

热力学与统计物理

王延颢

2020 年 11 月 29 日

十三、玻色子的统计性质

13.1. 光子气体

空腔内的辐射场可以看作光子气体，具有波矢 $\mathbf{k}$ 和圆频率 ω 的单色平面波与具有动量 $\mathbf{p}$ 和能量 ε 的光子对应，二者之间遵从德布罗意关系：

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= \hbar \mathbf{k} \\ \varepsilon &= \hbar \omega\end{aligned}\quad (13.1)$$

又由 $\omega = ck$ ，得到光子的能量动量关系：

$$\varepsilon = cp \quad (13.2)$$

由于腔壁不断发射和吸收光子，光子数不守恒，因此化学势 $\mu = 0$ ，从而光子服从的玻色—爱因斯坦统计成为

$$a_\lambda = \frac{g_\lambda}{\exp(\beta \varepsilon_\lambda) - 1} \quad (13.3)$$

由于光子的自旋为 1，在动量方向的投影可以取 $\pm \hbar$ 两个可能值，所以在体积为 V 的空腔内，在 p 到 $p + dp$ 范围内的量子态数为

$$g_p dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (13.4)$$

上式可以取球坐标并对角度积分后得到。代入式(13.1)和式(13.2)，在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内的量子态数为

$$g_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (13.5)$$

上式代入式(13.3)，得到该范围内的平均光子数为

$$\langle a_\omega \rangle d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (13.6)$$

对应的辐射场内能服从普朗克公式：

$$U(\omega, T) d\omega = \hbar \omega \langle a_\omega \rangle d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (13.7)$$

这是普朗克第一次引入量子化概念，是建立量子物理学的起点。

在 $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$ 的低频范围，有

$$\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad (13.8)$$

从而式(13.7)近似为

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T d\omega \quad (13.9)$$

正是瑞利—金斯公式。

在 $\frac{\hbar \omega}{k_B T} \gg 1$ 的高频范围，可以忽略式(13.7)分母中的-1，从而得到

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) d\omega \quad (13.10)$$

与维恩公式符合。可以看出，在高频区域 $U(\omega, T)$ 随 ω 的增加迅速减小，说明温度为 T 的窑壁发射 $\hbar \omega \gg k_B T$ 的高频光子的几率极小。

将式(13.7)积分，并令 $x \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ ，可得平衡辐射的总内能

$$U = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{\pi^2 V}{15 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 \quad (13.11)$$

与黑体辐射的热力学结果相同。

根据普朗克公式(13.7)，有使辐射场的内能密度达到极大值的圆频率 $\omega_{\max}$ 由下式决定：

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{\exp(x) - 1} \right) = 0 \quad (13.12)$$

解得

$$x_{\max} = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B T} \approx 2.822 \quad (13.13)$$

由上式可知 $\omega_{\max}$ 与温度 T 成正比，该结论称为**维恩位移定律**。

以下求光子气体的热力学函数。光子气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln(1 - \exp(-\beta \epsilon_{\lambda})) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) d\omega \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx \end{aligned} \quad (13.14)$$

应用分部积分，可得

$$\int_0^\infty x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx = \frac{x^3}{3} \ln(1 - \exp(-x)) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (13.15)$$

上式右边第一项为零，因此

$$\ln \Xi = \frac{V}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \quad (13.16)$$

根据巨配分函数可以求得内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 V}{15 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 \quad (13.17)$$

与式(13.11)结果一致。压强为

$$P = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{\pi^2 k_B^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 \quad (13.18)$$

比较以上两式，可以得到关系

$$P = \frac{U}{3V} \quad (13.19)$$

光子气体的熵为

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = k_B (\ln \Xi + \beta U) = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^3 V^2 \quad (13.20)$$

随 $T \rightarrow 0$ 趋于零，符合热三定律。

13.2. 固体的热容

13.2.1. 经典统计理论

1876 年玻尔兹曼导出了经典固体热容的表达式，从理论上解释了此前五十多年已经发现的高温下成立的杜隆—珀蒂（Dulong-Petit）定律。

考虑理想固体模型，每个原子在各自的平衡位置附近作微小的简谐振动，且每个原子的振动彼此独立。若共有 N 个原子，则系统共有 $3N$ 个自由度减去整个固体作为刚体所具有的 3 个平动和 3 个转动自由度，总振动自由度为 $3N - 6$ 。当 $N \gg 1$ 时，近似为 $3N$ 个自由度，因此固体的微观总能量为

