \frac{\epsilon_{k,s}}{e^{(\epsilon_{k,s} - \mu)/k_0 T} + 1}. \quad (6.7)$$

当不存在外场时，能量本征值与自旋量子数  $s$  无关，这时以上关系式简化为

$$\Omega = -k_0 T \mathfrak{g} \sum_k \log(1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T}), \quad (6.8)$$

$$N = \sum_k \frac{g}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} + 1}, \quad (6.9)$$

$$E = \sum_k \frac{g \epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} + 1}, \quad (6.10)$$

其中  $g$  是费米气体能级的自旋简并度。对于最常见的自旋  $1/2$  的费米子,  $g = 2$ 。

## 2. 玻色—爱因斯坦分布

如果系统内部的微观粒子都是玻色子, 由于不存在泡利排斥, 式(6.1)中对数函数内部的无穷求和不会自动截断。为了保证求和对所有的量子态能级都收敛, 必须要求  $\mu \leq 0$ 。这时, 由于

$$\sum_{N_{k,s}=0}^{\infty} e^{N_{k,s}(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T}}, \quad (6.11)$$

式(6.1)变为

$$\Omega_{k,s} = k_0 T \log (1 - e^{(\mu - \epsilon_{k,s})/k_0 T}). \quad (6.12)$$

相应地有

$$f^{(-)}(\epsilon_{k,s}) \equiv \overline{N_{k,s}} = - \left( \frac{\partial \Omega_{k,s}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{k,s} - \mu)/k_0 T} - 1}. \quad (6.13)$$

这个方程给出的粒子数按能级的分布称为玻色—爱因斯坦分布。

与费米气体的情况类似, 我们也可以用玻色—爱因斯坦分布来求出玻色气体的各种宏观状态函数。假设不存在外场, 我们有

$$N = \sum_{k,s} f^{(-)}(\epsilon_{k,s}) = \sum_k \frac{g}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} - 1}, \quad (6.14)$$

$$E = \sum_{k,s} \epsilon_k f^{(-)}(\epsilon_{k,s}) = \sum_k \frac{g \epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} - 1}, \quad (6.15)$$

$$\Omega = \sum_{k,s} \Omega_{k,s} = k_0 T g \sum_k \log (1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T}), \quad (6.16)$$

其中  $g$  表示玻色粒子的内秉量子数造成的能级简并度。

对于封闭的玻色气体系统, 粒子数  $N$  是一个常数。利用条件  $(\frac{\partial N}{\partial T}) = 0$  以及  $N$  的表达式(6.14)可以证明

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N < 0, \quad (6.17)$$

也就是说温度越高玻色气体的化学势越负。随着温度的降低， $\mu(T)$  的绝对值逐渐减小。存在某个特殊的温度  $T_B > 0$ ，使得

$$\mu(T)|_{T \leq T_B} = 0. \quad (6.18)$$

$T_B$  称为玻色气体的简并温度。与费米气体的情形类似，依气体的实际温度与简并温度的相对大小，可以将玻色气体划分为强简并、中度简并、弱简并以及非简并等不同情况，其中，非简并气体对应于  $T \rightarrow \infty$ 、 $\mu \rightarrow -\infty$  的情况。这时，无论是费米—狄拉克分布还是玻色—爱因斯坦分布都将退化为玻尔兹曼分布，

$$\lim_{\mu \rightarrow -\infty} f^{(\pm)}(\epsilon_k) = \lim_{\mu \rightarrow -\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} \pm 1} = e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T}.$$

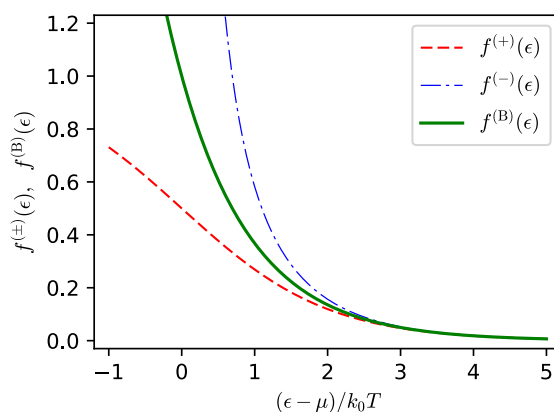


图 6.2: 玻色—爱因斯坦、费米—狄拉克以及玻尔兹曼分布的比较

图6.2画出了玻色—爱因斯坦、玻尔兹曼、费米—狄拉克分布函数随  $(\epsilon - \mu)/k_0 T$  变化的曲线。从图中可以看到，当化学势取较大的负值或者  $(\epsilon - \mu)/k_0 T$  远大于零时，3种分布的区别并不显著，但是当化学势趋于零甚至变成正值时，它们之间的区别是非常显著的。

## § 6.2 简并量子气体的宏观状态函数

由于费米—狄拉克分布与玻色—爱因斯坦分布的分布函数在形式上的相似性，在分析简并量子气体的部分宏观性质时，可以将这两种不同的分布放在一起合并讨论。在本节中，我们将分析简并量子气体的宏观状态函数，包括能态方程、热物态方程、巨势以及熵等等。

不过我们将不会触及过程参量。我们把对简并量子气体的过程参量（主要是定容热容）的分析留到下一节专门进行讨论。

首先我们来计算简并量子气体的巨势。假定量子气体中的粒子之间不存在相互作用。这时单粒子能量本征值应该记作  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ，其中  $\mathbf{k}$  是粒子所对应的波矢。实际上， $\epsilon_{\mathbf{k}}$  仅与  $\mathbf{k}$  的大小  $k = |\mathbf{k}|$  有关：

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \equiv \epsilon(k), \quad (6.19)$$

其中  $k$  将会由于气体系统所在的空间体积有限而呈现量子化取值。当系统的体积较大，或者能级间距较小时，可以近似认为波矢是连续的。这时就可以利用对应规则(5.14)将关于离散的  $\mathbf{k}$  的求和变为对连续的  $\mathbf{k}$  的积分。具体来说，根据式(6.8)和式(6.16)，我们有

$$\begin{aligned} \Omega &= \mp k_0 T \mathbf{g} \sum_{\mathbf{k}} \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon_{\mathbf{k}})/k_0 T}) \\ &= \mp \frac{k_0 T \mathbf{g} V}{(2\pi)^D} \int \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon(k))/k_0 T}) (d\mathbf{k}) \\ &= \mp \frac{k_0 T \mathbf{g} V \mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \int_0^\infty \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon(k))/k_0 T}) k^{D-1} dk. \end{aligned} \quad (6.20)$$

仿照例1.7的过程不难写出

$$\frac{1}{(2\pi)^D} k^{D-1} dk = \frac{(2m)^{D/2}}{2h^D} \epsilon^{(D-2)/2} d\epsilon. \quad (6.21)$$

因此有

$$\Omega = \mp \frac{C k_0 T V}{2} \int_0^\infty \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon)/k_0 T}) \epsilon^{(D-2)/2} d\epsilon, \quad (6.22)$$

其中，

$$C \equiv \frac{\mathbf{g} \mathcal{A}_{D-1} (2m)^{D/2}}{h^D} \quad (6.23)$$

是一个将要反复出现的表达式，因此我们将其简记为  $C$  以简化计算结果。在式(6.22)中等号后取“-”号（相应地被积式中取“+”号）对应费米气体，等号后取“+”号（相应地被积式中取“-”号）对应玻色气体。利用分步积分，还可以将巨势(6.22)写成

$$\Omega = -\frac{CV}{D} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{D/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_0 T} \pm 1}. \quad (6.24)$$

