

量子统计

(Quantum Statistics)

§ 3.1 普朗克公式和量子论的诞生

(Planck Formula and the Birth of Quantum Theory)

从上一节爱氏固体比热问题看到：“抓住量子化，就是抓住问题的重要矛盾”，本节看看普朗克是如何产生“量子化”的思想。

一、提出问题：黑体辐射问题在理论上遇到的困难。

十九世纪来，物理学天空一片晴朗，力学、电磁学、热力学、统计物理几个学科成绩显著，几乎所有问题都已解决，但还有两朵“乌云”。

1. 实验对“以太漂移”理论的否定。

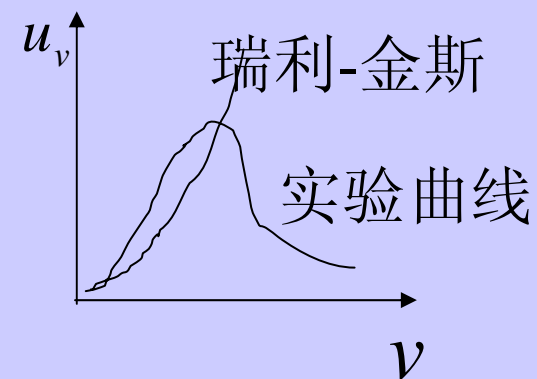
早期的波动说认为光的传播，需要介质，为了说明光线从太阳→地球如何经过真空，提出宇宙充满一种介质，称为“以太”，想从实验上验证以太存在，但实验都失败了。

2. 黑体辐射的能量分布问题。

黑体辐射的能量按频率（或波长）的分布，实验上容易测量（如下图）

但在理论上黑体辐射公式有两种理论

{ 维恩
{ 瑞利-金斯



(1) 维恩公式

从热力学理论有

$$u_\nu d\nu \propto \nu^3 \Phi\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \quad \Phi\left(\frac{\nu}{T}\right) \text{为什么形式的函数未知}$$

维恩拼凑公式为：

$$\Phi\left(\frac{\nu}{T}\right) \rightarrow e^{-A\frac{\nu}{T}} \rightarrow e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{形式上与 } M - B \text{ 类似}$$

$$u_\nu d\nu = B \cdot \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

与实验结果比较，在高频下符合，低频下明显偏离。

(2) 瑞利—金斯公式：推导比较严格，较为人所接受的，但也与实验不符。（低频符合，高频不符合）

黑体 → 空窖辐射，波在窖内传播 → 波动方程

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - a^2 (\Psi_{xx} + \Psi_{yy} + \Psi_{zz}) = 0 \quad \text{齐次边条} \begin{cases} \Psi(0, y, z) = \Psi(L_1, y, z) \\ \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, L_2, z) \\ \Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, L_3) \end{cases}$$

空窖体积 $V = L_1 L_2 L_3$ ，这是求二阶导数的定解问题。

本征值条件（有解条件）为：

$$\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2, \quad n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

物理上理解以上本征值方程：（一维时）驻波稳定存在的条件为边长为半波长的整数倍。

$$L_1 = \frac{\lambda}{2} n_x \quad n_x = 0, 1, 2, \dots$$

最后稳定能量传播的 $\lambda(v)$ 应满足以上的方程 (1)

我们目标求的是 $u_v dv$ ，但可以先从 $u_\lambda d\lambda$ 入手。

先计算在 $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$ 范围内， n_1, n_2, n_3 有多少种组合方式可满足 (1) 式，即振动方式数（任一种组合就是一种振动方式）

将 (1) 式改写为：

$$\frac{n_x^2}{\left(\frac{2L_1}{\lambda}\right)^2} + \frac{n_y^2}{\left(\frac{2L_2}{\lambda}\right)^2} + \frac{n_z^2}{\left(\frac{2L_3}{\lambda}\right)^2} = 1, \quad \text{这是一个椭球。}$$

椭球体积为：

$$V_{\text{椭}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2L_1}{\lambda}\right) \left(\frac{2L_2}{\lambda}\right) \left(\frac{2L_3}{\lambda}\right) = \frac{4}{3} \pi 8 \frac{V_0}{\lambda^3}, \quad V_0 \text{ 为空腔体积。}$$

椭球由许多小立方体组成，每个顶点是一种 n_x, n_y, n_z 的组合，一个方格有8个顶点，一个顶点由8个体积为1的方格共有，平均一个方格有一个顶点。即一个小立方格代表一个振动方式。

