第三章

玻色统计与费米统计

三种分布

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

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

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

$$\sum_l a_l = N, \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

玻耳兹曼系统　　满足非简并条件的玻色(费米)系统

玻耳兹曼系统

$$Z_1 = \sum \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

$$N = e^{-\alpha} Z_1$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$$

$$S = k \ln \Omega_{M.B.}$$

$$F = -NkT \ln z_1$$

满足非简并条件的玻色(费米)系统

$$Z_1 = \sum \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

$$N = e^{-\alpha} Z_1$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

$$F = -NkT \ln z_1 + kT \ln N!$$

- 当系统不满足非简并性条件，而且也不是定域系统时，需要采取玻色统计或费米统计的方法来处理。微观粒子全同性原理决定了二者与玻耳兹曼系统不同的宏观性质。
- 把玻色系统所遵循的玻色统计规律简称为玻色统计。
- 把费米系统所遵循的费米统计规律简称为费米统计。

- 可以预期，由于玻耳兹曼系统与玻色系统和费米系统具有粒子可否分辨的差异，微观粒子全同性原理带来的量子统计关联对简并气体的宏观性质将产生决定性的影响；玻色系统和费米系统的差别也将使玻色气体和费米气体的内能和物态方程产生差异。

§3.1 热力学量的统计表达式

一. 系统的平均粒子数

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

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

引入巨配分函数 $\overline{Z}$ 的对数

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

其中： $$\overline{Z} = \Xi = \prod_l [1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{-\omega_l}$$

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

二. 内能

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

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}[-\sum_l \omega_l \ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\overline{Z}$$

三. 物态方程

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

$$=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}[-\sum_l \omega_l \ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln \overline{Z}$$

四 熵

根据开系的基本热力学方程

$$dU = Tds + Ydy + \mu d\overline{N}$$ 确定的熵

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

考虑多项式

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

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

$$\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\overline{N})$$

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

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

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

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

上式表明 β 是 $(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\overline{N})$ 的积分因子，

比较开系的基本热力学方程 $\frac{1}{T}(dU - Ydy - \mu d\overline{N}) = ds$

我们可以得到 $\beta = \frac{1}{kT}$

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

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

$$= k(\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U)$$

四. 熵，β,α 的确定(第 二种证明方法)

$$\because\ \beta(dU-Ydy)=-\beta\left(d\frac{\partial\ln\bar{Z}}{\partial\beta}\right)+\frac{\partial\ln\bar{Z}}{\partial y}dy$$

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

$\because\varepsilon_l$是y的函数，$\because\ln\bar{Z}$是α，β，y的函数

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

带入前式，得：

$$\beta(dU - Ydy) = -d(\beta\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\beta}) + d\ln\overline{Z} - \frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\alpha}d\alpha$$

$$= -d(\beta\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\beta}) + d\ln\overline{Z} - d(\alpha\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\alpha}) + \alpha d(\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\alpha})$$

$$\because \ \overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \mathbf{ln} \, \overline{Z}$$

$$\therefore \ \beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\overline{N}) = d(\ln \overline{Z} - \alpha \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \beta})$$

$$= \frac{1}{k} d[k(\ln \overline{Z} - \alpha \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \beta})]$$

$$\therefore \ dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\overline{N} = \frac{1}{\beta k} d[k(\ln \overline{Z} - \alpha \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \beta})]$$

$$\therefore\ dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\overline{N} = \frac{1}{\beta k} d[k(\ln \overline{Z} - \alpha \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \beta})]$$

$$\because dU = TdS - pdV + \mu dn,\quad pdV \to -Ydy$$

又：$\mu_{（单位摩尔化学势）} dn = \mu_{(单位粒子数化学势）} d\overline{N}$

$$\because\ dU - Ydy - \mu d\overline{N} = TdS$$

$$\therefore\ \beta = \frac{1}{kT},\quad S = k(\ln \overline{Z} - \alpha \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \overline{Z}}{\partial \beta})$$