定义函数

$$\mathcal{F}_n^{(\pm)}(T, \mu) \equiv \int_0^\infty \frac{\epsilon^n d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_0 T} \pm 1} = \frac{1}{n+1} \int_0^\infty \epsilon^{n+1} \left( -\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(\pm)}(\epsilon) \right) d\epsilon, \quad (6.25)$$

可以将巨势的表达式重新写为

$$\Omega = -\frac{CV}{D} \mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu). \quad (6.26)$$

从巨势出发，很容易获得气体的热物态方程、粒子数、熵以及自由能等宏观状态函数：

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = \frac{C}{D} \mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu), \quad (6.27)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{CV}{2} \mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(\pm)}(T, \mu), \quad (6.28)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \frac{CV}{T} \left[ \frac{D+2}{2D} \mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu) - \frac{\mu}{2} \mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(\pm)}(T, \mu) \right], \quad (6.29)$$

$$F = \Omega + \mu N = CV \left[ \frac{\mu}{2} \mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(\pm)}(T, \mu) - \frac{1}{D} \mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu) \right]. \quad (6.30)$$

从熵和自由能还可以求出内能：

$$E = F + TS = \frac{CV}{2} \mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu). \quad (6.31)$$

比较式(6.27)和(6.31)，可以发现，简并量子气体的压强与内能之间存在简单的代数关系：

$$P = \left(\frac{2}{D}\right) \frac{E}{V}. \quad (6.32)$$

获得内能表达式的另一种方法是利用关系式

$$E = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) f^{(\pm)}(\epsilon) d\epsilon, \quad (6.33)$$

其中  $g(\epsilon)$  是单粒子能态密度。显然，无论用哪一个关系式所得的结果都必须是一致的。

从式(6.26)–(6.31)可以看到，简并量子气体的所有宏观状态函数均强烈地依赖于积分  $\mathcal{J}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu)$  和  $\mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(\pm)}(T, \mu)$  的取值。为了进一步明确简并量子气体的宏观性质，我们需要分不同类型的气体以及不同的简并程度来进一步讨论上述积分及其导致的物理后果。

### 6.2.1 简并费米气体

首先我们讨论费米气体。这相当于只考虑积分  $\mathcal{J}_{D/2}^{(+)}$  和  $\mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(+)}$  的情况。我们需要进一步按不同的简并程度分别进行讨论。



### 1. 完全简并费米气体 ( $T = 0$ )

对于完全简并的费米气体, 函数  $f^{(+)}(\epsilon)$  是一个矩形函数, 其导数是一个  $\delta$  函数:

$$-\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(+)}(\epsilon) = \delta(\epsilon - \mu_F).$$

这时, 式(6.25)可以直接积分:

$$\mathcal{J}_n^{(+)}(0, \mu) = \frac{1}{n+1} \mu_F^{n+1}. \quad (6.34)$$

在实际的宏观状态函数中,  $n = D/2$  或者  $(D-2)/2$ 。将  $n$  的具体数值代入(6.34), 结果式(6.26)–(6.31)成为

$$\Omega_0 = -\frac{2CV\mu_F^{(D+2)/2}}{D(D+2)}, \quad (6.35)$$

$$P_0 = \frac{2C\mu_F^{(D+2)/2}}{D(D+2)}, \quad (6.36)$$

$$N = \frac{CV\mu_F^{D/2}}{D}, \quad (6.37)$$

$$S_0 = 0, \quad (6.38)$$

$$F_0 = \frac{CV\mu_F^{(D+2)/2}}{D+2}, \quad (6.39)$$

$$E_0 = \frac{CV\mu_F^{(D+2)/2}}{D+2} = F_0, \quad (6.40)$$

式中除粒子数  $N$  以外, 其余状态函数均配以下标 0 以示这是状态函数在零温度下的取值。

式(6.37)和(6.23)可以用来反解出费米能  $\mu_F$ :

$$\mu_F = \frac{1}{2m} \left( \frac{N}{V} \frac{Dh^D}{g\mathcal{A}_{D-1}} \right)^{2/D} = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (6.41)$$

其中

$$p_F = \hbar k_F, \quad k_F = 2\pi \left( \frac{N}{V} \frac{D}{g\mathcal{A}_{D-1}} \right)^{1/D}$$

分别称为费米动量和费米波矢。在零温度下费米分布的矩形图像表明, 所有动量值在费米动量以下的能级全部被占据, 而所有动量值在费米动量以上的能级全空。因此, 费米动量是动量空间中被实际占据的区域的边界, 又称费米面。对于整个费米气体来说, 费米面以下能级全被占据的微观态只有一个, 因此才会有熵  $S_0 = 0$ 。这个结果相当于用统计物理学的方法验证了热力学第三定律。

除了式(6.37)和(6.38)以外, 其余几个状态函数都可以写成正比于粒子数  $N$  的形式:

$$\begin{aligned}\Omega_0 &= -\frac{2}{D+2}N\mu_F, \\ P_0 &= \frac{2}{D+2}\frac{N}{V}\mu_F, \\ E_0 &= F_0 = \frac{D}{D+2}N\mu_F.\end{aligned}$$

特别值得注意的是: 即使在零温度下费米气体的压强也并不等于零。这个零温压强称为费米简并压。它完全来源于费米子的泡利排斥作用, 是纯粹的量子效应。

## 2. 强简并费米气体

当温度很低但尚未达到绝对零度时, 函数  $f^{(+)}(\epsilon)$  的图像非常接近于矩形, 仅在  $\epsilon = \mu$  附近它的导数才显著非零。因此, 对于形如

$$\mathcal{J} = \int_0^\infty \varphi(\epsilon) \left( -\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(+)}(\epsilon) \right) d\epsilon \quad (6.42)$$

的积分来说, 最好的处理方法是将  $\varphi(\epsilon)$  在  $\epsilon = \mu$  附近作级数展开, 结果得到

$$\mathcal{J} = \varphi(\mu) + \mathcal{J}_1 \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} + \frac{1}{2} \mathcal{J}_2 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=\mu} + \cdots, \quad (6.43)$$

其中

$$\mathcal{J}_1 = \int_0^\infty (\epsilon - \mu) \left( -\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(+)}(\epsilon) \right) d\epsilon, \quad \mathcal{J}_2 = \int_0^\infty (\epsilon - \mu)^2 \left( -\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(+)}(\epsilon) \right) d\epsilon. \quad (6.44)$$

引进新的变量

$$x = (\epsilon - \mu)/k_0T,$$

可以将积分  $\mathcal{J}_1$  和  $\mathcal{J}_2$  重写为

$$\mathcal{J}_1 = k_0T \int_{-\mu/k_0T}^\infty \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad \mathcal{J}_2 = (k_0T)^2 \int_{-\mu/k_0T}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (6.45)$$

其中被积函数中的因子  $\frac{e^x}{(e^x + 1)^2}$  是个偶函数:

$$\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2}.$$

强简并条件  $T \ll T_F$  意味着  $\mu/k_0T \gg 1$ , 因此可以将式(6.45)中的积分下限近似为  $-\infty$ :

$$\mathcal{J}_1 = k_0T \int_{-\infty}^\infty \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad \mathcal{J}_2 = (k_0T)^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (6.46)$$

这样,  $\mathcal{F}_1$  就成为一个奇函数的无穷积分, 其结果为零; 另一方面,

$$\mathcal{F}_2 = 2(k_0T)^2 \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} (k_0T)^2,$$

式中最后一步利用了附录A中的式(A.18)。因此, 式(6.43)变为

$$\mathcal{F} = \int_0^\infty \varphi(\epsilon) \left( -\frac{\partial}{\partial \epsilon} f^{(+)}(\epsilon) \right) d\epsilon = \varphi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_0T)^2 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=\mu}. \quad (6.47)$$