算出的 $V_{\text{椭}}$ 即是 λ 从 $\infty \rightarrow$ 某一 λ 值时所含的振动方式数。

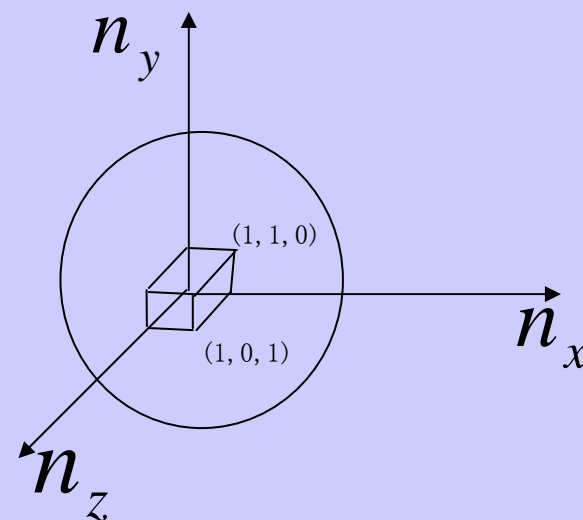
但 n_x, n_y, n_z 只能是 $0, 1, 2, 3 \dots$,

所以在计算体积时只能算第一象限。

$N_\lambda \sim$ 表示空腔内波长在

λ 从 $\infty \rightarrow$ 某一 λ 时的振动方式数。

$$N_\lambda = \frac{1}{8} "V_{\text{椭}}" = \frac{4}{3} \pi \frac{V_0}{\lambda^3}, \quad \lambda \text{ 越小, } N_\lambda \text{ 越大。}$$



$$\text{据 } \lambda = cT = \frac{c}{\nu}, \quad d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu$$

则可由 $dN_\lambda \rightarrow dN_\nu \sim$ 在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 内的振动方式数。

$$dN_\lambda = -\frac{4\pi V_0}{\lambda^4} d\lambda \rightarrow dN_\nu = \frac{4\pi V_0}{c^4} \nu^4 \frac{c}{\nu^2} d\nu = \frac{4\pi V_0}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$$dn_\nu = \frac{dN_\nu}{V_0} = \frac{4\pi \nu^2}{c^3} d\nu, \quad \text{在 } \nu \rightarrow \nu + d\nu \text{ 范围内的振动方式数。}$$

考虑到光的两种偏振情况, $g = 2$

$$\text{则: } dn_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu \quad u_\nu d\nu = dn_\nu \cdot kT = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT d\nu$$

kT 项考虑的是能量均分定理 ($\varepsilon = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2$), 此即瑞利—金斯公式。

但在某T时, 随 ν^2 的上升则发生高频发散, 称为紫外灾难。

维恩公式: $u_\nu d\nu = B \cdot \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$ 与实验结果比较, 在高频下符合,

低频下明显偏离。

现在看一下普朗克是如何解决这个问题的。

二、普朗克公式——内插法

找出一个内插公式，使它在高、低频端分别化为维恩和瑞利——金斯公式。

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \rightarrow \begin{cases} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu & (h\nu \gg kT) \\ \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT d\nu & (h\nu \ll kT) \end{cases}$$

三、量子论思想的诞生

为什么以 $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ 代替 kT 会成功？

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad Z \text{ 是一个振子的配分函数 } Z(\beta, y)$$

$$\int d \ln Z = -\int \bar{\varepsilon} d\beta = -\int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\beta = -\int \frac{d\beta h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}, \quad (\text{以 } \bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \text{ 新值代入})$$

$$\begin{aligned} \int d \ln Z &= \int \frac{e^{\beta h\nu} d(e^{-\beta h\nu})}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad [-d(\beta h\nu) = e^{\beta h\nu} d(e^{-\beta h\nu})] \\ &= -\int \frac{d(1 - e^{-\beta h\nu})}{1 - e^{-\beta h\nu}} = -\ln[1 - e^{-\beta h\nu}] \end{aligned}$$

$$\ln Z = -\ln[1 - e^{-\beta h\nu}] = \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} = \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} \quad \left(\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots\right)$$

与原来的 $\ln Z = \ln \sum e^{-\beta\varepsilon}$ 比较后有： $\varepsilon = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$
(实行了量子化)

§ 3.2 量子系统的基本概念

(The Fundamental Concepts of Quantum System)

在量子论基础上重新考虑系统，以量子力学为基础，但不必解方程，在基本思想基础上，考虑以下几个问题：

1. 能量量子化：只有平动能 $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$ ，可用连续，其余需要 Σ
2. 测不准关系： $\frac{\Delta\tau}{h^r} \sim$ 一个态的最小体积
3. 全同性原理：不可分辨性，从头开始考虑。

	半整数：泡里原理限制—— F—D统计：质子、中子、电子等基本粒子。
4. 自旋：	0，整数，不受泡里原理限制—— B—E统计：偶数个s为半整数的基本粒子组合如：氢原子——波色子。

§ 3.3 F—D统计和B—E统计 (Fermi-Dirac Statistics and Bose-Einstein Statistics)