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i + E_0(V) \quad (13.21)$$

其中

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \quad (13.22)$$

是第 i 个振动自由度的能量， $E_0(V)$ 是固体原子的结合能，即原子都处于平衡位置时系统的总能量，是体积的函数。根据能量均分定理，有

$$\langle E \rangle = 3Nk_B T + E_0(V) \quad (13.23)$$

因此固体热容

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \quad (13.24)$$

13.2.2. 爱因斯坦的量子理论

爱因斯坦假设所有的振子以单一频率 ω 振动，振子的能量取量子化值：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (13.25)$$

把每一个振动自由度当作一个子系，则该模型是典型的近独立定域子系。由麦克斯韦—玻尔兹曼分布，子系的配分函数为

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_n) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right) = \frac{\exp \left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \quad (13.26)$$

子系的平均能量为

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (13.27)$$

固体的总能量为

$$E = 3N \langle \varepsilon \rangle = 3N \frac{\hbar \omega}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} + E_0 \quad (13.28)$$

其中 $E_0 = \frac{3N}{2} \hbar \omega$ 是固体的结合能，是体积的函数，于是

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^2} \quad (13.29)$$

令 $x \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ ，则上式可以改写成爱因斯坦的固体热容形式：

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (13.30)$$

当温度足够高时， $x \ll 1$ ，上式成为 $C_V = 3Nk_B$ ，回归经典统计的结果；当温度足够低时， $x \gg 1$ ，上式成为

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \quad (13.31)$$

表明 C_V 随温度下降而减小，并预言 $\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0$ 。

以上结果与实验定性一致，但是趋于零的下降速率太快，误差来源于“所有振子有相同的单一频率”这一假设。

13.2.3. 德拜理论

德拜于 1912 年建立了正确的低温区固体比热的理论，把固体看成连续的弹性介质，可以传播弹性波。把任意的弹性波分解成 $3N$ 个简谐振动的叠加。固体的弹性波既有纵波也有横波，纵波只有沿传播方向的一种振动方式，而横波有两个垂直于传播方向的振动。参考空腔辐射频谱的推导方法，可知在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内简正振动数为

$$g_{\omega} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (13.32)$$

其中 c_l 和 c_t 分别是纵波和横波的传播速度。记 $B \equiv \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$ ，则频谱

$$g_{\omega} d\omega = B \omega^2 d\omega \quad (13.33)$$

由于固体只有 $3N$ 个简正振动，令 ω_D 为最大圆频率（**德拜频率**），则

$$\int_0^{\omega_D} B \omega^2 d\omega = 3N \quad (13.34)$$

积分后得

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B} \quad (13.35)$$

上式给出了德拜频率与原子数密度 $\frac{N}{V}$ 和弹性波速度之间的关系，称为**德拜频谱**。

把单一频率内能公式(13.27)扩展到德拜频谱，得到

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g_{\omega} \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (13.36)$$

引进符号 $x \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ 和 $y \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$ ，其中 $\theta_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ 称为**德拜特征温度**，再引进函数

$$A(y) \equiv \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (13.37)$$

则内能表示为

$$U = U_0 + 3Nk_B T A(y) \quad (13.38)$$

在高温下 $y \ll 1$ ， $\exp(x) - 1 \approx x$ ，因而

$$A(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \approx \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 dx = 1 \quad (13.39)$$

因此高温下内能和热容近似为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + 3Nk_B T \\ C_V &= 3Nk_B \end{aligned} \quad (13.40)$$

符合经典统计理论。

在低温下 $y \gg 1$ ，积分上限趋近于无穷，从而有

$$A(y) \approx \frac{3}{y^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{3}{y^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5y^3} \quad (13.41)$$

因此低温下固体的内能和热容近似为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3} \\ C_V &= 3Nk_B \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (13.42)$$