选择  $\varphi(\epsilon) = \frac{1}{n+1} \epsilon^{n+1}$ , 其中  $n = D/2$  或者  $n = (D-2)/2$ , 可得

$$\mathcal{F}_{D/2}^{(+)}(T, \mu) = \int_0^\infty \epsilon^{D/2} f^{(+)}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\mu^{(D+2)/2}}{D+2} \left[ 1 + \frac{D(D+2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (6.48)$$

$$\mathcal{F}_{(D-2)/2}^{(+)}(T, \mu) = \int_0^\infty \epsilon^{(D-2)/2} f^{(+)}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\mu^{D/2}}{D} \left[ 1 + \frac{D(D-2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (6.49)$$

在强简并条件下,  $\frac{k_0T}{\mu} \ll 1$ , 同时  $\frac{T}{T_F} = \frac{k_0T}{\mu_F} \ll 1$ 。因此可将以式(6.48)和式(6.49)中的  $\frac{k_0T}{\mu}$  近似为  $\frac{k_0T}{\mu_F}$ 。经上述近似后再将式(6.48)和(6.49)代入式(6.26)–(6.31)中可得:

$$\Omega = -\frac{2CV\mu^{(D+2)/2}}{D(D+2)} \left[ 1 + \frac{D(D+2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.50)$$

$$P = \frac{2C\mu^{(D+2)/2}}{D(D+2)} \left[ 1 + \frac{D(D+2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.51)$$

$$N = \frac{CV\mu^{D/2}}{D} \left[ 1 + \frac{D(D-2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.52)$$

$$S = \frac{CVk_0\pi^2\mu^{D/2}}{6} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right), \quad (6.53)$$

$$F = \frac{CV\mu^{(D+2)/2}}{D+2} \left[ 1 + \frac{(D+2)(D-4)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.54)$$

$$E = \frac{CV\mu^{(D+2)/2}}{D+2} \left[ 1 + \frac{D(D+2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right]. \quad (6.55)$$

如果简并量子气体是封闭的, 则在零温度和非零温度下得到的粒子数应该是一致的。比较式(6.37)和(6.52)可得

$$\mu_F^{D/2} = \mu^{D/2} \left[ 1 + \frac{D(D-2)\pi^2}{24} \left( \frac{k_0T}{\mu_F} \right)^2 \right],$$

从这个式子可以反解出  $\mu$ :

$$\mu(T) = \mu_F \left[ 1 - \frac{(D-2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right]. \quad (6.56)$$

将上式代入式(6.50)–(6.55)中除(6.52)以外的诸式，并利用式(6.35)–(6.40)，最终可得：

$$\Omega = \Omega_0 \left[ 1 + \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.57)$$

$$P = P_0 \left[ 1 + \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.58)$$

$$S = \frac{DNk_0\pi^2}{6} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right), \quad (6.59)$$

$$F = F_0 \left[ 1 - \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right], \quad (6.60)$$

$$E = E_0 \left[ 1 + \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right]. \quad (6.61)$$

注意：当  $T \rightarrow 0$  时，巨势、压强、内能均以相同的方式趋于其各自的零温极限，而熵、自由能趋于其零温极限的方式则与这几个宏观状态函数不同。图6.3给出了强简并费米气体的内能、自由能与熵随温度变化的示意图。

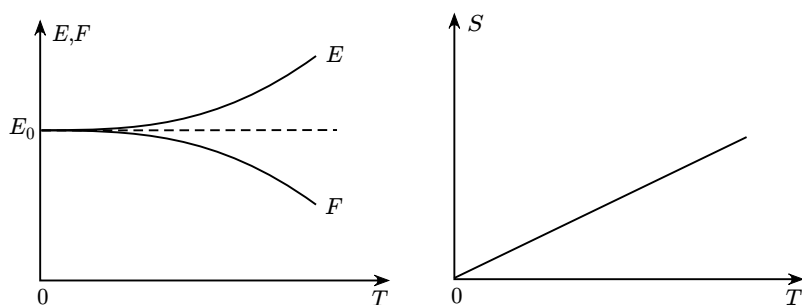


图 6.3: 强简并费米气体的内能、自由能与熵随温度变化的示意图

### 3. 弱简并量子气体

弱简并量子气体是简并量子气体向经典的非简并气体过渡的最后阶段，这时，费米—狄拉克分布与玻色—爱因斯坦分布的分布函数均与玻尔兹曼分布差别不大，因此可以联合

处理。将积分  $\mathcal{J}_n^{(\pm)}(T, \mu)$  重新写为

$$\mathcal{J}_n^{(\pm)}(T, \mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^n d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_0T} \pm 1} = \int_0^\infty \frac{\epsilon^n e^{(\mu-\epsilon)/k_0T} d\epsilon}{1 \pm e^{(\mu-\epsilon)/k_0T}}. \quad (6.62)$$

如果  $e^{(\mu-\epsilon)/k_0T} \ll 1$ , 上式最右边的积分中分母可以直接取为 1, 这就是非简并气体的情况。而对于弱简并气体, 不能取  $e^{(\mu-\epsilon)/k_0T} \ll 1$ , 但是必须要求  $e^{(\mu-\epsilon)/k_0T} < 1$ 。由于  $\epsilon$  最小可取零值, 因此必须有  $A \equiv e^{\mu/k_0T} < 1$ 。所以,

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_n^{(\pm)}(T, \mu) &= A \int_0^\infty \frac{\epsilon^n e^{-\epsilon/k_0T} d\epsilon}{1 \pm A e^{-\epsilon/k_0T}} \\ &= A \int_0^\infty \epsilon^n e^{-\epsilon/k_0T} \left[ 1 \mp A e^{-\epsilon/k_0T} + \dots \right] d\epsilon. \end{aligned} \quad (6.63)$$

请记住, 在本节所有的公式中, 凡遇到符号  $\pm$  或者  $\mp$  时, 上面的符号对应费米气体, 下面的符号对应玻色气体。

在最低阶近似下, 上述展开式中方括号内的  $A$  可以用其经典极限值  $A_{\text{cl}} = e^{\mu_{\text{cl}}/k_0T}$  代替, 其中  $\mu_{\text{cl}}$  由玻尔兹曼统计给出<sup>①</sup>:

$$\mu_{\text{cl}} = k_0T \log \left[ \frac{N}{gV} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_0T} \right)^{D/2} \right], \quad (6.64)$$

因此有

$$A_{\text{cl}} = \frac{N}{gV} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_0T} \right)^{D/2}. \quad (6.65)$$

作变量代换

$$\epsilon \rightarrow x = \frac{\epsilon}{k_0T},$$

式(6.63)变为

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_n^{(\pm)}(T, \mu) &= (k_0T)^{n+1} A \int_0^\infty x^n e^{-x} [1 \mp A_{\text{cl}} e^{-x}] dx \\ &= (k_0T)^{n+1} A \left[ \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \mp A_{\text{cl}} \int_0^\infty x^n e^{-2x} dx \right] \\ &= \Gamma(n+1) (k_0T)^{n+1} A \left[ 1 \mp \frac{1}{2^{n+1}} A_{\text{cl}} \right]. \end{aligned} \quad (6.66)$$

<sup>①</sup>参见式(3.50)。此处给出的结果计及了自旋简并度  $g$ , 故与式(3.50)略有区别。

所以,

$$\mathcal{F}_{D/2}^{(\pm)}(T, \mu) = \Gamma\left(\frac{D+2}{2}\right) (k_0T)^{(D+2)/2} A \left[1 \mp \frac{1}{2^{(D+2)/2}} A_{\text{cl}}\right], \quad (6.67)$$

$$\mathcal{F}_{(D-2)/2}^{(\pm)}(T, \mu) = \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (k_0T)^{D/2} A \left[1 \mp \frac{1}{2^{D/2}} A_{\text{cl}}\right]. \quad (6.68)$$