与M-B统计一样要设法求出F—D统计和B—E统计的分布函数。

一、F-D分布

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_0 \quad \varepsilon_1 \quad \varepsilon_2 \quad \cdots \quad \varepsilon_l \cdots \\ \Delta \tau_0 \quad \Delta \tau_1 \quad \Delta \tau_2 \quad \cdots \quad \Delta \tau_l \cdots \\ w_0 \quad w_1 \quad w_2 \quad \cdots \quad w_l \quad \cdots \\ a_0 \quad a_1 \quad a_2 \quad \cdots \quad a_l \quad \cdots \end{array} \right\} \{a_l\} \text{一种分布}$$

$$\sum_l a_l = N \quad , \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = U$$

$$\sum_l \delta a_l = 0 \quad , \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

1. 一种分布下的微观状态数 Ω

由于受到泡里原理的限制，则要求： $w_l \geq a_l$

能级 \mathcal{E}_l 上可能的组合数为： $\Omega_l = C_{w_l}^{a_l}$

由于粒子是不可分辨的， $\Omega_{F.D} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l!(w_l - a_l)!}$

2. 最可几分布（等几原理）

应用stirling公式：

$\ln x! = x \ln x - x$ $x \geq 10$ 时就很准确。

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \sum \ln w_l! - \sum \ln a_l! - \sum \ln (w_l - a_l)! \\ &= \sum w_l \ln w_l - \sum w_l - \sum a_l \ln a_l + \sum a_l - \sum (w_l - a_l) \ln (w_l - a_l) + \sum (w_l - a_l) \\ &= \sum w_l \ln w_l - \sum a_l \ln a_l - \sum (w_l - a_l) \ln (w_l - a_l)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega &= -\sum \ln a_l \delta a_l - \sum a_l \frac{1}{a_l} \delta a_l + \sum \ln(w_l - a_l) \delta a_l + \sum (w_l - a_l) \frac{1}{(w_l - a_l)} \delta a_l \\ &= -\sum \ln a_l \delta a_l + \sum \ln(w_l - a_l) \delta a_l = \sum \ln\left(\frac{w_l - a_l}{a_l}\right) \delta a_l = 0\end{aligned}$$

考虑拉格朗日不定乘子法：

$$\alpha \sum \delta a_l = 0, \quad \beta \sum \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\sum \left[\ln\left(\frac{w_l}{a_l} - 1\right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

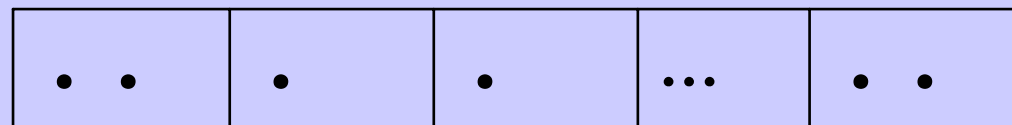
$$\ln\left(\frac{w_l}{a_l} - 1\right) = \alpha + \beta \varepsilon_l, \quad \frac{w_l}{a_l} = 1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$$

$$f = \frac{a_l}{w_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad \text{一个量子态上的平均粒子数。}$$

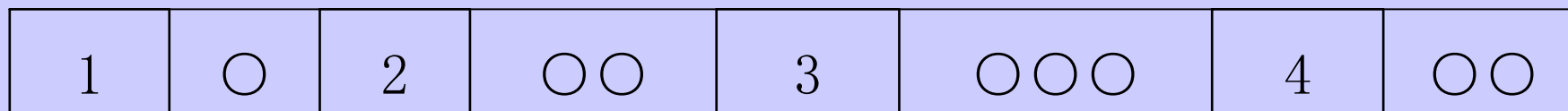
二、B-E分布

1. 一种分布下的微观状态数 Ω

$$\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(w_l + a_l - 1)!}{a_l!(w_l - 1)!}$$



由于粒子的不可分辨性，每一个个体量子态能够容纳的粒子数不受限制。



计算 a_l 个粒子占据 \mathcal{E}_l 上的 w_l 个量子态的可能方式。

用小方格代表量子态，用小圆圈代表微观粒子，将最左方固定为量子态1，然后计算可能小方格和小圆圈的可能组合。

由于粒子的不可分辨性，应扣除粒子之间的相互交换数 $a_l!$

和量子态之间的相互交换数 $(w_l - 1)!$

$$\text{所以 } \Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(w_l + a_l - 1)!}{a_l!(w_l - 1)!}$$

$$\text{设 } a_l \gg 1, \quad w_l \gg 1, \quad w_l + a_l - 1 \approx w_l + a_l, \quad w_l - 1 \approx w_l$$

$$\Omega_{B.E} \approx \prod_l \frac{(w_l + a_l)!}{a_l!w_l!}$$

2. 最可几分布（等几原理）

$$\delta \ln \Omega = 0$$

$$\ln \Omega = \sum \ln(w_l + a_l)! - \sum \ln a_l! - \sum \ln w_l!$$

$$= \sum (w_l + a_l) \ln(w_l + a_l) - \sum (w_l + a_l) - \sum a_l \ln a_l + \sum a_l - \sum w_l \ln w_l + \sum w_l$$