以及$\dfrac{\alpha}{\beta} = -\mu \quad \alpha = -\dfrac{\mu}{kT}$

$\because \varepsilon_l$是y的函数，$\because \ln\overline{Z}$是α，β，y的函数,即μ,T,V的函数

五. 巨热力学势

$$J = U - TS - \mu\overline{N}$$

$$= -\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\beta} - kT(\ln\overline{Z} - \alpha\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\beta}) + \mu\frac{\partial \ln\overline{Z}}{\partial\alpha}$$

$$= -kT\ln\overline{Z}$$

六.玻尔兹曼关系式 $S = k\ln\Omega$

玻尔兹曼关系式的证明

1. 对于玻色子：

$$\Omega=\prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$$

$$\ln\Omega=\sum_l[\ln(\omega_l+a_l-1)!-\ln(\omega_l-1)!-\ln a_l!]$$

$$a_l>>1,\omega_l>>1$$

$$\therefore\quad \ln\Omega=\sum_l[\ln(\omega_l+a_l)!-\ln\omega_l!-\ln a_l!]$$

$$\ln\Omega=\sum_l[a_l\ln(\frac{\omega_l}{a_l}+1)+\omega_l\ln 1+\frac{a_l}{\omega_l}]$$

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

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

代入$\ln\Omega$式，得：

$$\ln\Omega=\sum_l[a_l\ln\frac{1}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}+\omega_l\ln\frac{1}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}]$$

$$=\sum_l[a_l(\alpha+\beta\varepsilon_l)-\omega_l\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]$$

$$=\ln\overline{Z}+\overline{N}\alpha+\beta U$$

另一方面，将：$\overline{\mathrm{N}}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\overline{Z},U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\overline{Z}$

代入：$S=k(\ln\overline{Z}-\alpha\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\beta})$

得： $S = k(\ln \overline{Z} + \overline{N}\alpha + \beta U)$

比较上式 $\ln \Omega$, 得：

$S = k \ln \Omega$

费米系统

一.系统的平均粒子数

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

$$\therefore \ \overline{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}{1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}[\sum_l \omega_l \ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]$$

引入巨配分函数 $\overline{Z}$ 的对数

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

其中：$\overline{Z} = \Xi = \prod_l [1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{+\omega_l}$

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\overline{Z}$$

二. 内能

$$U=\sum_l \varepsilon_l a_l=\sum_l \omega_l \frac{\varepsilon_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}{1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}=-\frac{\partial}{\partial\beta}[+\sum_l \omega_l \ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\overline{Z}$$

三. 物态方程

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

$$=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}[+\sum_l \omega_l \ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})]=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\overline{Z}$$

四.熵

$$\therefore\ \beta=\frac{1}{kT},\quad S=k\left(\ln\overline{Z}-\alpha\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\beta}\right)$$

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

五. 巨热力势

$$J=U-TS-\mu\overline{N}$$

$$=-\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\beta}-kT\left(\ln\overline{Z}-\alpha\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\beta}\right)+\mu\frac{\partial\ln\overline{Z}}{\partial\alpha}$$

$$=-kT\ln\overline{Z}$$

六.玻尔兹曼关系式

$$S=k\ln\Omega$$

§3.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

弱简并气体：$e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略的玻色和费米气体

以气体为例，假设分子只有平动自由度　则：$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

在体积V内，在ε到$\varepsilon + d\varepsilon$的范围内，可能的微观状态数：

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

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \rightarrow \int_0^\infty \frac{d\omega}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1}$$

系统的总分子数为

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

系统的内能为：

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

令：$x = \beta\varepsilon$

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

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

上面二式的被积函数中的分母中 $\frac{1}{e^{\alpha+x}\pm 1}=\frac{1}{e^{\alpha+x}(1\pm e^{-\alpha-x})}$

$e^{-\alpha}$是一个小量，$e^{-\alpha-x}$也是一个小量，将 $\frac{1}{1\pm e^{-\alpha-x}}$ 展开，取前两项

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

将展开式代入N、U的表达式中，得：

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

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

$$\therefore U = \frac{3}{2} NkT\left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha}\right]$$

利用零级近似结果$e^{-\alpha} = \dfrac{N}{V}\left(\dfrac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\dfrac{1}{g}$