将式(6.68)代入式(6.28), 可得

$$N = \frac{CV}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (k_0T)^{D/2} A \left[1 \mp \frac{1}{2^{D/2}} A_{\text{cl}}\right]. \quad (6.69)$$

如果在式(6.68)中仅保留首项, 所得结果应非简并气体的经典结果, 即

$$N = \frac{CV}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (k_0T)^{D/2} A_{\text{cl}}, \quad (6.70)$$

其中的参数  $A$  则应为其经典极限值。所以有

$$A_{\text{cl}} = A \left[1 \mp \frac{1}{2^{D/2}} A_{\text{cl}}\right],$$

或者写为

$$A = A_{\text{cl}} \left[1 \pm \frac{1}{2^{D/2}} A_{\text{cl}}\right]. \quad (6.71)$$

若以(6.67)代入式(6.26)、(6.27)以及(6.31), 同时利用式(6.70)、(6.71)以及(6.65), 结果可得:

$$\Omega = -Nk_0T \left[1 \pm \frac{1}{2^{D+1}} \left(\frac{N}{gV}\right) \left(\frac{h^2}{\pi mk_0T}\right)^{D/2}\right], \quad (6.72)$$

$$P = \frac{Nk_0T}{V} \left[1 \pm \frac{1}{2^{D+1}} \left(\frac{N}{gV}\right) \left(\frac{h^2}{\pi mk_0T}\right)^{D/2}\right], \quad (6.73)$$

$$E = \frac{DNk_0T}{2} \left[1 \pm \frac{1}{2^{D+1}} \left(\frac{N}{gV}\right) \left(\frac{h^2}{\pi mk_0T}\right)^{D/2}\right]. \quad (6.74)$$

用相似的方法可以得到弱简并量子气体的自由能和熵的表达式, 这里从略。

从式(6.73)和(6.74)可以看到, 当温度比较低, 使得量子气体的弱简并性开始呈现时, 费米气体的压强和内能比经典理想气体理论预期的值要高, 而玻色气体的压强和内能比经典理想气体理论预期的值要低。弱简并量子气体的压强、内能随温度变化的定性行为如图6.4所示。

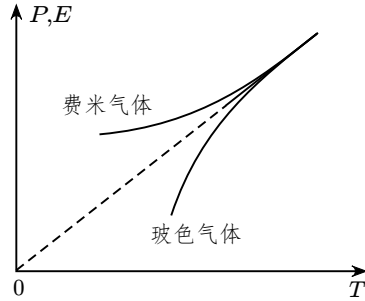


图 6.4: 弱简并量子气体的压强与内能随温度变化的示意图

### 6.2.2 强简并玻色气体与玻色—爱因斯坦凝聚

为了了解简并玻色气体的宏观性质，需要计算积分

$$\mathcal{J}_n^{(-)}(T, \mu) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^n d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_0T} - 1}.$$

由于弱简并的玻色气体已经在上一节中与费米气体一并讨论过，本节中我们将主要关心强简并的玻色气体，即  $T < T_B$  的情况。首先需要确定  $T_B$ 。

封闭玻色气体的粒子数  $N$  是一个常数。在简并温度下，玻色气体的化学势变为零。利用式(6.28)可以将玻色气体的粒子数表达为

$$N = \frac{CV}{2} \mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(-)}(T_B, 0),$$

其中

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(-)}(T_B, 0) &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^{(D-2)/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/k_0T_B} - 1} = (k_0T_B)^{D/2} \int_0^\infty \frac{x^{(D-2)/2} dx}{e^x - 1} \\ &= \zeta\left(\frac{D}{2}\right) \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (k_0T_B)^{D/2}, \end{aligned} \quad (6.75)$$

式中利用了附录A中的特殊积分(A.7)。需要注意的是：由于  $\zeta(x)$  在  $x \leq 1$  时发散，上述计算仅在  $D > 2$  时才有意义。因此，在下面的讨论中，我们假定  $D > 2$ 。将积分  $\mathcal{J}_{(D-2)/2}^{(-)}(T_B, 0)$  的计算结果代回到粒子数的表达式中，可以得到

$$N = \frac{gV(2\pi m)^{D/2}}{h^D} \zeta\left(\frac{D}{2}\right) (k_0T_B)^{D/2}. \quad (6.76)$$

式中已经代入了式(6.23)并且使用了  $\mathcal{A}_{D-1}$  的具体数值。从这个方程可以解出

$$k_0 T_B = \frac{p_B^2}{2m} = \frac{\hbar k_B^2}{2m}, \quad (6.77)$$

$$p_B = \hbar k_B = \hbar \pi^{-1/2} \left( \frac{1}{g \zeta\left(\frac{D}{2}\right)} \right)^{1/D} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/D}. \quad (6.78)$$

$p_B$  和  $k_B$  可以分别称为玻色气体的简并动量和简并波矢。

下面我们在强简并条件  $T < T_B$  下重新计算玻色气体的粒子数  $N(T)$ 。由于  $T < T_B$  时化学势保持为零，因此有

$$\begin{aligned} N(T) &= \frac{CV}{2} \mathcal{F}_{(D-2)/2}^{(-)}(T, 0) = \frac{CV}{2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{(D-2)/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/k_0 T} - 1} \\ &= \frac{gV(2\pi m)^{D/2}}{h^D} \zeta\left(\frac{D}{2}\right) (k_0 T)^{D/2}. \end{aligned} \quad (6.79)$$

与式(6.76)不同，式(6.79)给出的粒子数计算结果依赖于气体的实际温度，并且数值上也小于式(6.76)给出的结果。之所以会出现上述矛盾的结果，原因在于单粒子能态密度满足

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} g(\epsilon) = 0,$$

因此，当通过积分来计算粒子数时并未计及能量值为零的粒子的个数，换句话说，式(6.79)只给出了能量值  $\epsilon > 0$  的粒子的个数。我们将能量值为零的粒子的个数记为  $N_0$ 。显然，

$$N_0 = N - N(T).$$

将式(6.76)与式(6.79)代入上式，可得

$$N_0 = N \left[ 1 - \frac{N(T)}{N} \right] = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{D/2} \right]. \quad (6.80)$$

这个方程表明，当  $T \rightarrow 0$  时，越来越多的玻色粒子会聚集在能量为零的能级上，这一现象称为玻色—爱因斯坦凝聚。对于玻色气体，简并温度  $T_B$  通常非常低，可能只有  $10^{-2}\text{K}$  的量级，所以，玻色—爱因斯坦凝聚是比较难以实现的。虽然玻色—爱因斯坦凝聚的理论早已提出，但是实验上直到 1995 年才由康奈尔、维曼和凯特尔首次观测到玻色—爱因斯坦凝聚现象。目前已知的是，玻色—爱因斯坦凝聚与凝聚态中许多重要的效应有关，例如金属的低温超导、液氦中的超流等现象的解释都需要玻色—爱因斯坦凝聚。

由于在  $D \leq 2$  时上述讨论失效，有时会见到“2 维及以下不存在玻色—爱因斯坦凝聚”这样的陈述。其实，这一结论是值得商榷的，原因有二。其一：我们用来计算粒子数的公式(6.28)是基于色散关系(6.19)得到的。在实际的物理系统中，由于微观粒子间复杂的