$$= \sum (w_l + a_l) \ln(w_l + a_l) - \sum a_l \ln a_l - \sum w_l \ln w_l$$

$$\delta \ln \Omega = \sum \ln(w_l + a_l) \delta a_l + \sum (w_l + a_l) \frac{1}{(w_l + a_l)} \delta a_l - \sum \ln a_l \delta a_l - \sum a_l \frac{1}{a_l} \delta a_l$$

$$= \sum \ln(w_l + a_l) \delta a_l - \sum \ln a_l \delta a_l$$

$$= \sum \frac{w_l + a_l}{a_l} \delta a_l$$

考虑拉格朗日不定乘子法：

$$\alpha \sum \delta a_l = 0, \quad \beta \sum \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\sum [\ln(\frac{w_l}{a_l} + 1) - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$$

$$\ln(\frac{w_l}{a_l} + 1) = \alpha + \beta \varepsilon_l, \quad \frac{w_l}{a_l} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1$$

$$f = \frac{a_l}{w_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad \text{一个量子态上的平均粒子数。}$$

$$f = \frac{a_l}{w_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + \delta} \quad \delta = \begin{cases} +1 & F - D \\ 0 & M - B \\ -1 & B - E \end{cases}$$

当 $e^\alpha \gg 1$ （经典近似条件）时， $e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + \delta \approx e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$

$$f_{F-D}, f_{B-E} \rightarrow f_{M-B}$$

§ 3.4 热力学量的统计表式（希望能够与M-B相似的公式）

(Statistical Expressions of Thermodynamic Quantities)

对M-B系统我们有：

$$\text{已知 } Z \text{ 则可求：} \left\{ \begin{array}{l} U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \quad \rightarrow \quad P = -Y = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ S = Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ F = U - TS = -NkT \ln Z \end{array} \right.$$

一、N、U和Y （注意相应微观量）

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = N \bar{\varepsilon} \quad , \quad Y = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = N \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial y}$$

对经典系统，配分函数针对单个粒子： $Z_1 = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l}$

对量子系统，引入一个巨配分函数： $\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\pm w_l}$

上面一行“+”符号对应费米子，下面一行“-”符号对应玻色子。

$$\ln \Xi = \pm \sum_l w_l \ln [1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]$$

$$\text{总粒子数：} N = \sum_l a_l = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

证明（以费米子为例）：

$$- \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = - \left[\sum_l w_l \frac{1}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} (-1) \right] = \sum_l w_l \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = \sum_l w_l \frac{a_l}{w_l} = \sum_l a_l = N$$

系统的内能：
$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

证明（以费米子为例）：

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = -\left[\sum_l w_l \frac{1}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} (-\varepsilon_l) \right] = \sum_l w_l \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \cdot \varepsilon_l = \sum_l w_l \frac{a_l}{w_l} \cdot \varepsilon_l = \sum_l a_l \cdot \varepsilon_l = U$$

外界对系统的作用力（与广义坐标 y 对应的广义外力 Y ）：

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

证明（以费米子为例）：

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} \left[\sum_l w_l \frac{1}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \left(-\beta \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \right) \right] = \sum_l a_l \cdot \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = Y$$

特例：

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \quad P \rightarrow -Y$$

二、S的统计表式

在热力学中，开系热力学方程为：

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (\mu = -\frac{\alpha}{\beta})$$

$$\frac{1}{T} \cdot (dU + PdV - \mu dN) = dS$$

$\frac{1}{T}$: 积分因子, $(dU + PdV - \mu dN)$: 不是全微分; dS : 全微分

$\Xi = \Xi(\beta, \alpha, y)$ 现样寻找积分因子 β

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

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

$$\begin{aligned}
\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}dN) &= -\beta d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}d\alpha - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}d\beta - \alpha d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) \\
&= d \ln \Xi - d\left[\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right] - d\left[\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right] \\
&= d\left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right]
\end{aligned}$$

说明 β 是 $dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}dN$ 的积分因子，与热力学部分

$$\frac{1}{T} \cdot (dU + PdV - \mu dN) = dS \quad \text{比较后就有:}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \alpha \text{ 的物理意义: 与一个粒子的化学势相联系。}$$

$$dS = kd\left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right]$$

$$S = k\left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right]$$

三、 $J = F - \mu N = U - TS - \mu N = -kT \ln \Xi$ 巨热力学势

证明：

$$J = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - Tk[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}] - kT\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = kT \ln \Xi$$

与 $F = -kT \ln Z_{\text{系}}$ 相对应

四、波耳兹曼关系： $S = k \ln \Omega$

将 $\ln \Xi = \pm \sum_l w_l \ln[1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}]$ 代入后比较有 $S = k \ln \Omega$

