

再谈量子统计

陈童

August 17, 2025

Contents

1 玻色子与费米子的统计力学	2
2 理想玻色气体	10
3 光子气与声子气	13
3.1 光子气: 黑体辐射	13
3.2 声子气	16
4 玻色-爱因斯坦统计	19
4.1 理想玻色气体的统计力学	19
4.2 玻色-爱因斯坦凝聚	23
5 费米-狄拉克统计	26
6 附录: 从量子统计到经典统计	34

本章要考察的是多个全同粒子所构成的系统的量子统计力学。结果表明，这样的全同粒子可以分成两类，一类是所谓的玻色子，一类是所谓的费米子，这两类粒子遵循不同的统计力学。另外，本章还会讲述这两种统计力学的一些应用，其中包括黑体辐射、固体热容、电子简并压，以及玻色-爱因斯坦凝聚等等。

1 玻色子与费米子的统计力学

两全同粒子情形

记单粒子希尔伯特空间的一组正交归一基矢量为 $|u_i\rangle$ ，满足

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1)$$

下面先来讨论两个全同粒子的情形。将这两个粒子标记为1, 2，记相应的两粒子希尔伯特空间为 \mathcal{H} ，则 \mathcal{H} 的矢量基为 $|u_i(1), u_j(2)\rangle$ 。由于我们讨论的是两个不可区分的全同粒子，我们现在非物理地将这两个粒子分别标记为1, 2，但实际在物理上，1, 2是不可区分的，这就意味着，如果我们将这两个粒子相互置换一下，在物理上系统将不会发生任何改变。这有两层含义，第一，置换前后系统的物理状态不会改变。第二，这样的置换操作不会引起任何物理可观测量的改变。这两点实际上就意味着，这样的置换操作是这两个全同粒子体系的一种特殊对称性。

我们定义两粒子的置换算符 P_{12} 如下，

$$P_{12}|u_i(1), u_j(2)\rangle = |u_i(2), u_j(1)\rangle = |u_j(1), u_i(2)\rangle, \quad (2)$$

上式的最后一个等号来源于习惯上我们常常将标记为第1个粒子的量子态写在狄拉克符号的第1个位置。读者很容易验证，这样定义的置换算符是一个么正算符(保持态的内积不变)。且对于希尔伯特空间 \mathcal{H} 里的任意量子态 $|\psi\rangle = \sum_{i,j} \psi_{i,j} |u_i(1), u_j(2)\rangle$ ，我们有

$$P_{12}|\psi\rangle = \sum_{i,j} \psi_{i,j} |u_j(1), u_i(2)\rangle = \sum_{i,j} \psi_{j,i} |u_i(1), u_j(2)\rangle \quad (3)$$

上式的最后一个等号来自于求和指标的重命名。很显然，对于两粒子的置换，结果相当于将叠加系数 $\psi_{i,j}$ 的两个下标互换，即 $\psi_{i,j} \rightarrow \psi_{j,i}$ 。很明显，连续进行两次置换相当于不进行任何操作，即有 $P_{12}^2 = 1$ 。

现在，对于两个全同粒子的情形，由于置换操作不会改变系统的物理状态，所以必有

$$P_{12}|\psi\rangle = e^{-i\varphi}|\psi\rangle, \quad (4)$$

即置换算符作用之后的量子态只能和原来的量子态相差一个相位。又由于 $P_{12}^2 = 1$ ，从而有 $(e^{-i\varphi})^2 = 1$ ，所以这个相位只有两种可能性，要么取+1，要么取-1。对于+1的情形，我们就说这两个全同粒子为全同玻色子，对于-1的情形，我们就说这两个粒子为全同费米子。另外，根据上一段的讨论我们又知道，用量子态的展开系数来说， P_{12} 的作用相当于 $P_{12} : \psi_{i,j} \rightarrow \psi_{j,i}$ 。因此对于全同玻色子，我们必有 $\psi_{i,j} = \psi_{j,i}$ ，而对于全同费米子则必有， $\psi_{j,i} = -\psi_{i,j}$ 。人们常常称这个结果为：全同玻色子的波函数必定为对称波函数，全同费米子的波函数必定为反对称波函数。