相互作用，有可能出现代表某些微观自由度的玻色准粒子的色散关系与式(6.19)完全不同的情况。这时，在  $D \leq 2$  的系统中是否会出现玻色—爱因斯坦凝聚需要根据具体的物理问题来作具体分析。其二：当  $D \leq 2$  时积分(6.75)的发散是由于积分下限被取作零而引起的。在实际的低维系统中，由于系统有限的空间尺度会导致单粒子能量的量子化。如果粒子因此而获得非零的零点能，就可以有效地避免因积分下限被取作零而导致的发散。事实上，目前在实验中对于某些特定的有限大小的准 2 维系统已经观察到了玻色—爱因斯坦凝聚现象。

为了计算强简并玻色气体的其他状态函数，我们还需要计算下面的积分：

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{D/2}^{(-)}(T, 0) &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^{D/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/k_0T} - 1} = (k_0T)^{(D+2)/2} \int_0^\infty \frac{x^{D/2} dx}{e^x - 1} \\ &= \zeta\left(\frac{D+2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{D+2}{2}\right) (k_0T)^{(D+2)/2}.\end{aligned}$$

将这一结果代入式(6.26)，可得

$$\Omega = -gV \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} \zeta\left(\frac{D+2}{2}\right) (k_0T)^{(D+2)/2}, \quad (6.81)$$

类似地还可得到

$$P = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} \zeta\left(\frac{D+2}{2}\right) (k_0T)^{(D+2)/2}, \quad (6.82)$$

$$E = \frac{D}{2} gV \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} \zeta\left(\frac{D+2}{2}\right) (k_0T)^{(D+2)/2}. \quad (6.83)$$

若以气体中尚未凝聚的粒子数(6.79)代入，以上关系式还可以表达为

$$\begin{aligned}\Omega &= -N(T)k_0T \frac{\zeta\left(\frac{D+2}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{D}{2}\right)}, \\ P &= \frac{N(T)k_0T}{V} \frac{\zeta\left(\frac{D+2}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{D}{2}\right)}, \\ E &= \frac{D}{2} N(T)k_0T \frac{\zeta\left(\frac{D+2}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{D}{2}\right)}.\end{aligned}$$

我们看到：强简并玻色气体的压强与内能都随着温度趋于零而趋于零，这一结果与费米气体截然不同。出现这一区别的原因是玻色粒子之间不存在泡利排斥，因此在温度趋于零时绝大部分粒子都会发生凝聚而不会贡献压强与内能。

上述结果中另一个观察点在于低温时的压强并不依赖于气体的体积<sup>①</sup>。这是因为低温下对气体进行压缩会升高简并温度，从而有利于更多的粒子发生凝聚，气体的压强因此得以保持不变。

<sup>①</sup>注意，由式(6.79)可知， $N(T) \propto V$ ，因此  $N(T)/V$  与体积无关。

### 6.2.3 任意简并程度的量子气体

在前面的两小节中，我们分别考察了强简并和弱简并极限下的费米气体以及玻色气体。实际上，利用某些特殊函数可以精确地描述任意简并程度下的量子气体。

首先让我们回顾一般情况下的巨势的表达式(6.24)。根据热力学第三定律，在所有的实际物理系统中，温度都不能为零，因此可以将式(6.24)重新改写为

$$\Omega = -\frac{CV}{D}(k_0T)^{(D+2)/2} \int_0^\infty \frac{x^{D/2} dx}{e^{x+\alpha} \pm 1},$$

式中  $\alpha = -\mu/k_0T$  是依赖于温度和化学势的无量纲函数。这个对象已经在第 1 章中出现过。定义

$$g_n^{(\pm)}(\alpha) \equiv \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^{x+\alpha} \pm 1}, \quad (6.84)$$

可以将巨势的表达式重新写为

$$\Omega = -\frac{CV}{D}(k_0T)^{(D+2)/2} g_{D/2}^{(\pm)}(\alpha). \quad (6.85)$$

附录A式(A.21)给出了函数  $g_{D/2}^{(\pm)}(\alpha)$  的精确值：

$$g_{D/2}^{(\pm)}(\alpha) = \mp \Gamma\left(\frac{D+2}{2}\right) \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}) = \mp \frac{D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}),$$

其中  $\text{Li}_n(z)$  是多对数函数，其定义也包含在附录A中。将上式以及式(A.26)给出的  $D-1$  维单位球的面积的表达式代入式(6.85)，可以将巨势改写为

$$\Omega = \pm gV \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} (k_0T)^{(D+2)/2} \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}), \quad (6.86)$$

式中取上面的符号对应费米气体，下面的符号对应玻色气体。

利用任意简并条件下的巨势表达式(6.86)，简并量子气体的常用宏观状态函数可以表达如下：

$$P = \mp g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} (k_0T)^{(D+2)/2} \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}), \quad (6.87)$$

$$N(T) = \mp gV \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} (k_0T)^{D/2} \text{Li}_{D/2}(\mp e^{-\alpha}), \quad (6.88)$$

$$S = \mp k_0 gV \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{D/2} (k_0T)^{D/2} \left[ \frac{D+2}{2} \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}) - \text{Li}_{D/2}(\mp e^{-\alpha}) \left(\frac{\mu}{k_0T}\right) \right], \quad (6.89)$$

$$F = \pm gV \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{D/2} (k_0 T)^{(D+2)/2} \left[ \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}) - \text{Li}_{D/2}(\mp e^{-\alpha}) \left( \frac{\mu}{k_0 T} \right) \right], \quad (6.90)$$

$$E = \mp \frac{D}{2} gV \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{D/2} (k_0 T)^{(D+2)/2} \text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha}). \quad (6.91)$$

首先我们来讨论式(6.88)给出的粒子数  $N(T)$  的含义。对于费米气体, 式(6.88)中多对数函数中的变量  $-e^{-\alpha}$  总是负数, 因此无论系统的化学势取任何数值, 式(6.88)给出的粒子数总是正数。如果费米系统是封闭的, 粒子数  $N$  保持恒定, 式(6.88)实际上用隐函数的方式给出了化学势随温度变化的行为。另一方面, 对玻色气体, 当  $\alpha$  取负数值时, 函数  $\text{Li}_{D/2}(e^{-\alpha})$  无定义, 这表明玻色气体的化学势必须取非正的数值。若玻色系统是封闭的, 则当温度较高时式(6.88)也可以看成化学势随温度变化的隐函数; 但是当温度很低时, 化学势可能先于温度趋于零, 这时对  $D = 1, 2$  的情况, 式(6.88)给出发散的结果。出现这一问题的原因与式(6.75)的发散原因一样, 其解决思路已经在第 154 页进行了讨论。即使是不会出现发散的  $D = 3$  的情况, 由于玻色—爱因斯坦凝聚的缘故, 式(6.88)给出的粒子数也不是系统中的全部粒子的个数, 而是尚未凝聚的玻色粒子的个数。

明确了粒子数  $N(T)$  的含义和计算过程之后, 还可以利用它对其他宏观状态函数的表达式进行化简:

$$\begin{aligned} \Omega &= -N(T)k_0 T \gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D), \\ P &= \frac{N(T)k_0 T \gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)}{V}, \\ S &= N(T)k_0 \left[ \frac{(D+2)\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)}{2} - \frac{\mu}{k_0 T} \right], \\ F &= -N(T)k_0 T \gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D) + \mu N(T), \\ E &= \frac{D}{2} N(T)k_0 T \gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D), \end{aligned}$$

式中

$$\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D) = \frac{\text{Li}_{(D+2)/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{D/2}(\mp e^{-\alpha})},$$

$\gamma_Q^{(+)}(\alpha, D)$  和  $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, D)$  分别对应费米气体和玻色气体。