无论对费米或玻色系统，波耳兹曼关系都是成立的。

证明费米系统的 $S = k \ln \Omega$ 成立

$$\Omega_{F.D} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l!(w_l - a_l)!}$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum \ln w_l! - \sum \ln a_l! - \sum \ln(w_l - a_l)! \\ &= \sum w_l \ln w_l - \sum w_l - \sum a_l \ln a_l + \sum a_l - \sum (w_l - a_l) \ln(w_l - a_l) + \sum (w_l - a_l) \\ &= \sum w_l \ln w_l - \sum a_l \ln a_l - \sum (w_l - a_l) \ln(w_l - a_l) \end{aligned}$$

$$k \ln \Omega = k \sum_l w_l \ln \frac{w_l}{w_l - a_l} + k \sum_l a_l \ln \frac{w_l - a_l}{a_l} = k \sum_l w_l \ln \frac{1}{1-f} + k \sum_l a_l \ln \left(\frac{1}{f} - 1 \right)$$

$$S = k \left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right]$$

$$\ln \Xi = \sum_l w_l \ln [1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}]$$

$$\begin{aligned}
S &= k \left[\sum_l w_l \ln[1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}] - \alpha \sum_l w_l \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} (-1) - \beta \sum_l w_l \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} (-\varepsilon_l) \right] \\
&= k \left[\sum_l w_l \ln \left[\frac{1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}} \right] - \alpha \sum_l w_l \frac{a_l}{w_l} (-1) - \beta \sum_l w_l \frac{a_l}{w_l} (-\varepsilon_l) \right] \\
&= k \left[\sum_l w_l \ln \left[\frac{1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}} \right] + \alpha \sum_l a_l + \beta \sum_l a_l \varepsilon_l \right] \quad \because f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}, \quad e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} = \frac{1}{f} - 1 \\
&= k \left[\sum_l w_l \ln \left[\frac{\frac{1}{f}}{\frac{1}{f} - 1} \right] + \sum_l a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) \right] = k \left[\sum_l w_l \ln \left[\frac{1}{1 - f} \right] + \sum_l a_l \ln \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \right] \\
&= k \ln \Omega
\end{aligned}$$

§ 3.5 弱简并玻色气体和费米气体 (Weak Degenerate Bose and Fermi Gas)

有了分布函数和热力学量的统计表式，与M-B系统一样，接下来讲应用。

一、概念：

非简并 → 弱简并 → 简并 → 完全简并
经典情况 $e^{\alpha} \gg 1$ 经典基础上修正/量子统计 量子统计 量子统计

温度T从高温 → 低温 → 0K (完全简并)

这里谈到的简并与我们以前说过的简并度是不同的，以前简并度主要指一个能级上所有可能量子态数，现在的简并主要指处理方法。

二、弱简并玻色和费米气体的能量

以单原子分子理想玻色气体为例

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Xi = \prod_l [1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{-w_l}, \quad \ln \Xi = - \sum_l w_l \ln [1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]$$

温度不太低时，式中的求和可用积分代替

$$w_l \sim D(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (\text{参见P246 6.1})$$

g 是自旋简并度 ~ 对量子系统是需要特别考虑的，也可令 $g=1$ （即自旋为0）

$$\ln \Xi = -g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

注意：由于能态密度式子的因子 $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ ， $\varepsilon = 0$ 能级上的粒子贡献实际上被忽略掉，这个在温度不是很低时是可以的，因为这一能级上的粒子数与总粒子数相比是个小量，但当温度低于某个凝聚温度时，会出现玻色爱因斯坦凝聚，此时需将这个态单独考虑。

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}} (-e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \cdot (-\varepsilon)) \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon}}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}} \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1} \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon \end{aligned}$$

对弱简并条件 $e^\alpha \gg 1$, $e^{-\alpha} \ll 1$ 仍成立，但要考虑修正项

$$\begin{aligned}
 U &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha-\beta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon}} \\
 &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon + \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha-2\beta\varepsilon} d\varepsilon \right] \quad \left(\frac{1}{1-q} = 1 + q + q^2 + \dots \right)
 \end{aligned}$$

令 $x \equiv \beta\varepsilon$, $y = 2\beta\varepsilon$ 代入后有

$$\begin{aligned}
 U &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{5}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx + e^{-\alpha} (2\beta)^{-\frac{5}{2}} \int_0^\infty y^{\frac{3}{2}} e^{-y} dy \right] \\
 &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{5}{2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) + e^{-\alpha} (2\beta)^{-\frac{5}{2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \right] \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}
 \end{aligned}$$