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

- 公式的第一项是根据玻耳兹曼分布得到的内能，第二项是由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能修正。费米气体的附加内能为正而玻色气体的附加内能为负。可以认为，量子统计关联使费米子间出现等效的排斥作用，玻色粒子间则出现等效的吸引作用。

§3.3　玻色-爱因斯坦凝聚
Bose_Einstain Condensation

- 玻色-爱因斯坦凝聚:理想玻色气体在温度低于临界温度时时就有宏观量级的粒子在基态凝聚，这种现象称为玻色－爱因斯坦凝聚。凝聚体的微观状态完全确定，熵为零。

§3.4　　光子气体

- 热力学理论：

  平衡辐射的内能密度和内能密度的频率分布只与温度有关，内能密度与绝对温度的四次方成正比。

- 经典统计的能量均分定理：

  内能的频率分布在低频范围与实验符合，在高频（紫外）范围与实验不符合。有限温度下平衡辐射的内能和热容量是发散的，据此，辐射场不可能与其它物体达到热平衡，与实际不符。

一、辐射场的一般性质

- 受热物体或空窖可以辐射电磁波。辐射能量密度和能量密度随频率的依赖关系与温度及辐射体的性质有关。
- 如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其它性质无关，称为平衡辐射。

辐射场的热力学结果

辐射能量密度 $u = aT^4$

- 辐射压强 $p = \frac{1}{3}u$
- 辐射场的熵 $S = \frac{4}{3}aT^3V$
- 斯特藩——玻耳兹曼定律 $J_u = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$

二、用能量均分定理处理辐射场

1. 首先按照能量均分定理来讨论平衡辐射问题，按照经典电动力学，封闭的空窖内的电磁场可分解为无穷多个平面波的叠加，单色波的表达式 $\vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$

采用周期性边界条件

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$\rightarrow dn_x = \frac{L}{2\pi} dk_x$$

将 $\vec{\varepsilon}=\vec{\varepsilon}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$ 代入波动方程 $\nabla^2\varepsilon-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\varepsilon=0$

得： $\omega=ck$

因此，具有一定波矢k和一定偏振的单色平面波可以看作是辐射场的一个以 ω 为圆频率的振动自由度。计算体系该自由度的数目就可以利用能量均分定理。

在$dk_x dk_y dk_z$范围内，自由度的数目为：(两个偏振方向)

$$dn_x dn_y dn_z=2\cdot\frac{V}{(2\pi)^3}dk_x dk_y dk_z=\frac{V}{4\pi^3}dk_x dk_y dk_z$$

采用球极坐标，用 k,θ,φ 代替 k_x,k_y,k_z

$$k_x = k\sin\theta\cos\varphi$$

$$k_y = k\sin\theta\sin\varphi$$

$$k_z = k\cos\theta$$

$$dk_x dk_y dk_z \to k^2\sin\theta dk d\theta d\varphi$$

令$\theta:0\to\pi,\varphi:0\to 2\pi$积分： $\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta = 4\pi$

在体积V内，在ω~ω+dω的圆频率范围内，辐射场的振动自由度数

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{\pi^2}k^2 dk = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega = D(\omega)d\omega$$

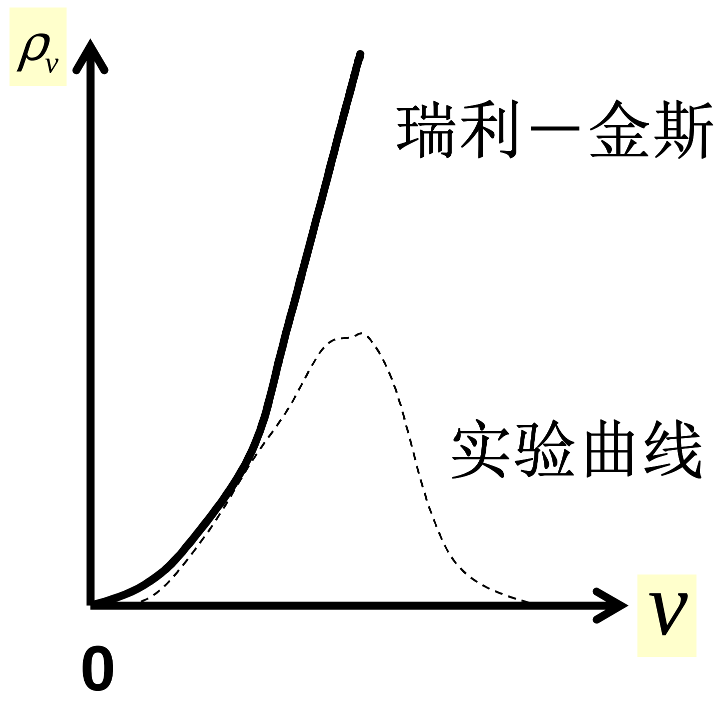
根据能量均分定理，温度为T时，每一振动自由度的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = kT$

