

Statistical Thermodynamics and Chemical Kinetics

Lecture 5



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

第五章 量子气体

- 此前关于离域子体系的讨论均默认粒子能量服从玻尔兹曼分布律，即

$$\bar{n}_j = \omega_j e^{\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (5.1)$$

- 离域子体系事实上被分为两类：**波函数对称的玻色子**和**波函数反对称的费米子**。
- 它们分别遵从不同的统计分布律，经典的**M-B分布**恰恰就是**B-E分布**或**F-D分布**的极限形式：**只有在足够高温、低密度和粒子质量较大的条件下**，M-B分布才能代替B-E分布或F-D分布。
- 本章将采用巨正则系综推导两类量子气体的分布函数及其性质，并比较三种分布律之间的异同。



5.1 三种能量分布律的比较

5.1.1 玻色-爱因斯坦分布 (B-E分布)

玻色子体系中，粒子占据量子态的主要特征是每一量子态容纳的粒子数不限。

设体系中粒子分配总能量 E 的一套组合样式 $\{n_j\}$ 为：

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$

简并数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_j, \dots$

分布数 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$

限制条件为：

$$\sum_j n_j = N; \sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

进一步可按照量子态占据原则来确定其微观状态数 t_X ：



- 对一给定能级 ε_j ，将 n_j 个粒子分散到 ω_j 个简并态就如将 n_j 个大小颜色一样的球放到 ω_j 个盒子里，并允许每个盒子容纳的球数不限，其可能实现的组合方式数为：

$$\frac{(n_j + \omega_j - 1)!}{n_j!(\omega_j - 1)!}$$

- 将全部能级的组合方式连乘即得分布 $\{n_j\}$ 可能实现的微观状态数为：

$$t_X = \prod_j \frac{(n_j + \omega_j - 1)!}{n_j!(\omega_j - 1)!} \quad (5.2)$$

- 同理可用拉格朗日待定乘法求函数 t_X 的极值，由极值表征的 $\{n_j\}$ 分布即为**B-E 气体**的最可几分布：

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha} \bullet e^{-\beta\varepsilon_j} - 1} \quad (5.3)$$

即为**B-E分布律**

式中 $\beta = -1/kT$, $0 < \alpha = \mu'/kT < \infty$ 。



5.1.2 F-D分布

- F-D气体的量子态分布特征：体系中不允许同时出现两个或两个以上量子数完全相同的粒子。
- 设体系中 N 个粒子分配总能量 E 的一套分布样式为：

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$

简并度 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_j, \dots$

分布数 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$

限制条件为：

$$\sum_j n_j = N; \sum_j n_j \varepsilon_j = E; n_j \leq \omega_j$$



对一给定能级，将 n_j 个F-D粒子分散到 ω_j 个简并态，类似于将 n_j 个大小颜色一样的球放到 ω_j 个盒子里且每个盒子至多容纳一球；其可能实现的组合方式数为：

$$C_{\omega_j}^{n_j} = \frac{\omega_j!}{n_j!(\omega_j - n_j)!}$$

则分布 $\{n_j\}$ 可能实现的微观状态数为

$$t_X = \prod_j \frac{\omega_j!}{n_j!(\omega_j - n_j)!}$$

求 t_X 极值立得F-D分布律为

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha} \bullet e^{-\beta\varepsilon_j} + 1} \quad (5.4)$$

- 为最可几分布下位于能级 ε_j 上的F-D气体粒子数。
- α 、 β 因子意义同前，但 α 的允许变化范围为 $-\infty \rightarrow +\infty$ 。



5.1.3 与M-B分布比较

三种分布律可统一写为：

$$\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} = \frac{1}{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_j)} + C} \quad (5.5)$$

即为能级 ε_j 上各简并态(量子态)的平均分布数；

$C=0$ ，M-B分布； $C=-1$ ，B-E分布； $C=+1$ ，F-D分布。

$$\because \alpha = \mu/kT \ \& \ \beta = -1/kT \quad \Rightarrow \quad -(\alpha + \beta \varepsilon_j) = (\varepsilon_j - \mu)/kT$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{n}_j}{\omega_j} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + C} \quad (5.6)$$

可依此式作图对三种分布律进行直观比较。



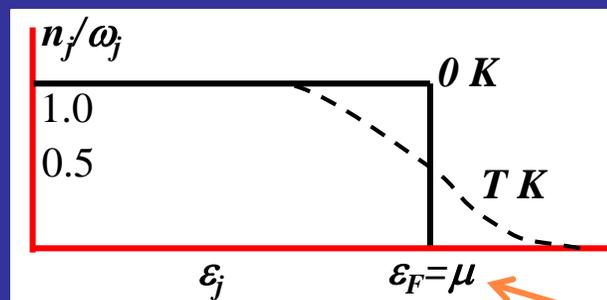
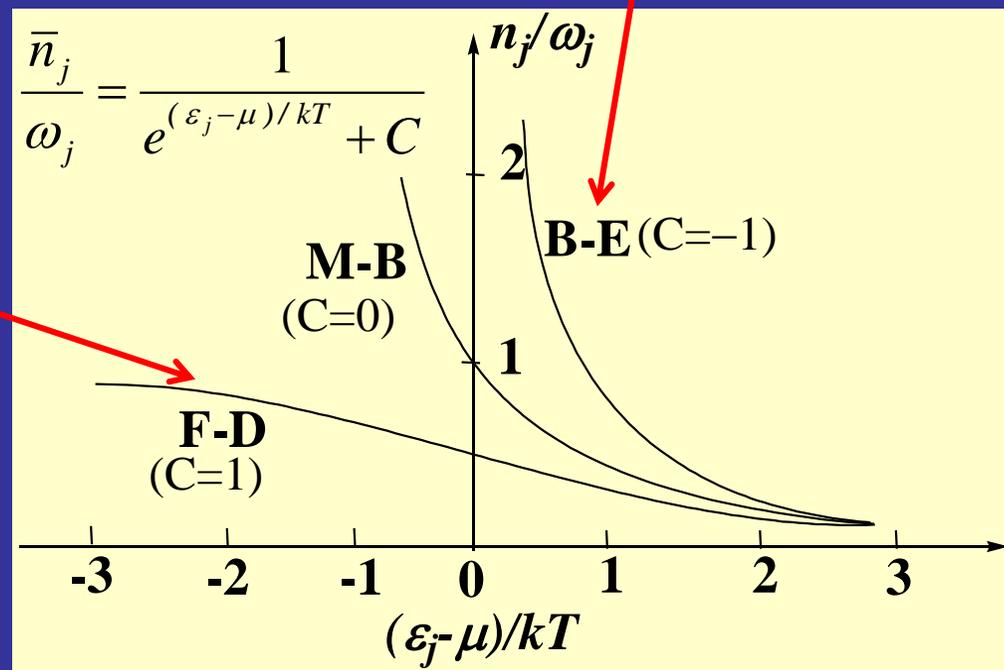
- **B-E分布**: 给定 μ 时, B-E曲线在低能级区明显挺高, 波色子倾向于集居于低能级区。