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx, \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\begin{aligned}
 U &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{5}{2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} + e^{-\alpha} 2^{-\frac{5}{2}} \beta^{-\frac{5}{2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \right] \\
 &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \beta^{-\frac{5}{2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} \right) \\
 &= gV \left(\frac{3}{2} kT \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} \right) e^{-\alpha}
 \end{aligned}$$

为具体确定 $e^{-\alpha}$

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

$$\begin{aligned}
 N &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}} (-e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \cdot (-1)) \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon}}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
&= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha-\beta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon}} \\
&= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon + \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha-2\beta\varepsilon} d\varepsilon \right]
\end{aligned}$$

令 $x \equiv \beta\varepsilon$, $y = 2\beta\varepsilon$ 代入后有

$$\begin{aligned}
N &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx + e^{-\alpha} (2\beta)^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} y^{\frac{1}{2}} e^{-y} dy \right] \\
&= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) + e^{-\alpha} (2\beta)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right] \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx, \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \left[\beta^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} + e^{-\alpha} 2^{-\frac{3}{2}} \beta^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \right]$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \beta^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} \right)$$

$$= gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} \right) e^{-\alpha}$$

$$N = gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} \right) e^{-\alpha} \approx gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha}$$

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

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT \left(\frac{1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}}}{1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}}} \right) \approx \frac{3}{2} kT \left(1 + \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} \right) \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} \right) \approx \frac{3}{2} kT \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} \right)$$

$$= \frac{3}{2} kT \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] < U_{\text{经}}$$

对费米子，通过相似的求法有：

$$U = gV \left(\frac{3}{2} kT\right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}}\right) e^{-\alpha}$$

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

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{gV} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right] > U_{\text{经}}$$

注意：我们研究的玻色子气体的粒子间是完全没有相互作用的.但我们求出的玻色气体的内能或压强比具有同样温度和密度的经典理想气体的压强要小。它的起因完全是采用了不同的统计方法，称之为统计关联，统计关联使玻色子表现出一种等效的相互吸引，使内能变小些；同理费米子表现出等效的相互排斥，使内能变大些。

下面从另一个角度（不从 Ξ 出发）来求相应内能：

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{w_l \varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad \sum w_l \sim \int D(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

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

§ 3.6 光子气体 (Photo Gas)

光具有波粒二象性，前面讲黑体辐射的普朗克公式，将辐射看为波：空窖中的电磁场展开成简正振动的叠加，这些简正模式正是平面波。

然后取能量量子化 $\varepsilon = nh\nu$ $n = 0, 1, 2, \dots$

最后得到普朗克公式：

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

下面从光的粒子性方面重新得出此公式。

一、光子系统的分布函数

由于光子是玻色子， $f = \frac{a_l}{w_l} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1}$ ，自旋 $s=1$

但 $g=2$ （有两种偏振态）

从（简正模式的）激发光子的角度出发来研究黑体辐射。辐射场的振动模式的变化可以看成是不断地吸收和发射光子的过程。（所谓黑体辐射就是这些光子组成的气体。）由于光子可以自由地被产生和吸收，我们研究光子气体时，将不再有光子数守恒的条件，只需引入一个拉格朗日乘子就可以，对应于能量守恒。

即没有 $\sum \delta a_l = 0$ 的约束，所以

$$\alpha = 0 \quad (\text{或 } \mu = 0)$$

所以 $f = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$ ，一个态上的平均光子数。

因为光子的 $m = 0$ ，所以一定要用量子处理：

光子的能量 ε ，动量 \vec{P} 与辐射场的圆频率 ω 和波矢 \vec{k} 的关系是：

$$\vec{P} = \hbar\vec{k}, \quad \varepsilon = \hbar\omega = CP$$

二、光子系统的总能量

1. 普朗克公式

总能量：

$$U = \int \varepsilon \cdot f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$D(\varepsilon)d\varepsilon$ 为态密度，据P247 6.4（已布置作业题）有：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \stackrel{g=2}{=} \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

$$U = \int \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \cdot \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon = V \int h\nu \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{8\pi}{(Ch)^3} (h\nu)^2 d h\nu$$

$$= V \int \frac{8\pi\nu^3 h}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)C^3} d\nu = V \int u_\nu d\nu$$

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^3 h}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)C^3} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{C^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

此即普朗克公式。

2. 斯忒藩—玻尔兹曼定律, $u \propto T^4$

在实验上辐射场的能量密度与温度的4次方成正比，即：

$$u \propto T^4 \quad (\text{实验定律})$$

从上式积分有：

$$U = V \int hv \cdot \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \cdot \frac{8\pi}{(Ch)^3} (hv)^2 dhv$$

$$\text{令 } x \equiv \beta hv$$

$$u = \frac{U}{V} = \int hv \cdot \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \cdot \frac{8\pi}{(Ch)^3} (hv)^2 dhv = \frac{8\pi}{(Ch)^3} \frac{1}{\beta^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \because \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(参考P478的积分公式)

$$u = \frac{8\pi}{(Ch)^3} \frac{\pi^4}{15} (kT)^4$$

所以： $u \propto T^4$

三、维恩位移定律， $\nu_m \propto T$ 当 $T \uparrow$, $\nu_m \uparrow$

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{C^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