以上结果和非金属固体的实验结果符合得很好，金属在 3 K 以上也符合得很好，3 K 以下需要考虑自由电子对热容的贡献。

如果把简正振动的激发量子看成一种“元激发”或者“准粒子”——声子，则可以把有相互作用的原子系统简化为“准粒子”组成的理想气体，可以用最概然分布的方法处理。系统的低激发态能量可以表示成元激发能量之和：

$$E = E_0 + \sum_p \varepsilon(p) n(p) \quad (13.43)$$

其中第一项是基态能量，第二项是激发态能量， p 是标志元激发的量子数（如动量）， $\varepsilon(p)$ 是元激发的能量， $n(p)$ 是元激发数。也就是说处在低激发态的系统可以等效看作某种元激发的理想气体，如果确定了其能量动量关系和玻色/费米统计特征，就可以用最概然分布讨论系统在低温下的热力学性质。

13.3. 理想玻色气体的玻色—爱因斯坦凝聚

玻色系统的粒子间存在统计吸引，因此玻色粒子倾向于具有相同的量子数，导致出现玻色—爱因斯坦凝聚现象。

理想玻色气体物态方程为

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \end{cases} \quad (13.44)$$

$p=0$ 态的平均粒子数为

$$\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z} \quad (13.45)$$

因为必须有 $\langle n_0 \rangle \geq 0$ ，所以 z 的取值区间为

$$0 \leq z \leq 1 \quad (13.46)$$

并且对所有 z 都有

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \dots \quad (13.47)$$

其中 $\zeta(x)$ 是黎曼 Zeta 函数。

13.3.1. 产生凝聚的条件

式(13.45)代入(13.44)中的第二式得

$$\lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{\lambda^3}{v} - g_{3/2}(z) \quad (13.48)$$

使得 $\langle n_0 \rangle > 0$ 的条件是

$$\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1) \geq g_{3/2}(z) \quad (13.49)$$

即满足条件(13.49)的系统会有不可忽略的粒子数占据动量为零的单量子态, 产生玻色—爱因斯坦凝聚。相空间由分割面方程

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) \quad (13.50)$$

划分成凝聚区和非凝聚区两部分。对于给定的 v 值, 可以确定转变热波长

$$\lambda_c^3 = v g_{3/2}(1) \quad (13.51)$$

对应于转变温度

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m (v g_{3/2}(1))^{2/3}} \quad (13.52)$$

同样, 给定温度可以求得转变比容

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)} \quad (13.53)$$

因此, 产生玻色—爱因斯坦凝聚的条件是

(a) v 一定时

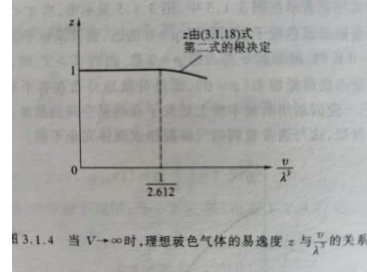
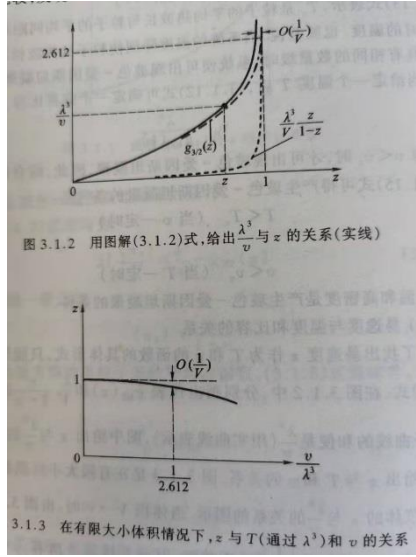
$$T < T_c \quad (13.54)$$

或者 (b) T 一定时

$$v < v_c \quad (13.55)$$

即低温和高密度是产生玻色—爱因斯坦凝聚的条件。

13.3.2. 易逸度与温度和比容的关系



用图解法可以画出 z 随 $\frac{v}{\lambda^3}$ 在有限 V 和 $V \rightarrow \infty$ 下的单调不增的函数关系。特别地, 当 $V \rightarrow \infty$ 时,

$$z = \begin{cases} 1 & \text{当 } \frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1) \\ g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} \text{ 的根} & \text{当 } \frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (13.56)$$

13.3.3. 填布数与温度和比容的关系

由式(13.56)可知, 当 $\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1)$ 时, $\langle n_0 \rangle = 0$; 当 $\frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1)$ 时, $z = 1$, 式(13.48)成为