两粒子希尔伯特空间 \mathcal{H} 中，所有对称波函数所构成的希尔伯特子空间，为全同玻色子的对称态空间 \mathcal{H}_S ，而所有反对称波函数所构成的希尔伯特子空间，为全同费米子的反对称态空间 \mathcal{H}_A 。读者容易验证， \mathcal{H}_S 的基矢量可以取为

$$|u_i, u_j\rangle_S = \frac{1}{2}(|u_i(1), u_j(2)\rangle + |u_i(2), u_j(1)\rangle) = \frac{1}{2}(1 + P_{12})|u_i(1), u_j(2)\rangle, \quad (5)$$

因为 $|u_i, u_j\rangle_S$ 的任意线性叠加态 $\sum_{i,j} c_{i,j} |u_i, u_j\rangle_S = \sum_{i,j} c_{i,j} |u_i(1), u_j(2)\rangle/2 + \sum_{i,j} c_{i,j} |u_i(2), u_j(1)\rangle/2 = \sum_{i,j} \frac{1}{2}(c_{i,j} + c_{j,i}) |u_i(1), u_j(2)\rangle$ ，因此在原来的希尔伯特空间 \mathcal{H} 中来看，这样的态当然都是对称态，因为很明显 $\frac{1}{2}(c_{i,j} + c_{j,i}) = \psi_{i,j}$ 是一个对称波函数。类似的，两全同费米子反对称态空间 \mathcal{H}_A 的基矢量可以取为

$$|u_i, u_j\rangle_A = \frac{1}{2}(1 - P_{12})|u_i(1), u_j(2)\rangle. \quad (6)$$

关于两全同费米子的反对称态，有一个特别重要的情形值得单独考察。这情形就是，假如我们在公式(6)中令 $i = j$ ，很显然，结果必然是 $|u_i, u_i\rangle_A = 0$ 。也即是说，对于全同费米子系统，两个粒子不能处在同一个单粒子态上。这其实就是著名的泡利不相容原理。

N 个全同粒子的情形

以上关于两全同粒子体系置换对称性的讨论当然可以推广到任意 N 个全同粒子情形，我们任意地将这 N 个全同粒子标记为 $1, 2, 3, \dots, N$ 。则对这 N 个粒子的置换就表现为对这 N 个数的置换，我们记在置换操作 g 的作用下，粒子 n 将被置换成粒子 $g(n)$ ，则 g 本身就唯一由其在 N 个粒子上的作用 $g : \{1, 2, 3, \dots, N\} \rightarrow \{g(1), g(2), \dots, g(N)\}$ 决定。最简单的置换操作当然就是恒等置换，也就是不做任何置换，可以把相应的 g 简单记为1。另外我们可以定义两个置换操作 g_1 和 g_2 的乘积 g_2g_1 为，先对 N 个粒子进行置换操作 g_1 ，之后再在 g_1 置换结果的基础上再进行置换操作 g_2 ，很显然，按照这个置换乘法的定义， g_2g_1 仍然是一个置换操作。由此可见， N 个全同粒子的所有可能置换的集合 S_N 在置换乘法下是封闭的，而且恒等置换1显然在这个集合之内。不仅如此，我们可以将任何置换过程逆转过来，从而得到任意置换操作 g 的逆置换操作 g^{-1} ，它满足 $g^{-1}g = gg^{-1} = 1$ 。也即是说， S_N 的每一个元素都可逆。满足这些性质的集合 S_N 就称之为一个群，元素 g 就是称作一个群元， S_N 就是 N 个粒子的置换群，简单的排列组合可以告诉我们， S_N 共有 $N!$ 个群元。