从上述分析过程可见, 在任一简并程度下, 量子气体的行为完全取决于粒子数  $N(T)$  以及函数  $\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)$  值。当  $\mu \rightarrow -\infty$  时,  $\alpha = -\frac{\mu}{k_0 T} \rightarrow \infty$ , 这时,  $N(T) \rightarrow N$ , 且

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D) = 1.$$

在这种极限下, 量子气体将完全退化为经典的理想气体。相反, 在低温下,  $\mu$  有可能先于温度而趋于零。在这种情况下, 分别有

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \gamma_Q^{(+)}(\alpha, D) = \frac{(2^{D/2} - 1)\zeta\left(\frac{D+2}{2}\right)}{(2^{D/2} - 2)\zeta\left(\frac{D}{2}\right)}, \quad (6.92)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \gamma_Q^{(-)}(\alpha, D) = \frac{\zeta\left(\frac{D+2}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{D}{2}\right)}. \quad (6.93)$$

需要注意的是：由于  $\zeta(x)$  当  $x \leq 1$  时发散，在  $\alpha \rightarrow 0$  时， $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, 1)$  和  $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, 2)$  均趋于零，而  $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, 3)$  则是有限的。

为了清楚地了解  $\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)$  随  $\alpha$  变化的情况，将  $\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)$  的图像画出，如图6.5所示。图中由下到上每组曲线分别对应  $D = 1, 2, 3$  的情形。可以看出，对费米气体，随着  $\alpha$  的降低， $\gamma_Q^{(+)}(\alpha, D)$  逐渐增加，甚至到  $\alpha < 0$  时依然如此；而对玻色气体，随着  $\alpha$  的降低， $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, D)$  逐渐减小，到  $\alpha = 0$  时  $\gamma_Q^{(-)}(\alpha, D)$  变为零或者小于1的有限数值。与此相反，当  $\alpha \gg 1$  时， $\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)$  的数值逐渐趋近于1，并且这种趋近行为不依赖于空间的维数，也不区分玻色气体还是费米气体。这个结果可以从另一个侧面帮助我们理解经典理想气体的性质只与系统所含的自由度的多少有关，但是与系统的微观细节无关。

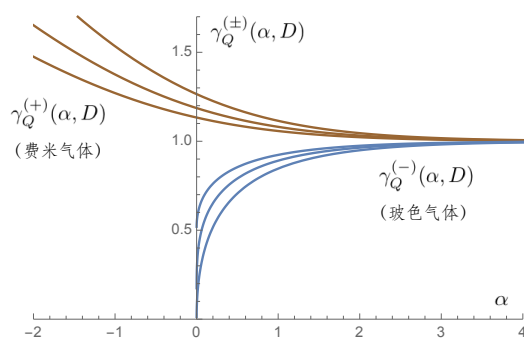


图 6.5: 特征函数  $\gamma_Q^{(\pm)}(\alpha, D)$  随  $\alpha$  变化的曲线图

简并量子气体不仅具有理论意义，它们还在解释一些常见或者熟知的宏观物理性质时扮演了非常重要的角色。实际上，如果没有关于简并量子气体的理论，那么统计物理学在解释宏观物理性质时是有严重的缺陷的，而加入简并气体的知识后一些问题就迎刃而解了。在接下来的两节中，我们将分别就简并费米气体和简并玻色气体在实际物理问题中的应用进行讨论。当然，所触及的应用都是比较简单的情况，更为复杂和多样的情况需要在更专门的课程（如固体物理、金属物理、半导体物理、量子光学等）中进行学习。

### § 6.3 金属导体中的自由电子气体与金属的热容理论

在本节中我们考虑的例子是关于结晶态金属导体的热容量的理论。

考虑由一价金属构成的金属导体。从结构上看，每个金属原子都会释放一个最外层的价电子而形成由带一个单位正电荷的金属离子组成的晶格点阵，同时，被释放出来的价电

子则在晶格背景下作自由运动，形成自由电子气体。注意：这里的自由电子气体不是由于环境热扰动而电离出来的，而是由于形成金属晶格点阵的量子效应导致的，因此金属中的自由电子气体在各种温度下均存在，甚至当温度趋于绝对零度时也依然如此。

虽然金属导体的晶格点阵是由离子而非原子构成的，但是在考虑晶格振动时，离子与原子并无区别，因此，金属导体中的晶格背景对宏观性质的贡献依然可以用第5章介绍的绝缘晶体的理论来计算。特别地，当考虑晶格背景对定容热容的贡献时，将会有如下结果：

$$C_V^{(\text{lat})} = DNk_0, \quad (T \gg T_D), \quad (6.94)$$

$$C_V^{(\text{lat})} \simeq D(D+1)f(D) \left(\frac{T}{T_D}\right)^D Nk_0, \quad (T \ll T_D), \quad (6.95)$$

其中  $T_D$  是晶格背景的德拜温度【参见式(5.37)】，

$$T_D = \frac{\hbar v_s}{k_0} \left[ \frac{(2\pi)^D D}{\mathcal{A}_{D-1}} \left(\frac{N}{V}\right) \right]^{1/D} = \frac{\hbar v_s}{k_0} \left(\frac{N}{V} \frac{D}{\mathcal{A}_{D-1}}\right)^{1/D}. \quad (6.96)$$

另一方面，金属导体区别于绝缘晶体的要点在于存在能在晶格背景中自由运动的电子气体。如果自由电子气体是经典的，那么，利用能均分定理可以求出电子气体的内能为<sup>①</sup>

$$E^{(\text{el})} = \frac{1}{2} DNk_0 T,$$

这部分内能对热容的贡献为

$$C_V^{(\text{el})} = \frac{1}{2} DNk_0. \quad (6.97)$$

将(6.94)与(6.97)两部分热容合作一起，就构成的金属导体的经典定容热容

$$C_V = C_V^{(\text{lat})} + C_V^{(\text{el})} = \frac{3}{2} DNk_0.$$

遗憾的是这个结果与高温下金属导体的定容热容的测量值并不相符，反而是  $C_V^{(\text{lat})}$  与实测值差别不大。这是经典的热容量理论遇到的一个严重困难。如果忽略电子气体的贡献，那么经典的热容理论给出接近实测值的热容量，但是在低温时  $C_V^{(\text{lat})}$  再次发生于实测值不符的问题。在3维金属导体中由晶格背景贡献的低温热容正比于  $T^3$ ，而实测的金属导体低温热容却为  $C_V \propto T$ 。因此，无论是否考虑自由电子气体，都不能用经典的统计理论给出关于金属导体热容的满意结果。

<sup>①</sup>这里我们假定自由电子气体中电子的个数与晶格原子的个数相同。这当然不是必需的，实际金属晶体中自由电子的个数可能多于晶格原子的个数，但这种差别不会导致下面对热容量的估算出现数量级的差别。

克服上述困难的关键在于金属导体中的自由电子气体不是经典的而是强简并的量子气体。根据式(6.61)，强简并电子气体的内能为

$$E = E_0 \left[ 1 + \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right)^2 \right] = E_0 \left[ 1 + \frac{(D+2)\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F^{(\text{el})}} \right)^2 \right],$$

其中【参见式(6.41)】，

$$T_F^{(\text{el})} = \frac{\mu_F}{k_0} = \frac{h^2}{2mk_0} \left( \frac{N}{V} \frac{D}{g\mathcal{A}_{D-1}} \right)^{2/D}$$

是电子气体的简并温度， $m$  是电子的有效质量。因此相应贡献的热容为

$$C_V^{(\text{el})} = \frac{(D+2)\pi^2 k_0 E_0}{6} \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right) = \frac{(D+2)\pi^2}{6} \frac{E_0}{T_F^{(\text{el})}} \frac{T}{T_F^{(\text{el})}}. \quad (6.98)$$