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V} \quad (13.57)$$

利用式(13.51)可得

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (13.58)$$

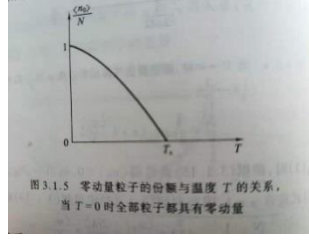
再利用式(13.53)又可得

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (13.59)$$

以上结果可以统一写为

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \begin{cases} 0 & \frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} & \frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (13.60)$$

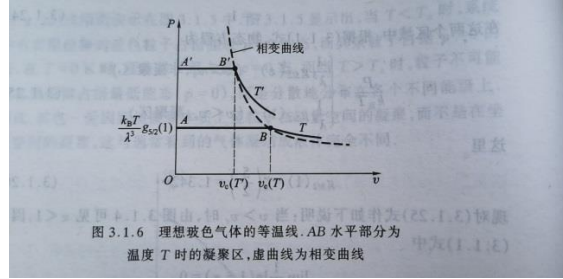
其随温度的关系曲线显示类似于气液相变的一级相变行为。但是与气液相变的本质不同在于玻色-爱因斯坦凝聚的物理根源在于玻色粒子间的“统计吸引”引起的粒子在动量空间的凝聚，并非粒子间相互作用导致的坐标空间的凝聚。



13.3.4. 物态方程的相变特性

当 $V \rightarrow \infty$ 时，(13.44)的第一式第二项为零，因此有

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & v > v_c, \text{ 非凝聚区} \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & v < v_c, \text{ 凝聚区} \end{cases} \quad (13.61)$$



因此可以画出 $P-v$ 图（等温图），在凝聚区压强与体积无关，是一条等值线，而在非凝聚区的相变曲线上的压强为

$$P = \frac{k_B T_c}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{k_B T_c}{v g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) \quad (13.62)$$

代入式(13.52)，得

$$P = \frac{g_{5/2}(1)}{v g_{3/2}(1)} \frac{2\pi \hbar^2}{m [v g_{3/2}(1)]^{2/3}} \quad (13.63)$$

整理后得玻色-爱因斯坦凝聚的相变曲线方程为

$$P v^{5/3} = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{(g_{3/2}(1))^{5/3}} \quad (13.64)$$

在 $v \leq v_c$ 的凝聚区的水平线代表 $\langle n_0 \rangle > 0$ 的状态，随 v 增加 $\langle n_0 \rangle$ 上的粒子数单调减少。

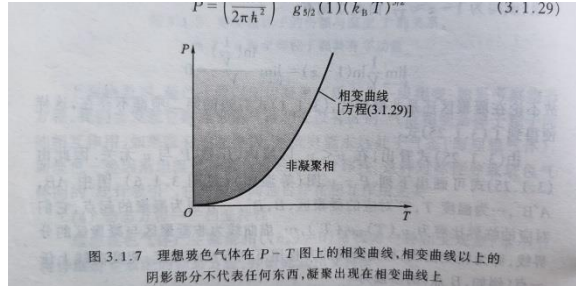


图 3.1.7 理想玻色气体在 $P-T$ 图上的相变曲线，相变曲线以上的阴影部分不代表任何东西，凝聚出现在相变曲线上

同样，对于 $P-T$ 图，相变曲线上任一点的压强为

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad (13.65)$$

由于在非凝聚区，有

$$\frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} = \frac{v_c}{v} = \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \quad (13.66)$$

把式(13.53)、(13.52)和(13.66)代入式(13.65)，得

$$P = \frac{k_B T}{v_c g_{3/2}(1)} g_{5/2}(1) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} g_{5/2}(1) (k_B T_c)^{5/2} \quad (13.67)$$

凝聚区的压强(13.65)对温度进行微分，得到

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T v_c} \left(\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right) \quad (13.68)$$

与气液相变的克拉珀龙方程形式相同，对应的潜热为

$$Q_L = \frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} > 0 \quad (13.69)$$

因此玻色-爱因斯坦凝聚具有一级相变的特征， $\langle n_0 \rangle$ 对应于液相， $\langle n_{p \neq 0} \rangle$ 对应于气相， $P-v$ 图上水平线段对应于气液共存区，绝对零度对应于完全的液相，非凝聚相对应于完全的气相。

13.3.5. 热力学量

理想玻色气体的内能为

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} P v = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & v > v_c \text{ 或 } T > T_c \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & v < v_c \text{ 或 } T < T_c \end{cases} \quad (13.70)$$