置换操作中最简单的就是两粒子对换，通常记 i, j 两粒子的对换操作为 (ij) ，很明显任何对换都满足 $(ij)^2 = 1$ 。数学上不难证明， N 粒子的任意置换群元 g 均可以写成一系列的两两对换的乘积。如果 g 对应于偶数个对换相乘，我们就称 g 为偶置换，如果 g 对应于奇数个对换相乘，我们就称之为奇置换。很容易证明偶置换的逆依然是偶置换，奇置换的逆依然是奇置换，比方说偶置换 $g = (13)(12)$ 的逆 $g^{-1} = (12)(13)$ 显然依旧是偶置换。

对于 N 个全同粒子系统，我们可以首先忽略其全同性，得到 N 个粒子的希尔伯特空间 \mathcal{H} ，其基矢量可以选为 $|u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle$ ，式中 $|u_i\rangle$ 是单粒子希尔伯特空间的正交归一基矢量。仿照两粒子情形，我们可以将对 N 个粒子的置换算符 P_g 定义成

$$\begin{aligned} P_g |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle &= |u_{i_1}(g(1)), u_{i_2}(g(2)), \dots, u_{i_N}(g(N))\rangle \\ &= |u_{i_{g^{-1}(1)}}(1), u_{i_{g^{-1}(2)}}(2), \dots, u_{i_{g^{-1}(N)}}(N)\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

上式的最后一个等号是将多粒子态重新排列一下，使得第1个粒子的态排在狄拉克符号的第1个位置，以此类推。读者可以验证，这样定义出来的置换

算符必定是一个幺正算符。

另外，根据上面的定义，读者很容易验证

$$\begin{aligned}
 & P_{g_2} P_{g_1} |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle \\
 &= |u_{i_1}(g_2 g_1(1)), u_{i_2}(g_2 g_1(2)), \dots, u_{i_N}(g_2 g_1(N))\rangle \\
 &= P_{g_2 g_1} |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle.
 \end{aligned} \tag{8}$$

也即是说，置换算符满足如下关系

$$P_{g_2} P_{g_1} = P_{g_2 g_1}. \tag{9}$$

这一代数关系的实质就在于，它告诉我们置换算符会保持置换操作的乘法关系，两个置换操作的乘积对应于两个相应置换算符的乘积。数学家称这种保持乘法关系的从置换群 S_N 到希尔伯特空间幺正算符的对应关系为置换群的幺正表示。也即是说，我们定义的置换算符刚好构成了相应置换群的幺正表示。特别的，幺正表示满足

$$P_g^\dagger = P_g^{-1} = P_{g^{-1}}. \tag{10}$$

考虑到粒子的全同性则有，置换算符的作用不会改变系统的物理状态，即置换算符作用以后的量子态和原来的量子态只能相差一个相位。因此， N 个全同粒子的物理态空间不是 N 粒子希尔伯特空间 \mathcal{H} ，而是它的一个子空间，这个子空间的态额外满足下面的约束条件

$$P_g |\psi\rangle = e^{-i\varphi(g)} |\psi\rangle. \tag{11}$$

虽然我们现在考虑的是 N 个全同粒子，但是由于 P_g 得构成置换群的幺正表示，所以这个方程的解其实和两全同粒子类似，即只有两个不同的解。其中一个解描述全同玻色子，这时候对于任意 g ，恒有 $e^{-i\varphi(g)} = 1$ 。另一个解描述全同费米子，这时候 $e^{-i\varphi(g)} = \varepsilon(g)$ ，记号 $\varepsilon(g)$ 对于偶置换取1，对于奇置换取-1。

这个一般性结论的证明其实并不难，关键点就在于要注意到：(1)任意置换 g 总能写成一系列两粒子对换的乘积。 (2)由于 P_g 是置换群的表示，所以它也可以写成一系列两粒子对换的乘积。注意到这两点以后，人们就可以