- **F-D 分布**:

- a) 各能级简并态的平均分布数在0-1之间。

- b) $T > 0K$ 时, $\epsilon_j < \mu$ 的能级 $n_j/\omega_j \rightarrow 1$, $\epsilon_j > \mu$ 的能级 $n_j/\omega_j \rightarrow 0$ 。

- c) $T = 0K$ 时, 费米子须依序占据 $\epsilon_j < \mu$ 能级的各简并态, 直至能级 $\epsilon_F = \mu$; T升高, 热激发前沿能级粒子到高于 ϵ_F 的能级。

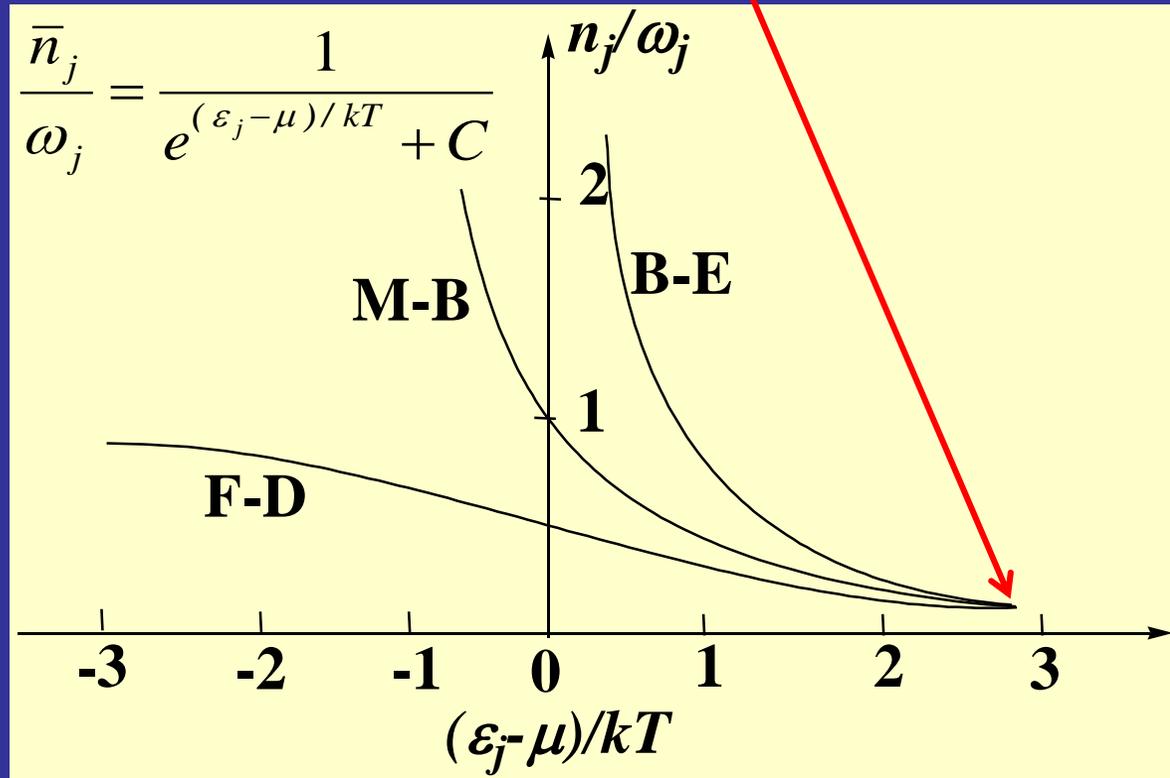


不同温度F-D分布 $n_j/\omega_j \sim \epsilon_j$ 曲线

费米能级



- 当 $(\varepsilon_j - \mu)/kT \gg 1$ 时，三条曲线重合，此时集居在 ε_j 能级上的粒子数大大地少于其简并态数。从而波函数对称性要求所产生的限制就不重要了。



5.2 量子气体的巨正则配分函数

对纯组分量子气体，其巨正则配分函数仍可依定义：

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (5.7)$$

i --体系量子态,

$$\because \sum_{(i)} n_{(i)} = N; \quad \sum_{(i)} n_{(i)} \varepsilon_{(i)} = E_i(N)$$