定容比热为

$$\frac{C_v}{N K_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & v > v_c \text{ 或 } T > T_c \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & v < v_c \text{ 或 } T < T_c \end{cases} \quad (13.71)$$

熵等于

$$\frac{S}{NK_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & v > v_c \text{ 或 } T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & v < v_c \text{ 或 } T < T_c \end{cases} \quad (13.72)$$

把式(13.53)代入式(13.72)，得到在相变点处

$$\frac{S_c}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \quad (13.73)$$

而在绝对零度的熵为零，所以此一级相变在相变温度点对应的熵的变化 $\Delta S = S_c$ ，因此潜热

$$Q_L = T \Delta S \quad (13.74)$$

13.4. 非理想玻色气体的玻色—爱因斯坦凝聚

13.4.1. 系统本征能量

理想玻色气体的粒子之间计入二体碰撞，则系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (13.75)$$

其中 $a > 0$ 是散射长度。以下用微扰法求解该系统。

设无微扰哈密顿量 $\hat{H}_0 = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ 对应的波函数为 $\Phi_n = \{\dots, n_p, \dots\}$ ，其中 n_p 是动量为 p 的单态的填布数。由量子微扰论可知，一级近似下系统的能量为

$$E_n = (\Phi_n, \hat{H} \Phi_n) = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right) \quad (13.76)$$

计算表明，在 $\frac{a}{v^{1/3}} \ll 1$ 和 $ka \ll 1$ （ k 是一对粒子的相对波矢）的条件下，上式结果为

$$E_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} \sum_p n_p^2 \right) \quad (13.77)$$

系统的基态为所有粒子凝聚在 $p=0$ 的单态，此时每个粒子的能量

$$\frac{E_0}{N} = \frac{4\pi a \hbar^2}{mVN} \left(n_0^2 - \frac{1}{2} n_0^2 \right) = \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 2\pi a \rho \quad (13.78)$$

其中 $\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{m}{v}$ 是质量密度。当系统中有粒子激发到动量增量非常小的低激发态时，每个粒子的平均能量近似为

$$\frac{E_n}{N} \approx \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 4\pi a \rho \left[1 - \frac{1}{2} \sum_p \left(\frac{n_p}{N} \right)^2 \right] \quad (13.79)$$

上式当所有激发粒子具有同样的动量值时最小，所以粒子间的空间排斥作用（ $a > 0$ ）导致了动量空间的吸引。

13.4.2. 物态方程

当只有极少数粒子处于激发态时，式(13.77)近似写为

$$E_n \approx \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} n_0^2 \right) \quad (13.80)$$

在满足下列条件

$$\frac{a}{\lambda} \ll 1, \quad \frac{a\lambda^2}{v} \ll 1 \quad (13.81)$$

的区域内，令 n 代表所有粒子的集合 $\{n_p\}$ ，对应的动能 $\varepsilon_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p$ ，并引入参量 $\xi \equiv \frac{n_0}{N}$ ，

则式(13.80)改写为

$$E_n \approx \varepsilon_n + \frac{N}{\beta} \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \quad (13.82)$$

相应的配分函数

$$\begin{aligned} Z_N &\equiv \text{tr} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n) \exp \left(-N \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \right) \\ &= Z_N^0 \left\langle \exp \left(-N \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \right) \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (13.83)$$

其中 Z_N^0 是理想玻色气体的配分函数，而

$$\left\langle \exp \left(-N \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \right) \right\rangle_0 = \frac{\sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n) \exp \left(-N \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \right)}{\sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n)} \quad (13.84)$$

尖括号中的值是相对于理想玻色气体的系综平均。由此求得每个粒子的自由能为

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= \frac{F^0}{N} - \frac{k_B T}{N} \ln \left\langle \exp \left(-N \left(\frac{a\lambda^2}{v} \right) (2 - \xi^2) \right) \right\rangle_0 \\ &\approx \frac{F^0}{N} + k_B T \frac{a\lambda^2}{v} \langle 2 - \xi^2 \rangle_0 \\ &= \frac{F^0}{N} + \frac{4\pi a \hbar^2}{mv} \left(1 - \frac{1}{2} \langle \xi^2 \rangle_0 \right) \end{aligned} \quad (13.85)$$