寻找最可几频率 ν_m : $\frac{d}{d\nu} \left(\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) = 0$

$$\frac{3\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \nu^3 \left(-\frac{1}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} \right) e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h}{kT} = 0$$

$$3(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1) - \frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}} = 0$$

令 $\frac{h\nu}{kT} = x$ $3e^x - 3 = xe^x$ 或 $3 - 3e^{-x} = x$

此为超越方程，可通过数值或图解得： $x_m = \frac{h\nu_m}{kT} \approx 2.822$

说明 $\nu_m \propto T$ 当 $T \uparrow$, $\nu_m \uparrow$ ，向高频端移动，此即维恩位移定律。

如白炽灯：电压 $U \downarrow$, $I \downarrow$, $T \downarrow$, 灯丝红; $U \uparrow$, $I \uparrow$, $T \uparrow$, 灯丝白

利用这个原理可以做高温测温计（不接触型）

四、光子的配分函数

$$\ln \Xi = - \sum_l w_l \ln[1 - e^{-\beta \varepsilon_l}]$$

$$w_l \sim \frac{\Delta \tau}{h^3} = \frac{4\pi V P^2 dP}{h^3} \stackrel{g=2}{=} \frac{g 4\pi V}{h^3} P^2 dP$$

$$\ln \Xi = - \int \frac{g 4\pi V}{h^3} P^2 \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) dP = - \frac{g 4\pi V}{h^3} \int \ln(1 - e^{-\beta C P}) P^2 dP \quad \because \varepsilon = C P$$

$$\ln \Xi = - \frac{g 4\pi V}{h^3} \frac{1}{(\beta C)^3} \left[\ln(1 - e^{-x}) \frac{x^3}{3} \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]$$

$$= 0 \qquad = \frac{\pi^4}{15}$$

$$= \frac{g 4\pi V}{(Ch)^3} \frac{1}{\beta^3} \frac{\pi^4}{45}$$

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{g 4\pi V}{(Ch)^3} \frac{\pi^4}{15} \frac{1}{\beta^4}$$

§ 3.7 玻色—爱因斯坦凝聚

对BEC，爱因斯坦于1925年左右就提出来了，由于实验条件的限制，直到近期（1995年）才在实验上实现，目前也是科研上的一个研究热点。

一、Bose分布的特征

$$f = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \geq 0 \quad (\alpha = -\frac{\mu}{kT})$$

因为 f 是非负的，不是 $f > 0$ ，而是 $f \geq 0$ ，对任意能级都要满足。

设 $\varepsilon = 0$ 时有 $e^{-\beta\mu} > 1$ ， $\therefore \mu < 0$

$$\therefore \mu < 0$$

是Bose系统的特征，爱因斯坦也据此预言了Bose系统会有BEC现象。

二、BEC, T_c 和 $\frac{N_0}{N}$

$$N = \int_0^{\infty} fD(\varepsilon)d\varepsilon \quad \text{设考虑非相对论粒子, } \varepsilon = \frac{P^2}{2m}$$

(平动能, 可以用积分)

$$w_l \sim \frac{\Delta\tau}{h^3} = \frac{g4\pi VP^2 dP}{h^3} \quad dP = \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

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

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \rightarrow N\left(\frac{|\mu|}{T}\right)$$

上式左边是常数 (总粒子数), 积分后会变化的参量是 $\frac{|\mu|}{T}$,

$T \downarrow, |\mu| \downarrow$, 才能保持 N 不变。但 $|\mu| \downarrow$ 至多只到 $|\mu| = 0$,

不可能使 $|\mu|$ 变负。

则定义使 $\mu = 0$ 时的 T 为 T_c , $\beta_c = \frac{1}{kT_c}$, 令 $\beta_c \varepsilon = x$ 则

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx, \quad \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$

$$N = \frac{gV}{h^3} (2\pi mkT_c)^{\frac{3}{2}} \times 2.612$$

T_c 是一个确定的温度，可由上式求出：

$$T_c = \frac{1}{2\pi mk} \left(\frac{Nh^3}{gV \times 2.612} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2\pi mk} \left(\frac{nh^3}{g \times 2.612} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{2\pi \hbar^2}{mk} \left(\frac{n}{g \times 2.612} \right)^{\frac{2}{3}}$$