(i) --体系中粒子量子态

$$\therefore \Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_i \exp\left(\beta \sum_{(i)} n_{(i)} \varepsilon_{(i)}\right) \exp\left(\alpha \sum_{(i)} n_{(i)}\right)$$

$$= \sum_N \sum_i \prod_{(i)} \exp[n_{(i)}(\alpha + \beta \varepsilon_{(i)})] = \prod_{(i)} \sum_{n_i} \exp[n_i(\alpha + \beta \varepsilon_i)] \quad (5.8)$$

$$= \prod_{(i)} \xi_i \quad \text{定义} \quad \xi_i = \sum_{n_i} \exp[n_i(\alpha + \beta \varepsilon_i)]$$

ξ_i --巨正则系综中粒子量子态*i*的配分函数



$$\Rightarrow \bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$$

$$= \sum_{(i)} \frac{1}{\xi_i} \sum_{n_i} n_i \exp[n_i(\alpha + \beta \varepsilon_i)] = \sum_{(i)} \bar{n}_i$$

$$\Rightarrow \bar{n}_i = \sum_{n_i} n_i \exp[n_i(\alpha + \beta \varepsilon_i)] / \xi_i = \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$$

--巨正则系综中粒子量子态*i*的平均占据数

巨正则系综中粒子量子态*i*占据数为*n*的几率可表示为

$$\rho_{(i)}(n) = \exp[n(\alpha + \beta \varepsilon_i)] / \xi_i$$



5.2.1 B-E气体

B-E气体粒子每个量子态(i)可容纳的粒子数不限, 即 n_i 取值为 $0, 1, 2, \dots, \infty$, 则有

$$\xi_{(i)} = \sum_{n_i} e^{n_i(\alpha + \beta\varepsilon_i)} = \frac{1}{1 - e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} \quad (e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} < 1)$$
$$\Xi_{B-E}(\beta, V, \alpha) = \prod_{(i)} \xi_{(i)} = \prod_{(i)} \frac{1}{1 - e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} \quad (5.9)$$

$$\ln \Xi_{B-E} = - \sum_{(i)} \ln(1 - e^{\alpha + \beta\varepsilon_i})$$
$$\bar{n}_i = \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (5.10)$$

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{B-E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_{(i)} \frac{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}}{1 - e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} - 1} \quad (5.11)$$

$$\therefore \bar{N} = \sum_{(i)} \bar{n}_i \quad \therefore \bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} - 1} \quad (5.12)$$



5.2.2 F-D气体

F-D气体的 n_i 取值只能为0或1, 则有

$$\xi_{(i)} = \sum_{n_i} e^{n_i(\alpha + \beta\varepsilon_i)} = 1 + e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}$$

$$\Xi_{F-D}(\beta, V, \alpha) = \prod_{(i)} \xi_{(i)} = \prod_{(i)} (1 + e^{\alpha + \beta\varepsilon_i})$$

$$\bar{n}_i = \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (5.13)$$

$$\ln \Xi_{F-D} = \sum_{(i)} \ln(1 + e^{\alpha + \beta\varepsilon_i})$$

粒子量子态

$$(5.14)$$

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{F-D}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_{(i)} \frac{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}}{1 + e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} + 1}$$

$$(5.15)$$

$$\therefore \bar{N} = \sum_{(i)} \bar{n}_i$$

$$\therefore \bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} + 1}$$

$$(5.16)$$



5.2.3 Q-势函数

当采用能级表示时，须考虑各能级的简并度，可有

$$\Xi_{B-E} = \prod_{(i)} (1 - e^{\alpha + \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i}$$

$$\ln \Xi_{B-E} = - \sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha + \beta \varepsilon_j})$$

$$\Xi_{F-D} = \prod_{(i)} (1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_i})^{\omega_i}$$

$$\ln \Xi_{F-D} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_j})$$

为方便运算，兹定义**Q势函数**或称**巨势**：

$$Q = \ln \Xi$$

$$Q_{B-E} = \ln \Xi_{B-E} = - \sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha + \beta \varepsilon_j}) \quad (5.17)$$

$$Q_{F-D} = \ln \Xi_{F-D} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_j}) \quad (5.18)$$

$$Q_{M-B} = \ln \Xi_{M-B} = \ln[\exp(qe^\alpha)] = qe^\alpha \quad (5.19)$$



则由Q势函数表示的离域子体系状态性质平均可分别导出如下：

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (5.20)$$

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \quad (5.21)$$

$$\bar{F} = (Q - \alpha \bar{N}) / \beta \quad (5.22)$$

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} - k\alpha\bar{N} + kQ \quad (5.23)$$

$$P\bar{V} = -Q / \beta \quad (5.24)$$

$$\mu' = -\alpha / \beta \quad (5.25)$$



5.3 B-E 气体的一般特性

典型的B-E气体如 He^4 ，其低温相变最受瞩目，即发生爱因斯坦凝聚，这是B-E气体的一个重要性质，出现液氦(He^4)相变凝聚时的 λ 点。

5.3.1 Q_{B-E} 计算

对量子气体，一般简单地假定其粒子运动只有平动一项，且平动能变化被认为是连续的。故

$$Q_{B-E} = -\sum_{(i)} \omega_i \ln(1 - e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}) = -\int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 - e^{\alpha + \beta \varepsilon}) d\varepsilon \quad (5.26)$$