体积V内，在dω范围内平衡辐射的内能为

$$\therefore U_{\omega} d\omega = D(\omega) kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi}{C^3} kT \nu^2 d\nu$$

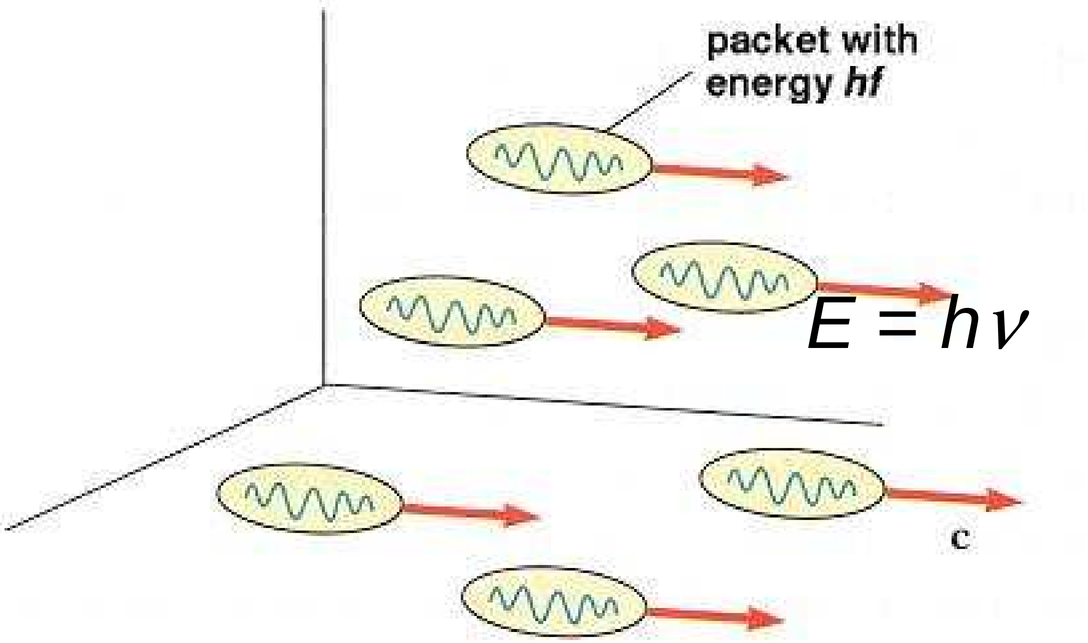
$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi}{C^3} kT\nu^2 d\nu$$



- 结论：在低频范围与实验结果符合，但在高频范围与实验结果不符；在有限温度下平衡辐射场的内能和定容热熔量发散。

紫外灾难

Planck's Quantum Postulate (1900)



$E = h\nu$

Planck (1858-1947)