轻易地将 N 个全同粒子的分析约化为对两全同粒子的分析。另外，根据置换的奇偶性，人们不难证明 $\varepsilon(g)$ 满足如下关系

$$\varepsilon(g_2)\varepsilon(g_1) = \varepsilon(g_2g_1), \quad \varepsilon(g^{-1}) = \varepsilon(g). \quad (12)$$

与两全同粒子类似，假如我们将 $|\psi\rangle$ 用基矢量 $|u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle$ 展开成

$$|\psi\rangle = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle. \quad (13)$$

则对于全同玻色子体系，叠加系数(波函数)将满足， $\psi_{i_1, i_2, \dots, i_N}$ 对于 N 个指标的任意置换都对称不变，这种波函数简称对称波函数，或者称为全对称波函数。而对于全同费米子体系， $\psi_{i_1, i_2, \dots, i_N}$ 对于任意两个指标的对换都反对称，比方说 $\psi_{i_2, i_1, \dots, i_N} = -\psi_{i_1, i_2, \dots, i_N}$ ，这种波函数称作反对称波函数，或者称作全反对称波函数。玻色子的物理态空间称作对称态子空间，记为 \mathcal{H}_S ，费米子的物理态空间称作反对称态子空间，记作 \mathcal{H}_A 。因此，对称态子空间 \mathcal{H}_S 其实就是所有对称波函数的空间，而反对称态子空间 \mathcal{H}_A 则是所有反对称波函数的子空间。

与两全同粒子情形类似，对称态空间 \mathcal{H}_S 的基矢量可以按照如下方法构造

$$|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_S = \frac{1}{N!} \sum_g P_g |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle. \quad (14)$$

证明其实非常简单，假如将某个置换算符 P_{g_1} 作用在这样的基矢量上，则由于 $P_{g_1} \sum_g P_g = \sum_g P_{g_1} P_g = \sum_g P_{g_1 g} = \sum_{g'} P_{g'}$ (最后一个等号是令 $g_1 g = g'$ ，并将对 g 的求和替换成对 g' 的求和得到)，由此不难得得到这样的基矢量在任何置换算符的作用下都保持不变，因此是对称态空间的基矢量。

而反对称态空间 \mathcal{H}_A 的基矢量的构造方法则是

$$|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_A = \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) P_g |u_{i_1}(1), u_{i_2}(2), \dots, u_{i_N}(N)\rangle. \quad (15)$$

要证明它是反对称态空间的基矢量，只需要注意到

$$P_{g_1} \left(\sum_g \varepsilon(g) P_g \right) = \varepsilon(g_1) \left(\sum_{g'} \varepsilon(g') P_{g'} \right), \quad (16)$$

具体的证明细节我们留给读者自己练习。

全同费米子体系反对称态基矢量的构建公式(15)还可以写成一种更常见的行列式形式

$$\begin{aligned}
 |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_A &= \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) |u_{i_1}(g(1)), u_{i_2}(g(2)), \dots, u_{i_N}(g(N))\rangle. \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) |u_{i_1}(g(1))\rangle |u_{i_2}(g(2))\rangle \dots |u_{i_N}(g(N))\rangle. \\
 &= \frac{1}{N!} \det \begin{pmatrix} |u_{i_1}(1)\rangle & |u_{i_1}(2)\rangle & \dots & |u_{i_1}(N)\rangle \\ |u_{i_2}(1)\rangle & |u_{i_2}(2)\rangle & \dots & |u_{i_2}(N)\rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |u_{i_N}(1)\rangle & |u_{i_N}(2)\rangle & \dots & |u_{i_N}(N)\rangle \end{pmatrix} \quad (17)
 \end{aligned}$$