借助经典统计，三维平动的 $\omega(\varepsilon)d\varepsilon$ 为

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (5.27)$$



$$\because \ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \quad (5.28)$$

即有

$$\ln(1 - e^{\alpha + \beta\varepsilon}) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n} e^{n\beta\varepsilon} \quad (5.29)$$

$$\Rightarrow Q_{B-E} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left(\varepsilon^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n} e^{n\beta\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (5.30)$$

$$\because \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{n\beta\varepsilon} d\varepsilon = 2 \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-n\varepsilon/kT} d\varepsilon^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{kT}{n} \right)^{3/2} \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_{B-E} &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n} \varepsilon^{1/2} e^{n\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \bullet R(\alpha) = q_t \bullet R(\alpha) \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$R(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}}$$



$$\Rightarrow \bar{N} = \left(\frac{\partial Q_{B-E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = q_t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} = q_t \cdot R'(\alpha) \quad (5.33)$$

$$\text{with } R'(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} \quad (5.34)$$

$$\Rightarrow q_t = \bar{N} / R'(\alpha) \Rightarrow Q_{B-E} = \bar{N} R(\alpha) / R'(\alpha) \quad (5.35)$$

可进一步推得B—E气体的各主要状态性质：

$$q_t = V \left(2\pi m k T / h^2 \right)^{3/2}$$

$$\bar{U}_{B-E} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = R(\alpha) \left(\frac{\partial q_t}{\partial \beta} \right)_V = \frac{3}{2} k T q_t R(\alpha) = \frac{3}{2} \bar{N} k T \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (5.36)$$

$$\bar{S}_{B-E} = -k \beta \bar{U}_{B-E} - k \alpha \bar{N} + k Q_{B-E} = -k \alpha \bar{N} + \frac{5}{2} \bar{N} k \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (5.37)$$

$$(\overline{PV})_{B-E} = k T Q_{B-E} = k T q_t R(\alpha) = \bar{N} k T \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (5.38)$$

$$\bar{F}_{B-E} = \bar{U}_{B-E} - T \bar{S}_{B-E} = k \alpha \bar{N} T - \bar{N} k T \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (5.39)$$



- 上述B-E气体状态函数平均的统计表达式与M-B气体存在一定的差别。
- 在 $e^\alpha \ll 1$ 时，近似有 $R(\alpha) \cong e^\alpha$, $R'(\alpha) \cong e^\alpha$, 及 $R(\alpha)/R'(\alpha) \cong 1$; B-E气体的状态性质就全都恢复出M-B气体的面目,

$$Q_{B-E} = q_t \cdot R(\alpha) \rightarrow q_t \cdot e^\alpha = \ln \Xi_{M-B} \quad \& \quad \bar{U}_{B-E} \rightarrow \bar{U}_{M-B}$$

- 倘若B-E气体的量子效应开始明显甚至特别突出，则其诸多热力学性质与M-B气体相比，究竟有多大的差异呢？
- 这显然牵涉到 $R(\alpha)/R'(\alpha)$ 的估算。令 $\lambda = e^\alpha$, 则可解出

$$\frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}}} = 1 - 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 - \dots$$

(5.40)



$$\bar{U}_{B-E} = \frac{3}{2} \bar{N} k T (1 - 0.1768 \lambda - 0.0658 \lambda^2 \dots) \quad (5.41)$$

于是有

$$\bar{S}_{B-E} = -k \bar{N} \alpha + \frac{5}{2} \bar{N} k (1 - 0.1768 \lambda - 0.0658 \lambda^2 \dots) \quad (5.42)$$

$$\bar{C}_{V,B-E} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \bar{N} k \left[1 - 0.1768 \left(\lambda + T \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right) \right) - \dots \right] \quad (5.43)$$

对M—B气体则有

$$\bar{U}_{M-B} = \frac{3}{2} \bar{N} k T; \quad \bar{S}_{M-B} = -k \bar{N} \alpha + \frac{5}{2} \bar{N} k; \quad \bar{C}_{V,M-B} = \frac{3}{2} \bar{N} k$$

- 在同一温度下，B-E气体的U和S较之M-B气体都显得小些，且随的 λ 增大而愈甚。
- 不过，在寻常条件下，一般气体的 λ 值大多很小。故实际产生的量子效应并不明显，甚至可忽略。即使在沸点温度，一般气体的 λ 值也不算大，可由理想气体的公式 $e^\alpha = \bar{N}/q_t$ 来估算

$$e^\alpha = \bar{N}/q_t = \bar{N} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} / V = p^0 \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{-5/2}$$

	沸 点 $T_b^\circ\text{K}$	e^α
A	87.4	2×10^{-6}
Ne	27.2	10^{-4}
H ₂	20.3	7×10^{-8}
He ⁴	4.2	0.13
He ³	3.2	0.4

State Key Laboratory for Physical Chemistry

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验



5.3.2 爱因斯坦凝聚

同温下B-E气体的状态性质平均都比M-B气体的小，这种量子效应来源于玻色子倾向于凝聚到较低的能级当中，这种凝聚倾向在极低温下将导致**爱因斯坦凝聚**现象的发生。

从B-E气体的分布函数出发进行分析：

$$\bar{n}_j = 1 / (e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} - 1)$$

因 $n_j \geq 0$ ，且 n_j 不可能达到无穷，必然有

$$e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} > 1$$

$$\because 0 \leq \varepsilon_j < \infty \Rightarrow 1 \leq e^{-\beta \varepsilon_j} = e^{\varepsilon_j / kT} < \infty$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = 1 \rightarrow \infty \quad \text{or} \quad \lambda = e^{\alpha} = 1 \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha = \mu' / kT = 0 \rightarrow -\infty$$

即B-E气体粒子的化学位必为负值！

又由式(5.33)可得：

$$\bar{N} = q_t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} \quad (5.33)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{q_t}{\bar{N}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(n-1)\alpha}}{n^{3/2}} = \frac{q_t}{\bar{N}} \left(1 + \frac{\lambda}{2^{3/2}} + \frac{\lambda^2}{3^{3/2}} + \dots \right) \quad (5.44)$$