三． 量子统计理论

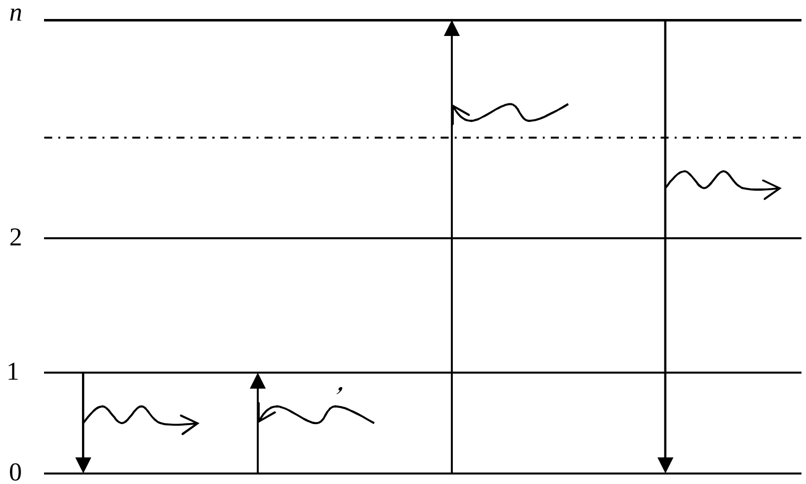
1 光子气体模型：具有一定波矢量和圆频率的单色平面波与具有一定动量和一定能量的光子相对应。根据德布罗意关系和光子的能量动量关系，

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$\varepsilon = \hbar\omega$$

$$\varepsilon = cp$$

- 辐射源的核外电子跃迁到相邻低能级称作产生了一个光子；核外电子跃迁到相邻高能级称作了湮灭一个光子。如果从激发态n 跃迁到基态，看作产生了n 个频率 ω 为的光子；如果从基态跃迁到激发态n，则看作湮灭了n 个频率为ω的光子；这样，辐射场的电磁辐射就可以看成一个光子气体系统。由于不同频率的电磁波之间是线性无关，相互独立的，所以光子与光子之间不存在相互作用；又光子的自旋量子数为1，所以光子气体可以看成理想玻色气体。由于辐射场不断发射和吸收光子，所以光子气体系统的光子数不守恒。
- 光子气体满足玻色统计分布



在导出玻色分布时，只能引入一个乘子β。

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

因为 $\alpha = -\mu/kT$ $\alpha = 0$

意味着平衡状态下光子气体的化学势为零。

光子的自旋量子数为1，自旋在动量方向上的投影有 $\pm\hbar$ 两个可能值。所以在体积为V的空窖内，在动量从p到p＋dp范围内，光子的量子态数目为：

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

在体积为V的空窖内，在动量从ω到$\omega+d\omega$范围内，光子的量子态数目为：

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

其中利用了光子的动量与圆频率间的关系：$p=\hbar\omega/c$

因此,在空窖内，在圆频率 $d\omega$ 范围内的平均光子数为:

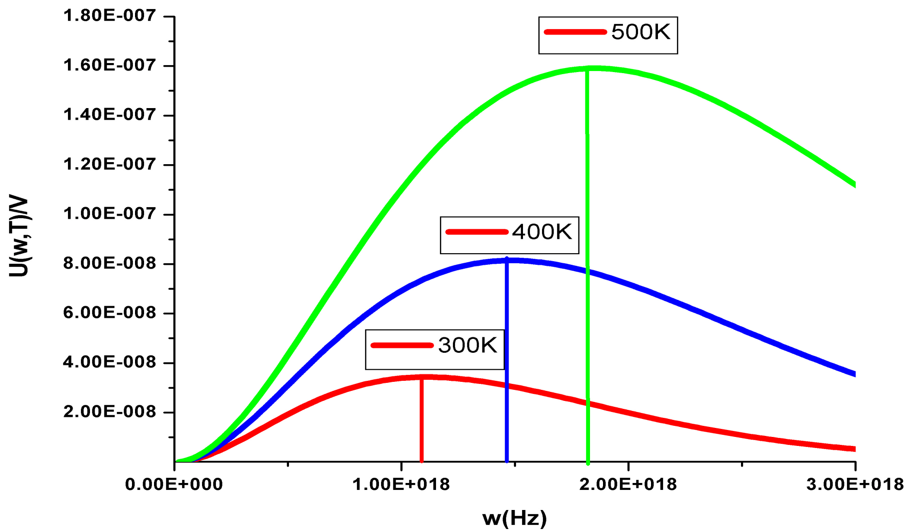
$$\frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

在体积为V的空窖内，在圆频率 $d\omega$ 范围内，辐射场的能量(内能) $U(\omega,T)d\omega$ 为

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

普朗克公式
1900

上式表示了辐射场内能按频率的分布，与实验结果完全相符。



现在我们讨论在高频和低频的极限情况下辐射场的能量密度。

在 $\frac{\hbar\omega}{kT} >> 1$ 的高频范围，有 $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} >> 1$ 。可以将式分母中－1这一项加以忽略而有