因此可以得到压强为

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, N} = P^0 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v^2} \left(1 - \frac{1}{2} \langle \xi^2 \rangle_0 \right) + \frac{1}{2v} \frac{\partial \langle \xi^2 \rangle_0}{\partial v} \right) \quad (13.86)$$

对理想气体，有

$$\langle n_0^2 \rangle_0 - \langle n_0 \rangle_0^2 = \langle n_0 \rangle_0 \quad (13.87)$$

则

$$\begin{aligned} \langle \xi^2 \rangle_0 &= \left\langle \left(\frac{n_0}{N} \right)^2 \right\rangle_0 = \frac{1}{N^2} \langle n_0^2 \rangle_0 = \frac{1}{N^2} (\langle n_0 \rangle_0^2 + \langle n_0 \rangle_0) \\ &\approx \frac{1}{N^2} \langle n_0 \rangle_0^2 = \langle \xi \rangle_0^2 \end{aligned} \quad (13.88)$$

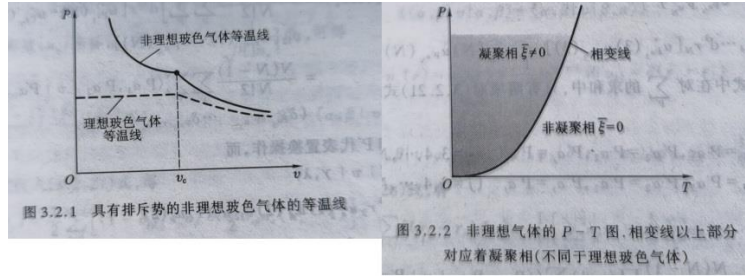
式(13.86)近似为

$$P = P^0 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v^2} \left(1 - \frac{1}{2} \langle \xi \rangle_0^2 \right) + \frac{1}{v} \langle \xi \rangle_0 \frac{\partial \langle \xi \rangle_0}{\partial v} \right) \quad (13.89)$$

代入式(13.60)，得到非理想玻色气体的近似物态方程为

$$P = \begin{cases} P^0 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m v^2} & v > v_c, T > T_c \\ P^0 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v^2} + \frac{1}{v_c^2} \right) & v < v_c, T < T_c \end{cases} \quad (13.90)$$

对应的 $P-v$ 图和 $P-T$ 图，不再具备一级相变的特征。



13.5. 简谐势阱中理想玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚

玻色-爱因斯坦凝聚于 1995 年才由多普勒致冷和磁-光陷阱技术在极低温下的 ^{87}Rb , ^{23}Na , ^7Li 蒸汽中观察到。这些实验中用来限制粒子位置空间分布的势可以近似看作简谐势阱:

$$V_h(x, y, z) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) \quad (13.91)$$

单体能量本征值是

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_z \quad (13.92)$$

其中 $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$ ，多体能量是单体能量之和。该势场中无相互作用玻色粒子基态为

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i \varphi_0(\mathbf{r}_i) \quad (13.93)$$

其中

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{3/4} \exp\left(-\frac{m}{2\hbar} (\omega_x x^2 + \omega_y y^2 + \omega_z z^2) \right) \quad (13.94)$$

是单粒子基态，对应于 $n_x = n_y = n_z = 0$ ， $\omega_0 = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{1/3}$ 。概率密度 $N|\varphi_0(\mathbf{r})|^2$ 的空间分布的宽度用特征长度

$$a_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^{1/2} \quad (13.95)$$

来度量。典型实验中 a_0 在微米量级。对式(13.94)作傅里叶变换以得到凝聚原子的动量分布

$$\begin{aligned} \varphi_p &= \int \varphi_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) d\mathbf{r} \\ &= \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{3/4} \left(\frac{2\pi\hbar}{m\omega_x} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\hbar m\omega_x} \right) \left(\frac{2\pi\hbar}{m\omega_y} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2\hbar m\omega_y} \right) \left(\frac{2\pi\hbar}{m\omega_z} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\hbar m\omega_z} \right) \end{aligned} \quad (13.96)$$

当 $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$ 时，有

$$\varphi_p = 2\sqrt{2} \left(\frac{\pi\hbar}{m} \right)^{3/4} \omega^{-3/4} \exp\left(-\frac{p^2}{2\hbar m\omega} \right) \quad (13.97)$$