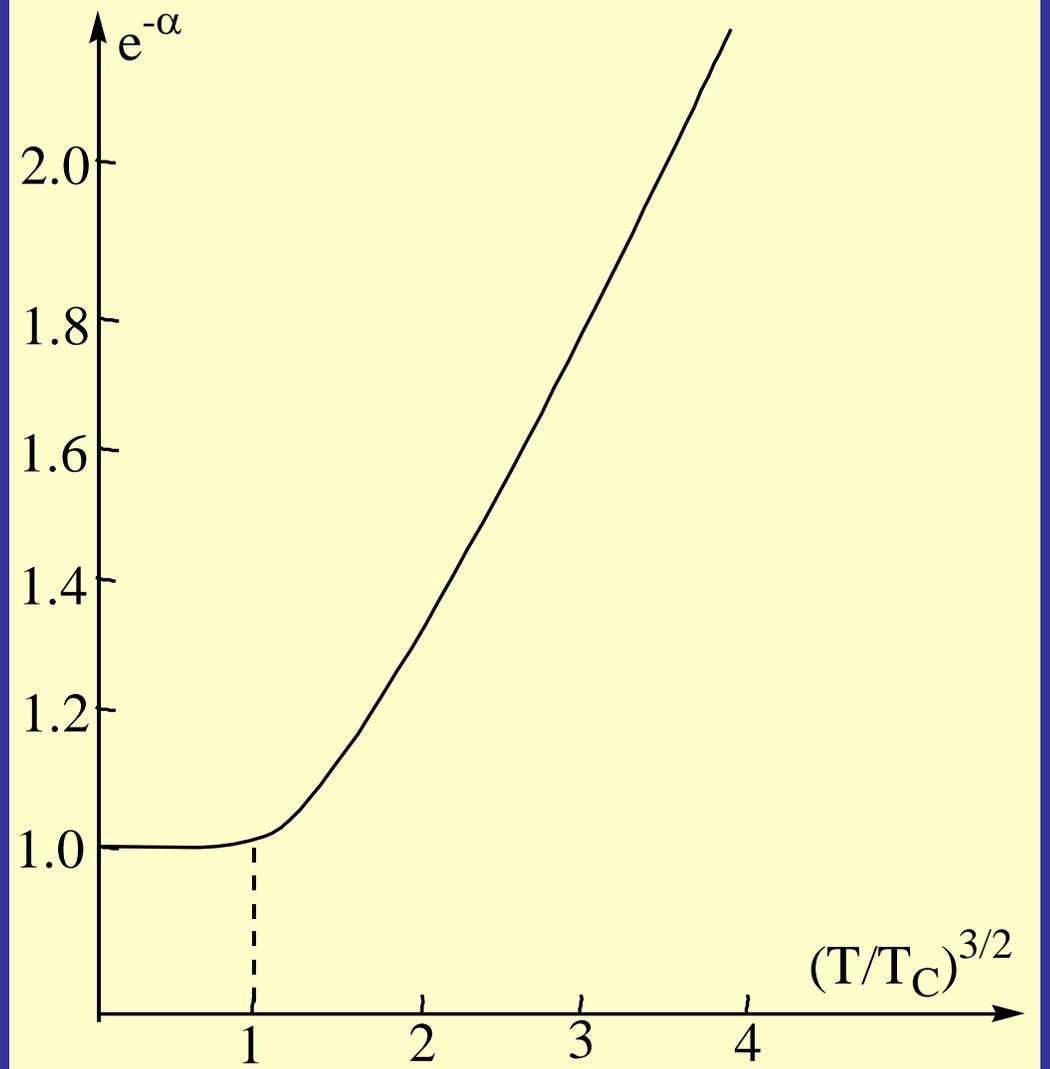
T越高, q_t 越大

$$e^{-\alpha} = \frac{q_t}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(n-1)\alpha}}{n^{3/2}} = \frac{q_t}{N} \left(1 + \frac{\lambda}{2^{3/2}} + \frac{\lambda^2}{3^{3/2}} + \dots \right)$$

→ B-E气体化学位 $\mu(T)$ 必取负值, 且温度越高, 化学位越负, $e^{-\alpha}$ 趋近于 ∞ 。

◆ 画出 $e^{-\alpha}$ 与温度 T/T_c 变化关系图。

- 当 $e^{-\alpha}$ 在低温阶段逼近1时, 曲线开始明显转折。与转折点相对应的温度就是**爱因斯坦凝聚温度 T_c** 。此时, 体系量子效应不容忽视。
- 进一步可证, 对一给定B—E气体, T_c 决定于气体的数密度以及粒子的质量。



B-E气体 $e^{-\alpha}$ 随 (T/T_c) 变化趋势。 T_c 是特性温度, 常称**爱因斯坦凝聚温度**。



当 $e^{-\alpha} \rightarrow 1$ (或 $e^{\alpha} \rightarrow 1$) 时, 有

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

取 $T=T_c$, 代入 (5.33) 即有

$$\bar{N} = q_t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} = V \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.45)$$

$$\Rightarrow T_c = \left(\frac{h^2}{2\pi mk} \right) \left(\frac{\bar{N}}{2.612V} \right)^{2/3} \quad (5.46)$$

显然, m 越小, $\rho(=\bar{N}/V)$ 越大, 则 T_c 越高, 气体就越容易在较高的温度下显示出它的量子效应。



在极低温度下，零能级发生的情况更引人注目。

依B—E分布律，分布在最低平动能级($\varepsilon_0=0, \omega_0=1$)上的粒子数为

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_0} - 1} = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1}; \quad \text{or} \quad \frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = \frac{1}{\bar{N}(e^{-\alpha} - 1)} \quad (5.47/48)$$