记得

$$E_0 = \frac{D}{D+2} N \mu_F, \quad \mu_F = k_0 T_F^{(\text{el})}, \quad (6.99)$$

式(6.98)可重写为

$$C_V^{(\text{el})} = \frac{\pi^2}{6} D N k_0 \left( \frac{k_0 T}{\mu_F} \right) = \frac{\pi^2}{6} D N k_0 \frac{T}{T_F^{(\text{el})}}. \quad (6.100)$$

比较德拜温度与电子气体的简并温度，我们有

$$\begin{aligned} \frac{T_F^{(\text{el})}}{T_D} &= \frac{h}{2g^{D/2} m v_s} \left( \frac{N}{V} \frac{D}{\mathcal{A}_{D-1}} \right)^{1/D} \\ &= \frac{1}{2g^{D/2}} \frac{k_0}{m v_s^2} \frac{h v_s}{k_0} \left( \frac{N}{V} \frac{D}{\mathcal{A}_{D-1}} \right)^{1/D} = \frac{1}{2g^{D/2}} \left( \frac{k_0 T_D}{m v_s^2} \right). \end{aligned} \quad (6.101)$$

以  $D = 3$  的情形为例。常规金属的德拜温度大约为  $T_D \simeq 3 \times 10^2 \text{K}$ ，导体中电子的有效质量与其惯性质量相仿，约为  $m \simeq 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，金属晶体中的声速大约在  $v_s \sim (2 \sim 3) \times 10^3 \text{m/s}$  的量级，玻尔兹曼常数  $k_0 = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。将这些数据代入上式，结果可得<sup>①</sup>

$$T_F^{(\text{el})} \simeq (10 \sim 20) T_D.$$

<sup>①</sup>这里的估算是相当粗略的，原因之一是使用了德拜的线性色散近似。更精细的估算表明比值  $T_F^{(\text{el})}/T_D$  比这里估算的结果更大。

这个温度高于大多数金属的熔点。所以，对于金属晶体，自由电子气体总是简并的量子气体，它贡献的热容量应使用式(6.100)而非式(6.97)来表达。在温度  $T \ll T_D$  的情况下，金属晶体的总定容热容应为

$$C_V = \frac{\pi^2}{6} DNk_0 \left( \frac{T}{T_F^{(el)}} \right) + D(D+1)f(D) \left( \frac{T}{T_D} \right)^D Nk_0, \quad (T \ll T_D). \quad (6.102)$$

对于  $D > 1$  以及充分低的温度  $T$ ，上式中的首项将会占据主导地位，因此，在低温情况下，金属导体的定容热容总是温度的线性函数，并且这一行为与金属晶体的维度无关。在3维情况下，金属晶体的定容热容  $C_V$  在低温下随温度线性变化是在实际测量中经过验证的事实。

另一方面，当  $T_D \ll T \ll T_F^{(el)}$  时，金属晶体的定容热容应表达为

$$C_V = \frac{\pi^2}{6} DNk_0 \left( \frac{T}{T_F^{(el)}} \right) + DNk_0. \quad (6.103)$$

这时首项相比于第二项是一个非常微小的修正，可以忽略。对于3维金属晶体，这个常温热容与实测值相符。

## § 6.4 光子气体与声子气体

### 6.4.1 光子气体

光子是电磁场的激发态所对应的微观粒子，光子气体其实就是电磁辐射场的粒子表述。由于涉及到电磁相互作用，研究光子气体时我们将空间维数固定为  $D = 3$ 。光子与电子、核子等普通微观粒子相比具有一些特别的性质，这些性质对于解释有关电磁辐射的基本物理规律十分重要。下面我们首先来重温这些性质。

首先，光子是玻色粒子，不同的光子之间没有泡利排斥，它们可以占据完全相同的微观状态。一个熟知的现象是不同光源发出的光可以自由地叠加而不产生任何相互影响。

其次，光子是相对论粒子，它们没有静止质量，因此自旋对于它们来说并不是好的量子数。但是光子依然存在内秉的量子自由度，其内秉量子数是螺度，其本征值为  $\hbar = \pm 1$ ，对应的能级简并度为  $g = 2$ 。光子的能量满足以下关系：

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega(k), \quad \omega(k) = ck. \quad (6.104)$$

注意光子的色散关系是线性的。

由于自然界中的原子、分子都是通过电磁相互作用结合而成的，在不同的温度下，原子、分子中的价电子可能会处于不同的激发态，因此，在环境的热扰动之下，原子、分

子有可能自发地发射或者吸收光子，由此带来的后果是：在给定的温度和体积之下，光子的个数并非恒定不变的。当考虑光子气体时，为了达到热力学平衡，其自由能需要取极小值，

$$\mu(T) = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0. \quad (6.105)$$

因此，当考虑光子的个数随能级的分布时，需要使用化学势为零的玻色分布：

$$\overline{N_{\mathbf{k},\mathbf{h}}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega(k)/k_0T} - 1}. \quad (6.106)$$

由此可得在温度  $T$  下光子气体所含的总光子数为

$$\begin{aligned} N(T) &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{h}} \overline{N_{\mathbf{k},\mathbf{h}}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{e^{\hbar\omega(k)/k_0T} - 1} (d\mathbf{k}) \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} = \int_0^\infty g(\omega) N(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (6.107)$$

其中

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

是圆频率取值在  $\omega$  附近时单位频段内光子的不同频率值的个数，称为频谱密度。式(6.107)中的积分部分还可以通过变量代换变成一个与频率和温度都无关的纯数值积分。借助附录A中的特殊积分公式，最后可得

$$N(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{2\zeta(3)V}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3. \quad (6.108)$$

仿照上述过程也可以求出光子气体的内能：

$$E(T) = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{h}} \epsilon_{\mathbf{k}} \overline{N_{\mathbf{k},\mathbf{h}}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar\omega(k)}{e^{\hbar\omega(k)/k_0T} - 1} (d\mathbf{k}) = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega, \quad (6.109)$$

其中

$$\rho(\omega, T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (6.110)$$

称为光子气体的能谱，也称为普朗克能谱。式(6.109)又可以写为

$$E(T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4, \quad (6.111)$$



因此，辐射场的能量正比于辐射温度的 4 次方。这个结论称为斯特藩—玻尔兹曼定律，它在测量天体辐射温度时是一个非常有用的定律。

普朗克能谱存在一个极值频率  $\omega_{\max}$ ，其数值为

$$\omega_{\max} = \frac{k_0 T}{\hbar} \left[ 3 + W \left( -\frac{3}{e^3} \right) \right] \simeq 2.822 \frac{k_0 T}{\hbar}, \quad (6.112)$$

式中  $W(x)$  是兰伯特函数，其定义为  $W(x)e^{W(x)} = x$ 。在低频 ( $\hbar\omega \ll k_0 T$ ) 和 高频 ( $\hbar\omega \gg k_0 T$ ) 端，普朗克能谱公式可以分别近似为

$$\rho_{\text{low}}(\omega, T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (6.113)$$

$$\rho_{\text{high}}(\omega, T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega(k)/k_0 T}. \quad (6.114)$$

式(6.113)又称瑞利—金斯公式，而式(6.114)又称维恩公式。注意瑞利—金斯公式中不含有普朗克常数。历史上，人们曾经在能量连续变化的条件下用玻尔兹曼分布来计算辐射场的能谱，结果得到的就是瑞利—金斯公式。这个公式在高频端会出现发散的问题，这是经典统计物理无法克服的一个困难。普朗克创造性地提出能量离散化的假说并获得了正确的能谱公式(6.110)。这不仅解决了统计物理中的一个著名困难，同时也预示了量子力学的诞生。