上式表明理想玻色气体在简谐势阱中的基态动量分布和坐标分布相似，也是中心在零点的高斯分布。而自由玻色气体只在动量空间凝聚，在坐标空间是均匀分布的。

可以证明在 $T < T_c$ 时，发生凝聚的粒子数

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \right) \quad (13.98)$$

其中

$$T_c = 0.94 \frac{\hbar \omega_0}{k_B} N^{1/3} \quad (13.99)$$

与自由粒子气体（式(13.60)）的规律（ $\sim \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$ ）完全不同。

13.6. 超流

当温度极低，粒子密度很高时，粒子的德布罗意波长与粒子间的平均距离差不多，量子效应对系统的热力学性质起决定作用，这样的多粒子流体系统都称作**量子液体**。

13.6.1. Tisza 二流体模型

在接近绝对零度时， He^4 及其同位素 He^3 可以保持液态，这是因为氦原子的小质量导致的大零点能可以克服原子间的弱相互作用，从而使原子不被固定在晶格位置上。

He^4 的正常相 He I 和超流相 He II 之间的转变为二级相变，相变温度为 $T_\lambda = 2.18 \text{ K}$ 。而 He^3 作为费米子能够成对，从而产生超流相变，相变温度大约为 10^{-3} K 。

Tisza 提出经验的**二流体模型**，假定 He II 由两部分组成：一部分是具有粘滞性和熵的正常流体，另一部分是粘滞系数和都熵为零的超流体。整个 He II 的质量密度 ρ 和速度场 $\mathbf{v}$ 为

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_n + \rho_s \\ \rho \mathbf{v} &= \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s\end{aligned}\quad (13.100)$$

其中下标 n 代表正常流体，下标 s 代表超流体。由二流体模型可以定性解释以下实验现象：

- (1) 盛有 He II 的连通器中间的小孔只让超流部分通过。在两个容器间建立压差，则超流体部分由一个容器流向另一个容器。因为超流体不具有熵，因此失去超流体的容器因为单位质量的熵增加而变热，获得超流体的容器因为熵减少而变冷，这一现象称为**机械热效应**；反之，通过加热一个容器可以在两个容器间建立压差，称为**热机械效应**。因为两容器中的化学势应相等，有

$$\mu(T, P) = \mu(T + \Delta T, P + \Delta P) \quad (13.101)$$

泰勒展开并保留一阶项，得

$$\begin{aligned}\mu(T + \Delta T, P + \Delta P) &= \mu(T, P) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \Delta P \\ &= \mu(T, P) - s \Delta T + v \Delta P\end{aligned}\quad (13.102)$$

其中 s 是熵， v 是比容。因此得

$$\Delta P = \frac{s}{v} \Delta T = \rho s \Delta T \quad (13.103)$$

这就是机械热效应和热机械效应中温度和压强的关系。

- (2) 由泡在 He II 中的旋转圆盘实验可以测得正常部分的密度比和温度的关系：

$$\frac{\rho_n}{\rho} = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{5.6} & T < T_\lambda \\ 1 & T > T_\lambda \end{cases} \quad (13.104)$$

这是因为超流部分粘滞度为零，完全不受圆盘转动影响，而正常部分被圆盘拖动，因此惯性矩应正比于 $\frac{\rho_n}{\rho}$ 。

- (3) He II 中存在两种独立的振动波：一种是普通的声波，此时 $\mathbf{v}_n, \mathbf{v}_s$ 方向一致， ρ_n, ρ_s 以相同位相作正弦振动，系统总密度 ρ 呈现振动；另一种是“熵波”， $\mathbf{v}_n, \mathbf{v}_s$ 方向相反， ρ_n, ρ_s 相位相反，系统总密度 ρ 保持不变，而因为超流部分熵为零，因此熵密度呈现振动。
- (4) 由环流的量子化条件，超流体在 $\mathbf{v}_s$ 无奇点的单连通区域必须满足**朗道条件**

$$\nabla \times \mathbf{v}_s = 0 \quad (13.105)$$

即超流体的速度是无旋的。但是实验发现 He II 整体依然以经典流体的方式旋转。由此推出在 He II 中存在 $\mathbf{v}_s$ 的奇异线，其对应的涡旋线的面密度为

$$n = \frac{2\omega m}{h} \quad (13.106)$$

相对于涡旋自身的大小而言，涡旋线之间的距离是很远的，因此绝大部分体积内速度场是无旋的。

13.6.2. 朗道超流理论

朗道超流理论提供了在绝对零度附近二流体模型的具体结构图像。在低温弱激发条件下，可以利用二次量子化方法（元激发方法）把有相互作用粒子系统的哈密顿量变成没有相互作用的准粒子组成系统的哈密顿量。对于 He II，朗道认为在 $T=0$ K 时处于基态，全部是超流成分；当温度略高时，系统产生弱激发，在完全超流背景下出现了准粒子，此时系统能量和动量为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \sum_p \varepsilon(p) n(p) \\ P &= \sum_p p n(p) \end{aligned} \quad (13.107)$$