\bar{N} 为大数，

- 若 $e^{-\alpha} \gg 1$ （即高温状态），则 \bar{n}_0/\bar{N} 微不足道，体系中几乎所有粒子都分布在零能级以上的量子态。
- 若 $e^{-\alpha}$ “绝对”地等于1(刚达到 T_C)，则立有 $\bar{n}_0/\bar{N} \rightarrow \infty$ ，暗示体系已发生相变，伴随出现的是该相粒子全部落在零能级上去了，这种现象即为**爱因斯坦凝聚**，它发生在 $T < T_C$ 的温度区间。



在 $T < T_c$ 的温度区间，可将系统看成气、凝聚相组成。凝聚相中全部粒子均落在零能级 ($\varepsilon_0 = 0$)，气相中粒子依式5.3分布在 $\varepsilon > \varepsilon_0$ 的各个能级上：

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} - 1} \quad (5.3)$$

则气相粒子数仍满足：

$$\bar{n}_G = q_t(T) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.49)$$

体系总粒子数可从凝聚现象要发生时的温度 (T_c) 确定：

$$\bar{N} = q_t(T_c) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (5.50)$$

$$\Rightarrow \bar{n}_G / \bar{N} = q_t(T) / q_t(T_c) = (T / T_c)^{3/2} \quad (5.51)$$

体系凝聚相粒子数的百分比为：

$$\bar{n}_0 / \bar{N} = 1 - \bar{n}_G / \bar{N} = 1 - (T / T_c)^{3/2} \quad (5.52)$$

$$\Rightarrow \bar{n}_0 = \bar{N} [1 - (T / T_c)^{3/2}] \quad (5.53)$$

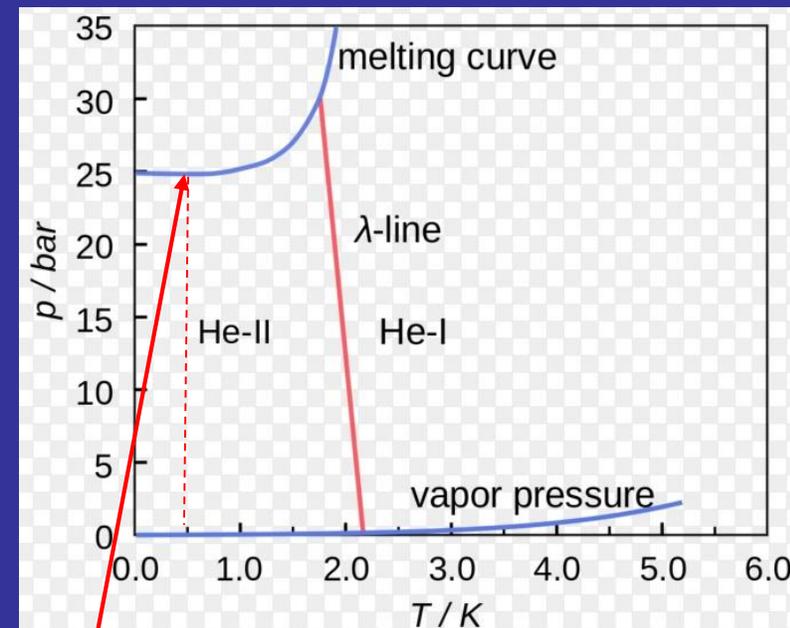
在 $T = T_c$ 时， $\bar{n}_0 = 0$ ， 表明零能级无粒子

而 $T = 0 K$ 时， $\bar{n}_0 = \bar{N}$ ， 粒子全部集居于零能级(凝聚相)！



5.3.3 液氦(He⁴)

- He⁴的低沸点（4.2K）说明其分子间作用力极弱，低温下，液氦所表现出的特殊性质当归咎于(玻色子的)量子效应。
- 液氦的 T_C 值依式5.46估算为3.13K。
- 实验发现，液氦从沸点冷却到2.19K (λ 点，标准压力下)时，似乎发生了相变，He(I) \rightarrow He(II)。
- λ 点以上与常规液体相似。
- λ 点以下的特殊性质 – 超流性质(粘滞性几乎消失，比水小 10^{-9} 倍)、反常热导(比Cu、Ag高100倍)、熵和热容奇异点等。
- 由克拉贝龙公式，对两相平衡有 $\Delta S = \Delta V \left(\frac{dP}{dT} \right)$



$dP/dT \rightarrow 0$
等温凝固熵变 $\rightarrow 0$
液氦He(II)体系熵 $\rightarrow 0$

液氦He(II)的特殊物理性质均与爱因斯坦凝聚相关，该项所处状态即为零能级状态。



5.4 F-D 气体的一般特性

典型的F-D体系当以金属中的自由电子气为例。

金属和半导体的费米能级是极为重要的特性参数，决定了这些物质的许多重要物理性质，如金属逸出功、能带弯曲等等。

5.4.1 Q_{F-D} 计算

假定费米子的平动能变化是连续的，则有

$$Q_{F-D} = \sum_{(i)} \omega_i \ln(1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}) = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon}) d\varepsilon \quad (5.49)$$

$$\because \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \dots = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} \quad \therefore \ln(1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n} e^{n\beta \varepsilon}$$

借助经典统计，三维平动子

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



得

$$Q_{F-D} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h}\right)^{3/2} \int_0^\infty \left(\varepsilon^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n} e^{n\beta\varepsilon} \right) d\varepsilon = q_t \bullet \varphi(\alpha) \quad (5.50)$$