在最后的行列式中，我们看到，每个单粒子态相当于行列式的一行，每个被标记的粒子相当于行列式的一列。很明显，将任意两个粒子对换相当于交换行列式的两列，因此当然是反对称的。这就再一次证明了，最终的行列式的确能够成反对称态空间的基矢量。另外，从最终的行列式中还可以轻易看出另一个重要结果，即一个单粒子态上不可能出现两个和两个以上的全同费米子，否则的话，这个行列式就会有两行或者更多行是完全一样的，但是线性代数的知识告诉我们，这样的行列式必定为零。这个结果就是我们前面提到过的泡利不相容原理。

对于全同粒子体系，置换算符的作用不仅不能改变系统的物理状态，而且置换算符的作用效果应该是无法观测的，因为对于全同粒子体系而言，将粒子作一个任意置换对于物理结果不应该有任何影响。因此，这就意味着，置换算符必须得和任意物理可观测量 \mathcal{O} 均对易，即

$$P_g \mathcal{O} = \mathcal{O} P_g. \quad (18)$$

特别的，置换算符得和全同粒子哈密顿量对易。从而置换操作是全同粒子体系的一种特殊对称性。

根据以上的讲述可以知道，自然界中的粒子可以分成玻色子和费米子两类。量子场论中有一个重要的定理告诉我们，所有整数自旋的粒子都是玻色子，比如光子(自旋是1)，而所有半整数自旋的粒子都是费米子，比如电子(自旋是1/2)。

全对称投影与全反对称投影

习惯上人们常常定义如下算符

$$S = \frac{1}{N!} \sum_g P_g, \quad A = \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) P_g. \quad (19)$$

不难验证, 这两个都是厄密算符, 比如(利用(10)式)

$$S^\dagger = \frac{1}{N!} \sum_g P_g^\dagger = \frac{1}{N!} \sum_g P_{g^{-1}} = \frac{1}{N!} \sum_{g^{-1}} P_{g^{-1}} = S. \quad (20)$$

类似的也有 $A^\dagger = A$ 。另外, 不难得到

$$P_g S = S P_g = S, \quad P_g A = A P_g = \varepsilon(g) A. \quad (21)$$

进而可以导出

$$S^2 = S, \quad A^2 = A. \quad (22)$$

以后者为例

$$A^2 = \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) P_g A = \frac{1}{N!} \sum_g (\varepsilon(g))^2 A = \frac{1}{N!} \sum_g A = A. \quad (23)$$

(22)式告诉我们, S 和 A 均为投影算符, S 的作用是将量子态投影到全对称子空间 \mathcal{H}_S , 而 A 的作用是投影到全反对称子空间 \mathcal{H}_A 。类似的, 不难有

$$S A = A S = 0. \quad (24)$$

因为 $A S = \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) P_g S = \frac{1}{N!} \sum_g \varepsilon(g) S = 0$ (因为奇偶置换各占一半)。

利用这两个投影算符, 我们可以把 \mathcal{H}_S 和 \mathcal{H}_A 上的基矢量分别写成

$$|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_S = S|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle, \quad |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_A = A|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle.$$

不妨取 $\zeta = +1$ 对应全同玻色子情形(即对应下标为 S 的全对称态), $\zeta = -1$ 对应全同费米子情形(即对应下标为 A 的反对称态)。则可以证明, 在全对称或全反对称子空间 \mathcal{H}_ζ 上, 有如下完备性关系式

$$\sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_\zeta \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}| = 1. \quad (25)$$

证明其实不难，以全对称的情况为例

$$\begin{aligned}
& \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle_S \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}| \\
&= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} S |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}| S \\
&= S^2 = S.
\end{aligned} \tag{26}$$

第三行用了空间 \mathcal{H} 上的完备性关系 $\sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} |u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}\rangle \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N}| = 1$ 。但是，由于现在限制于全对称子空间 \mathcal{H}_S ，而这个子空间本来就是由 S 投影出来的，所以 S 在这个子空间上的作用就相当于恒等算符 1，从而即有(25)式。