T_c 是个与 n, m, g 有关的量，称为临界温度。

只要 $T_c \neq 0$ ，实验上可以做到令 $T < T_c$ ，继续降温，但 $|\mu| = 0$ 不变，这时

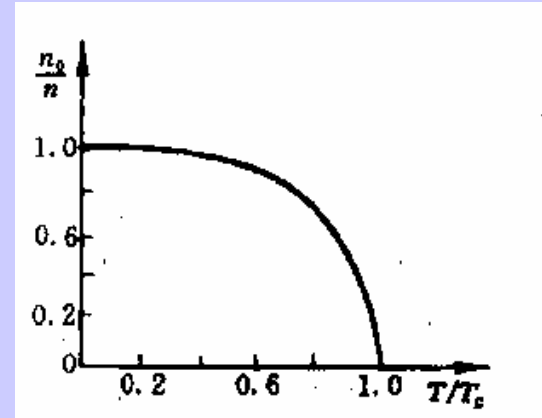
$$N' = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{gV}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \times 2.612$$

因为 $T < T_c$ ，所以 $N' < N$

$N - N' = N_0$ 的粒子跑到哪儿去了？

由于物质不灭基本定律，使爱因斯坦想到一定发生了什么事情。观察以上积分，发现在 $\varepsilon = 0$ 能级上的粒子对积分（总粒子数）无贡献。所以当 $T < T_c$ 时，有宏观数量 N_0 的 Boson（玻色子）跑到零能态。当 $T > T_c$ 时，粒子分散在各能级，零能级上粒子数很少，可略去，当 $T < T_c$ 后，则不可略去。

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N'}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$



爱因斯坦预言了BEC，有宏观数量的粒子跑到零能态。

$\varepsilon = 0, P = 0$ ，可用于解释一些超流—超导现象。

但在1925~1995，整整70年，人类才从实验上获得成功。这主要是低温和囚禁技术的发展：激光冷却、蒸发冷却、磁陷阱、光势阱等。1997年诺贝尔物理学奖就授予对激光冷却BEC关键技术有贡献的人。（Cornell、Hulet、Ketterle）

三、BEC系统的U和 C_v

当 $T < T_c$ 时，

$$U = U_e = U' = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} dx$$

因为： $\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \times 1.341$ ， $N_{T_c} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} dx$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612 \quad , \quad \therefore \frac{N_0}{N_{T_c}} = 1 - \frac{N'}{N_{T_c}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \therefore N_{T_c} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{3}{2}} N'$$

$$\therefore N' = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} N_{T_c}$$

$$U = U_e = U' = 0.770 N_{T_c} kT \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$U_e \propto T^{\frac{5}{2}}$$

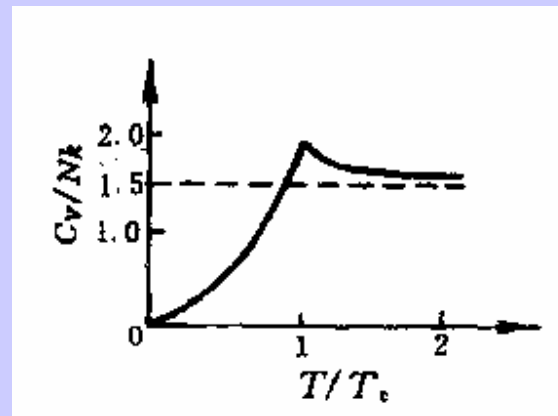
可求得： $C_V \propto T^{\frac{3}{2}}$ $T \rightarrow 0, C_V \rightarrow 0$

$$C_V = \frac{5 U_e}{2 T} = 1.925 N_{T_c} k \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

当 $T = T_c$ 时, $C_V = 1.925 N_{T_c} k$, 与经典值

$C_V = \frac{3}{2} Nk = 1.5 Nk$ 相比是有差别的。算出

$C_V \sim \frac{T}{T_c}$ 图。



发现与He的超流转变相似，认为超流性质与BEC有关。

四、低维系统（ $n=2, 1$ ）不产生BEC。

把三维的情况重做一遍。

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \quad \text{求 } T_c \quad \mu = 0$$

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-nx} dx \quad \text{令 } nx \equiv y$$

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \beta_c^{-\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} y^{\frac{1}{2}} e^{-y} dy \quad \left(\int_0^{\infty} y^{\frac{1}{2}} e^{-y} dy = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)$$

$$N = gV \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\frac{3}{2}}}$$

引进黎曼——泽答函数：

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad , \quad \text{当 } x \leq 1 \text{ 时函数 } \rightarrow \infty$$

$$N = gV \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\frac{3}{2}}} = 2.612$$

$$N = gV \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times 2.612$$

$$\text{对二维: } N = \int_0^{\infty} fD(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi Am}{h^2} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} = \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta_c} \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta_c} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} dx}{1 - e^{-x}}$$

$$= \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta_c} \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx = \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta_c} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} dx = \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \Gamma(1)$$

$$= \frac{2\pi Am}{h^2} \cdot kT_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n}$$

$$\zeta(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \rightarrow \infty, \quad \therefore T_c \rightarrow 0$$