其中

$$\varphi(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}} \quad q_t = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (5.51)$$

可导出

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = q_t \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} = q_t \bullet \varphi'(\alpha) \quad (5.52)$$

$$\varphi'(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} \quad (5.53)$$

所以Q势亦可表示为 $Q_{F-D} = \bar{N} \varphi(\alpha) / \varphi'(\alpha)$ (5.54)

同样令 $\lambda = e^\alpha$, 可导出

$$\frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}}}{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}}} = 1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots \quad (5.55)$$



可进一步推得F—D气体的各主要状态性质：

$$\begin{aligned}\bar{U}_{F-D} &= \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \varphi(\alpha) \left(\frac{\partial q_t}{\partial \beta} \right)_V = \frac{3}{2} \bar{N} k T \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} \\ &= \frac{3}{2} \bar{N} k T (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots)\end{aligned}\tag{5.56}$$

$$\bar{S}_{F-D} = -k\beta\bar{U}_{F-D} - k\alpha\bar{N} + kQ_{F-D} = -k\alpha\bar{N} + \frac{5}{2} \bar{N} k (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots)$$

$$(\overline{PV})_{F-D} = kTQ_{F-D} = \bar{N} k T \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} = \bar{N} k T (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots)$$

粗略估计，在一般情况下，F-D体系的U、S和PV都比M-B气体的大，这当然和费米子的量子态占据原则密切相关。



5.4.2 0K下自由电子气

自由电子气是个模拟体系，其结论适合**金属自由电子模型**。自由电子气模型用于描述金属中存在的摆脱了原子束缚的离域电子，可用于阐明金属的导电、导热等性质。

现探讨**0K**下，自由电子气的一些特性。F-D分布律可改写为

$$\bar{f}_j = \frac{\bar{n}_j}{\omega_j} = \frac{1}{e^{-\alpha} \bullet e^{-\beta\varepsilon_j} + 1}$$

(态密度分布函数) (5.57)

f_j 既可代表能级 ε_j 上各简并态的平均分布数，又可解释为该能级每个简并态出现粒子的**几率**。因F-D体系不允许存在量子数完全相同的两个或以上的粒子，即 $0 \leq f_j \leq 1$ 。

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = 0 \rightarrow \infty \quad \text{or} \quad e^{\alpha} = \infty \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \alpha = \mu' / kT = \infty \rightarrow -\infty$$

F-D体系中组分粒子化学位可为负，亦可为正值。



三种分布律的 $e^{-\alpha}$ 、 e^{α} 和 μ' 的变化区间比较

气体	态密度分布函数	$e^{-\alpha}$	e^{α}	μ'
B-E	$0 \leq \bar{f}_j = \frac{1}{e^{-\alpha} \bullet e^{-\beta\varepsilon_j} - 1} \leq \infty$	$1 \rightarrow \infty$	$1 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow -\infty$
F-D	$0 \leq \bar{f}_j = \frac{1}{e^{-\alpha} \bullet e^{-\beta\varepsilon_j} + 1} \leq 1$	$0 \rightarrow \infty$	$\infty \rightarrow 0$	$\infty \rightarrow -\infty$
M-B	$0 \leq \bar{f}_j = e^{\alpha} \bullet e^{\beta\varepsilon_j} \leq \infty$	$0 \rightarrow \infty$	$\infty \rightarrow 0$	$\infty \rightarrow -\infty$



在绝对零度下，费米子的化学位必为正值。

设 μ_0 为0K时化学位，即有

$$\bar{f}_j = \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta\varepsilon_j} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu_0)/kT} + 1} \quad (5.58)$$

显然， μ_0 不可为负。否则，将因上式中 $e^{(\varepsilon_j - \mu_0)/kT} \rightarrow \infty$ ($T = 0K$) 而使所有能级的 $\bar{f}_j \rightarrow 0$ ，即所有粒子都失踪了(肯定不合理)。

因而 $T \rightarrow 0K$ 下当有 $\bar{f}_j = 0 (\varepsilon_j > \mu_0)$ & $\bar{f}_j = 1 (\varepsilon_j < \mu_0)$

即所有粒子全都集聚到的 $\varepsilon_j < \mu_0$ 能级，而对那些能级超出 μ_0 的量子态统统为空。由于与 μ_0 对应的能级 ε_f 是0K下F-D体系中被粒子占据的最高能级，习惯上称之为**费米能级**。

另外，当 $T > 0K$ 时，对于能级 $\varepsilon_j = \mu(T)$ ，必有： $\bar{f}_j = 1/2$



在0K附近，自由电子气的热力学性质亦有其特殊表现。

其 Q 势函数求解如下：

$$\begin{aligned} Q_{F-D} &= \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu_0} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon + \int_{\mu_0}^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \end{aligned} \quad (5.59)$$

i) 对 $\varepsilon \leq \mu_0$ 的区间，因 $T \rightarrow 0K$ ， $\exp[(\mu_0 - \varepsilon)/kT] \rightarrow \infty$ ，故

$$\ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) \cong \ln(e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) = (\mu_0 - \varepsilon) / kT \quad (5.60)$$

ii) 对 $\varepsilon > \mu_0$ 的区间，因 $T \rightarrow 0K$ ， $\exp[(\mu_0 - \varepsilon)/kT] \rightarrow 0$ ，故其对应积分值为0。

而

$$\omega(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$



故在0K场合下，自由电子气的Q势函数如下：

$$\begin{aligned} Q_{F-D} &= \int_0^{\mu_0} 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \frac{\mu_0 - \varepsilon}{kT} d\varepsilon \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{4}{15} \mu_0^{5/2}\right) / kT \end{aligned} \quad (5.61)$$