维恩(Wien)
1896

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

从波动的观点看，这意味着空窖中几乎不存在高频的电磁辐射。或者说，温度为T的空窖发射能量远远大于kT的光子的可能性是极小

在 $\frac{\hbar\omega}{kT} << 1$ 的低频范围，有 $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1+\frac{\hbar\omega}{kT}$ 。式可以近似为

瑞利.金斯
Rayleigh.Jeans
1900,

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

将上式对圆频率积分，可以求得空窖辐射的内能

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

引入变量 $y = \frac{\hbar\omega}{kT}$, 上式可化为

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)\int_0^\infty \frac{y^3}{e^y-1}dy$$

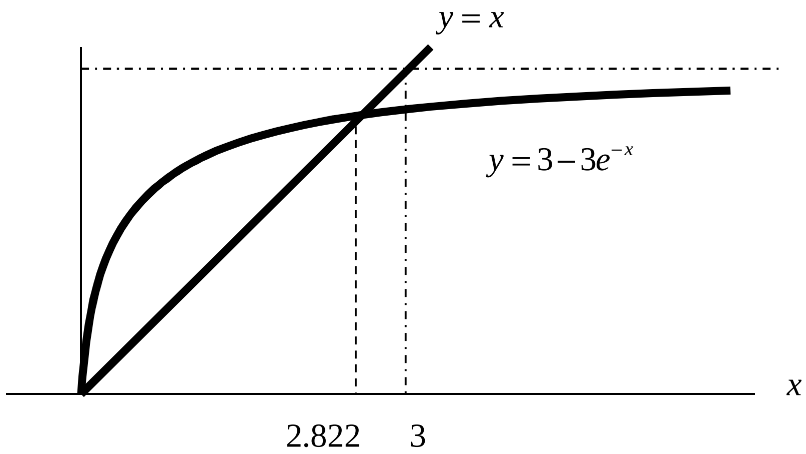
将积分求出, 得 $$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4$$

上式表明，空窑辐射的能量密度与绝对温度的四次方成正比。这跟热力学得到的结果是一致的。不过在热力学理论中比例常数要由实验确定，而统计物理理论可以求出这个比例常数。

根据普朗克公式，辐射场的能量密度随 ω 分布有一极大值，以 ω_m 表示。可以由下式定出:

$$\frac{dU(\omega,T)}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{d}{d\omega}\left(\frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{x^3}{e^x-1}\right)=0 \Rightarrow \frac{3x^2(e^x-1)-x^3e^x}{(e^x-1)^2}=0 \Rightarrow 3-3e^{-x}=x$$