为了进一步计算辐射场的自由能、熵和压强等宏观状态函数，最好的办法是从式(6.16)出发来计算巨势。对于光子气体，我们有

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{h}} \Omega_{\mathbf{k}, \mathbf{h}} = 2k_0 T \sum_{\mathbf{k}} \log(1 - e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}/k_0 T}) \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} k_0 T \int_0^\infty \log(1 - e^{-\hbar\omega/k_0 T}) \omega^2 d\omega \\ &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \log(1 - e^{-x}) x^2 dx \\ &= -\frac{V\hbar}{3\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4. \end{aligned} \quad (6.115)$$

因此有

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{\pi^4}{45} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4, \quad (6.116)$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{4\pi^4}{45} \frac{V k_0}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3, \quad (6.117)$$

$$F = G - PV = \mu N + \Omega = \Omega = -\frac{\pi^4}{45} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4. \quad (6.118)$$

比较压强(6.116)和内能(6.111), 可以得到

$$P = \frac{E}{3V}.$$

这个方程与  $D = 3$  情况下的式(6.32)不同, 原因在于光子气体与作为自由质点系统的玻色气体的色散关系不同。上式对于所有具有线性色散关系的简并量子气体都是适用的。

最后, 从内能的表达式(6.111)出发, 我们给出光子气体的定容热容:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^4}{15} \frac{V k_0}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3. \quad (6.119)$$

### 6.4.2 声子气体

与光子不同, 声子不是实体化的粒子, 而是晶格振动的激发态所对应的准粒子。在 §5.3 节中, 我们已经学习过关于晶格振动的量子理论, 其中所利用的晶格振动微观态能量由式 (5.27) 给出, 即

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{k}, j} n_{\mathbf{k}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}).$$

从准粒子的图像来看, 晶格振动的零点能  $E_0$  对应着没有声子的“真空态”, 而上式中的第 2 项

$$E_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}, j} n_{\mathbf{k}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \quad (6.120)$$

才对应声子气体的微观态能量, 其中, 量子数为  $\mathbf{k}, j$  的声子的能量为  $\epsilon_{\mathbf{k}, j} = \hbar \omega_j(\mathbf{k})$ ,  $n_{\mathbf{k}, j}$  则是对应的声子的个数。

实际晶体中的色散关系  $\omega_j(\mathbf{k})$  相当复杂, 而且对多数晶体来说晶格振动都具有各向异性的特点。作为一种简化模型, 我们将依然使用德拜的各向同性线性色散关系

$$\omega(k) = v_s k. \quad (6.121)$$

来自同一晶格原子的不同振动模式可以随意叠加, 因此声子属于玻色子。另外, 由于晶格振动可能会因环境的热扰动随时被激发或吸收, 声子数并不守恒。在给定的温度和体积下, 晶格振动达成热力学平衡的条件将会要求声子气体的化学势为零。所以, 声子气体所满足的玻色分布可以写为

$$n_{\mathbf{k}, j} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_j(\mathbf{k})/k_0 T} - 1}, \quad (6.122)$$

总声子数则为

$$\begin{aligned}
 N_{\text{ph}}(T) &= \sum_{\mathbf{k}, j} n_{\mathbf{k}, j} = \frac{DV}{(2\pi)^D} \int \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k})/k_0T} - 1} (\mathbf{d}\mathbf{k}) \\
 &= \frac{DV\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D(v_s)^D} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^{D-1}d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \\
 &= \frac{DV\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} \left(\frac{k_0T}{\hbar v_s}\right)^D \int_0^{T_D/T} \frac{x^{D-1}dx}{e^x - 1} \\
 &= D^2 N \left(\frac{T}{T_D}\right)^D \int_0^{T_D/T} \frac{x^{D-1}dx}{e^x - 1}, \tag{6.123}
 \end{aligned}$$

式中利用了式(5.36)。注意声子的个数  $N_{\text{ph}}(T)$  不同于晶格原子的个数  $N$ 。

当  $T \rightarrow 0$  时,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{T_D/T} \frac{x^{D-1}dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^{D-1}dx}{e^x - 1} = \zeta(D)\Gamma(D), \tag{6.124}$$

这时

$$N_{\text{ph}}(T) = DN\zeta(D)\Gamma(D+1) \left(\frac{T}{T_D}\right)^D. \tag{6.125}$$

当  $T \gg T_D$  时,

$$\int_0^{T_D/T} \frac{x^{D-1}dx}{e^x - 1} \simeq \frac{1}{D-1} \left(\frac{T_D}{T}\right)^{D-1}, \tag{6.126}$$

这时

$$N_{\text{ph}}(T) \simeq \frac{D^2 N}{D-1} \left(\frac{T}{T_D}\right). \tag{6.127}$$

由于化学势为零, 声子气体的巨势和自由能均为

$$\begin{aligned}
 \Omega = F &= \sum_{\mathbf{k}, j} \Omega_{\mathbf{k}, j} = Dk_0T \sum_{\mathbf{k}} \log(1 - e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}/k_0T}) \\
 &= \frac{V\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D(v_s)^D} Dk_0T \int_0^{\omega_{\max}} \log(1 - e^{-\hbar\omega/k_0T}) \omega^{D-1}d\omega \\
 &= \frac{\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D} V \left(\frac{k_0T}{\hbar v_s}\right)^D Dk_0T \int_0^{T_D/T} \log(1 - e^{-x}) x^{D-1}dx \\
 &= \frac{\mathcal{A}_{D-1}}{(2\pi)^D D} V \left(\frac{k_0T}{\hbar v_s}\right)^D Dk_0T \left[ \left(\frac{T_D}{T}\right)^D \log(1 - e^{T_D/T}) - \int_0^{T_D/T} \frac{x^D dx}{e^x - 1} \right]
 \end{aligned}$$

$$= DNk_0T \log(1 - e^{T_D/T}) - Nk_0T \mathcal{D}_D \left( \frac{T_D}{T} \right). \quad (6.128)$$

这个结果与§5.3节中得到的自由能相比仅差一个零点值  $E_0(T_D)$ 。

从上式出发，很容易求得声子气体的熵、内能、压强以及定容热容等。其中，内能和压强与§5.3节中得到的晶体的内能与压强相差一个零点值，而熵和定容热容则与§5.3节中的结果完全一致。

## 习题

- 6.1 对玻色气体证明式(6.17)。
- 6.2 试求出弱简并量子气体的自由能和熵的近似表达式，并与经典理想气体的相应结果进行比较。
- 6.3 试求出强简并玻色气体的自由能和熵，分析它们随温度的变化规律以及其对系统维度的依赖性。
- 6.4 请在不同的温度区间、不同的简并条件下全面分析玻色气体的热容量的温度依赖关系。
- 6.5 证明：对玻色气体，熵可以表达为

$$S = -k_0 \sum_{\mathbf{k},s} \{ f^{(-)}(\epsilon_{\mathbf{k},s}) \log f^{(-)}(\epsilon_{\mathbf{k},s}) - [1 + f^{(-)}(\epsilon_{\mathbf{k},s})] \log [1 + f^{(-)}(\epsilon_{\mathbf{k},s})] \}.$$

- 6.6 证明：对费米气体，熵可以表达为

$$S = -k_0 \sum_{\mathbf{k},s} \{ f^{(+)}(\epsilon_{\mathbf{k},s}) \log f^{(+)}(\epsilon_{\mathbf{k},s}) + [1 - f^{(+)}(\epsilon_{\mathbf{k},s})] \log [1 - f^{(+)}(\epsilon_{\mathbf{k},s})] \}.$$