式中 V 为金属的表观体积，而 m_e 为电子质量。

进而可导出0K下自由电子气的主要热力学性质：

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \alpha}\right)_{T,V} = kT \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \mu_0}\right)_{T,V} = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{3} \mu_0^{3/2}\right) \quad (5.62)$$

$$\text{or } \mu_0 = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V}\right)^{2/3} \quad (5.63)$$

(费米能级与电子数密度之前的关系式)

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室



$$\bar{U}_0 = \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = kT^2 \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial T} \right)_{\alpha, V} = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{5} \mu_0^{5/2} \right) \quad (5.64)$$

亦可表示为：

$$\bar{U}_0 = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 = \frac{3h^2 \bar{N}}{40m_e} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (5.65)$$

在0K下，自由电子气的能级分布仅呈现一种微观态，故对应的熵为零。验证如下：

$$\begin{aligned} \bar{S}_0 &= -k\beta \bar{U}_{F-D} - k\alpha \bar{N} + kQ_{F-D} \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu_0^{5/2}}{T} \right) \left(\frac{2}{5} - \frac{2}{3} + \frac{4}{15} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5.66)$$

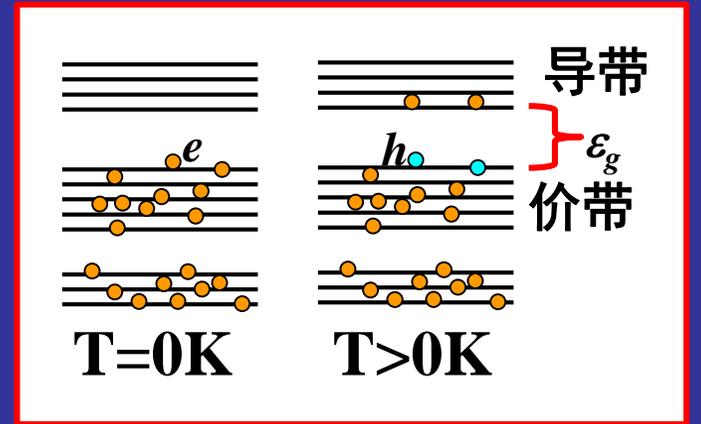
同理，在0K下自由电子气产生强大压力，即

$$(\bar{P}\bar{V})_{F-D} = kTQ_{F-D} = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{4}{15} \mu_0^{5/2} = \frac{2}{3} \bar{U}_0 \quad (5.67)$$



5.4.3 半导体载流子的态密度分布

- 能带理论更能本质地解释金属与其他固体导电机理的差异。
- 载流子分布的能带结构是半导体理论的主要依据。



- 对于本征半导体, 0K下, 价带满占, 导带无电子占据; 0K以上, 少量电子因热运动从价带顶激发到导带底, 同时在价带顶产生相应数量空穴。

禁带宽度(带隙): $\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ ($\epsilon_c \sim$ 导带底; $\epsilon_v \sim$ 价带顶)

- 一定温度下, 从价带激发的电子数(或激发几率)与带隙宽度相关, 带隙越大, 激发越难, 导电性越低; ϵ_g 过大, 不发生电子热激发, 即为绝缘体。
- 掺杂可导致某种载流子数量多: n-/p-型半导体。



半导体中，载流子(电子或空穴)均遵循F-D分布律。

- 可想象载流子的能量变化近似连续，则导带中电子的态密度分布函数为

$$\bar{f}_j = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + 1} \xrightarrow{\mu = \varepsilon_F} \bar{f}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \varepsilon_F)/kT} + 1} \quad \begin{array}{l} \varepsilon_F \text{ 为} \\ \text{费米能级} \end{array} \quad (5.68)$$

- 对价带中空穴，可以 $1 - f(\varepsilon)$ 来表示该态的空穴出现几率：

$$1 - \bar{f}(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_F - \varepsilon)/kT} + 1} \quad (5.69)$$

- 因一般 $|\varepsilon - \varepsilon_F| \gg kT$ ，故上两式可近似简化为

$$\bar{f}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1} \rightarrow e^{(\varepsilon_F - \varepsilon)/kT} \quad \text{电子态密度} \quad (5.70)$$

$$1 - \bar{f}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_F - \varepsilon)/kT} + 1} \rightarrow e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} \quad \text{空穴态密度} \quad (5.71)$$



1) **本征激发**: 给定温度下单位体积半导体的导带电子数可表示为:

$$\bar{n}_e = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} \omega(\varepsilon) \bar{f}(\varepsilon) d\varepsilon \cong \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} \omega(\varepsilon) e^{(\varepsilon_F - \varepsilon)/kT} d\varepsilon \quad (5.72)$$

↑ **导带顶**

$$\therefore \omega(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} d\varepsilon \quad (5.73)$$

↑ **导带底** ↑ **电子有效质量**

$$\therefore \bar{n}_e = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\varepsilon_F - \varepsilon_c)/kT} \quad (5.74)$$

类似地, 可推出单位体积空穴数为:

$$\bar{n}_h = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\varepsilon_v - \varepsilon_F)/kT} \quad (5.75)$$

m_h^* 为空穴有效质量



对本征半导体必有：

$$\bar{n}_h = \bar{n}_e$$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (5.76)$$

i) 若空穴与电子的有效质量相当，则有：

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) \quad (5.77)$$

即费米能级恰处于禁带的中央。

ii) 通常是空穴有效质量大于电子有效质量，故

$$\varepsilon_F > \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) \quad (5.78)$$

iii) 更严格而论，费米能级的位置还与温度相关。

2) n-/p-型半导体：须考虑杂质的浓度影响