这个方程可以用数值解法解出，其解为

$$\frac{\hbar\omega_m}{kT}\approx 2.82$$

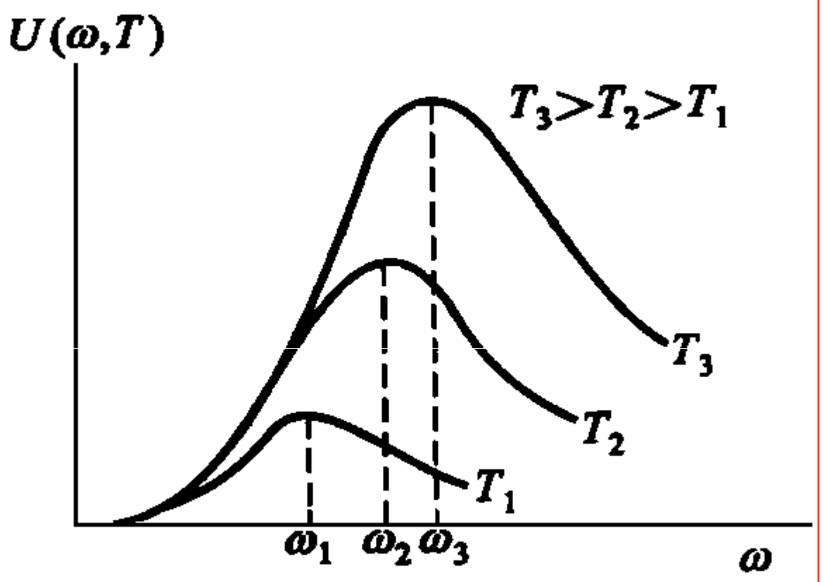


图 8.4

使辐射场的内能密度取极大值的 $\frac{\hbar\omega_m}{kT}$ 为定值，

这时 ω_m 与温度成正比，称为维恩位移定律。

2 由热力学的统计表达式得到光子气体的热力学函数，巨配分函数的对数为：

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

$$= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})d\omega$$

引入 $x = \hbar\omega / kT$ $$\ln \Xi = -\frac{V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3 \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x})dx$$

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

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

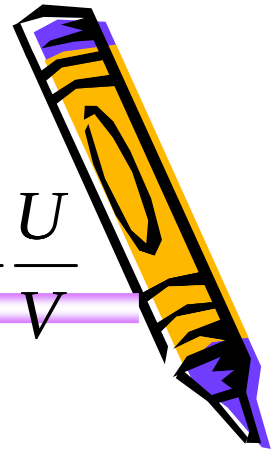
其中利用了积分

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

光子气体的内能

光子气体的压强

$$\begin{cases} U = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi = \dfrac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \\ p = -\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial}{\partial V}\ln \Xi = \dfrac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4 \end{cases} \Rightarrow p = \frac{1}{3}\frac{U}{V}$$



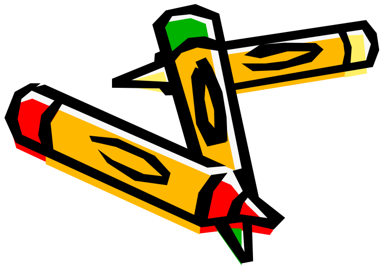
光子气体的熵为：

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

$$= \frac{4}{45}\frac{\pi^2 k^4 V}{c^3 \hbar^3} T^3 V$$

$$T \to 0, \Rightarrow S \to 0$$ 满足热力学第三定律

平衡辐射的通量密度与内能密度的关系为:



$$J_u = \frac{cU}{4V} \Rightarrow J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4$$

3　关于用经典统计处理辐射场所得结论的解释

- 首先从波动观点来理解普朗克公式的物理图像。根据量子理论，一个振动自由度(一个平面波)的能量可能值为：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) \qquad n = 0，1，2，$$

- 由于具有一定圆频率、波矢和偏振的平面波与具有一定能量、动量和自旋投影的光子状态相应，当辐射场某一平面波处在量子数为n的状态时，相当于存在相应的n个光子。玻色分布给出在温度为T的平衡状态下n的平均值 $\bar{n} = 1/(e^{\hbar\omega/kT}-1)$ 。从粒子观点看，$\bar{n}$ 是平均光子数。从波动观点看，$\bar{n}$ 是量子数n的平均值。这样波动和粒子的图像便统一起来了。对于 $\hbar\omega << kT$ 的低频自由度，其能量可看作是准连续的，经典统计关于一个振动自由度具有平均能量kT的结论是适用的。反之满足 $\hbar\omega >> kT$ 的高频自由度则被冻结在n＝0的基态。尽管辐射场的自由度是无穷大，但 高频振子由于自由度冻结，对平均能量的贡献为0.这是热辐射总能量不会发散的原因。这样经典统计研究平衡辐射问题出现的困难便得到解决。

四．波动理论下的普朗克公式

天才普朗克破天荒地将简谐振动量子化 $\varepsilon = nh\nu$

则玻耳兹曼统计配分函数

$$z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

单振子的平均能量 $\bar{\varepsilon} = \dfrac{U}{N} = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\ln z_1 = \dfrac{h\nu}{1-e^{-\beta h\nu}}$

辐射场的振动自由度数目 $D(\omega)d\omega = \dfrac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega \qquad \rightarrow D(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu$$

则在 $d\omega$ 内平衡辐射内能

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

普朗克在得到这公式时第一次引入了能量量子化的概念。这是物理学的一个重大突破。普朗克公式的建立是量子物理的起点。