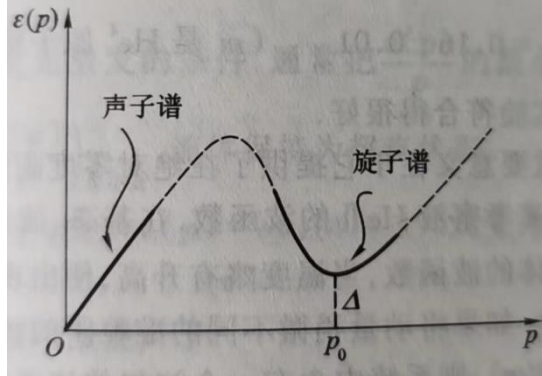
式中 E_0 为基态能， $\varepsilon(p)$ 为单个准粒子的能量， p 为准粒子动量， $n(p)$ 为准粒子数目。朗道进一步假设在 He II 中存在两种不同的玻色型准粒子：声子和旋子，能谱分别为

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(p) &= v_s p \\ \varepsilon_x(p) &= \varepsilon_0 + \frac{(p - p_0)^2}{2m_x} \end{aligned} \quad (13.108)$$

其中 v_s 为声子速度， ε_0 和 p_0 对应能隙和能隙处的动量。在小动量区域只有声子激发，而在较大动量区域有旋子出现，激发谱

$$\hbar \omega_k = \begin{cases} v_s \hbar k & k \ll k_0 \\ \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_0^2)}{2m_x} & k \approx k_0 \end{cases} \quad (13.109)$$

其中 $p = \hbar k, \varepsilon = \hbar \omega_k$ 。



因为 He II 中的准粒子数不是固定的，所以化学势 $\mu=0$ ，因而作为玻色子的准粒子在能量态 $\hbar \omega_k$ 的平均占据数为

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_k) - 1} \quad (13.110)$$

因此内能

$$U = U_0 + \sum_k \hbar \omega_k \langle n_k \rangle = U_0 + \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2 \hbar \omega_k}{\exp(\beta \hbar \omega_k) - 1} \quad (13.111)$$

其中 V 是体积。由此可算出声子和旋子两种元激发对比热的贡献：

$$\frac{C_s}{Nk_B} = \frac{2\pi^2 v (k_B T)^3}{15 \hbar^3 c^3}$$

$$\frac{C_x}{Nk_B} = \frac{2\sqrt{m_x} k_0^2 \varepsilon_0^2 v \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)}{(2\pi)^{3/2} \hbar (k_B T)^{3/2}} \quad (13.112)$$

在适当的参数选取下，该结果与实验符合得很好。

在 $T = 0 \text{ K}$ 时，整个液 He II 都是超流体，其宏观运动的动量和能量分别为

$$\mathbf{P} = M\mathbf{v}$$

$$E = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{P^2}{2M} \quad (13.113)$$

其中 M 是超流体质量。设想系统中激发了一个准粒子，则能量和动量的变动存在如下关系：

$$\delta E = \mathbf{v} \cdot \delta \mathbf{P} \quad (13.114)$$

元激发的动量和能量从超流体获得：

$$\mathbf{p} = -\delta \mathbf{P}$$

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = -\delta E \quad (13.115)$$

因此有

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} \leq v p \quad (13.116)$$

所以超流体要产生元激发，速度必须大于等于临界速度

$$v \geq \frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{p} \equiv v_c \quad (13.117)$$

要激发出声子，需要

$$v \geq \frac{v_s p}{p} = v_s \quad (13.118)$$

而对于理想气体，

$$v_c = \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{p} \right)_{\min} = \left(\frac{p^2 / 2m}{p} \right)_{\min} = 0 \quad (13.119)$$

说明理想气体不可能处于完全的超流状态。