特别的，系统的配分函数为

$$\mathcal{Z} = \text{Tr}_{\mathcal{H}_\zeta}(e^{-\beta H}) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \zeta \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} | e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle_\zeta. \tag{27}$$

不难证明，这个结果可以进一步写成

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \sum_P \zeta^P \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \langle u_{i_{P1}}, u_{i_{P2}}, \dots, u_{i_{PN}} | e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle. \tag{28}$$

式中为了符号的简略起见，我们直接以 P 代表置换了！ ζ^P 对奇置换取 ζ ，而对偶置换取 1。

不妨以 $\zeta = -1$ 的全同费米子情形证明最后的这个结果：首先，根据(27)式，

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} A \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} | e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle_A \\
&= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} | A e^{-\beta H} A | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle \\
&= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} | A^2 e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle \\
&= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \langle u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} | A e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle \\
&= \frac{1}{N!} \sum_P (-)^P \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} \langle u_{i_{P1}}, u_{i_{P2}}, \dots, u_{i_{PN}} | e^{-\beta H} | u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_N} \rangle.
\end{aligned} \tag{29}$$

式中第三行是利用了 $[P, H] = 0$, 从而 $[A, H] = 0$, 最后一行是把投影算符 A 往左作用在左矢上了。

最终的结果可以很漂亮地归纳为

$$\mathrm{Tr}_{\mathcal{H}_S}(e^{-\beta H}) = \mathrm{Tr}_{\mathcal{H}}(Se^{-\beta H}), \quad \mathrm{Tr}_{\mathcal{H}_A}(e^{-\beta H}) = \mathrm{Tr}_{\mathcal{H}}(Ae^{-\beta H}). \quad (30)$$

即在对称子空间或者全对称子空间上算配分函数, 就相当于在原来的计算中插入相应的投影算符。读者如果觉得最终的这个结论更好理解, 那前面关于完备性的相关讨论和推导就不需要管了。

2 理想玻色气体

本节是将上一节的理论应用于理想玻色气体, 具体来说也就是自旋为零的自由玻色子气体。(当然, 类似的处理也可以应用于理想费米子气体。) 在涉及到多个粒子的统计复杂性之前, 让我们先来计算一下单个自由粒子的配分函数, 这时不涉及到多粒子统计的问题。我们以 x 这样的符号来代表粒子的三维位置矢量, 因此 $\int dx \dots$ 这样的积分实际上是三重积分。同样, 以 P 这样的符号代表粒子的三维动量算符, 因此 $\int dp \dots$ 这样的积分实际上也是三重积分。

对于单个粒子, 在坐标表象下可以定义传播子 $K_\beta(x', x) = \langle x' | \exp(-\beta H) | x \rangle$ (多粒子传播子定义是类似的), β 表示传播的“时长”。从而单粒子配分函数为

$$\mathcal{Z}_1(\beta) = \int dx K_\beta(x, x)$$

根据 $\langle x' | e^{-(\beta_1 + \beta_2)H} | x \rangle = \int dy \langle x' | e^{-\beta_2 H} | y \rangle \langle y | e^{-\beta_1 H} | x \rangle$, 显然我们有关系式

$$\int dy K_{\beta_2}(x', y) K_{\beta_1}(y, x) = K_{\beta_1 + \beta_2}(x', x). \quad (31)$$

对于单个自由粒子, $H = \frac{P^2}{2m}$, 此时坐标表象的传播子可以直接算出

来，它是

$$\begin{aligned}
K_\beta(x', x) &= \langle x' | e^{-\beta P^2/2m} | x \rangle = \int dp \langle x' | p \rangle \langle p | e^{-\beta P^2/2m} | x \rangle \\
&= \int dp e^{-\beta p^2/2m} \langle x' | p \rangle \langle p | x \rangle = \int dp e^{-\beta p^2/2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{ip \cdot (x' - x)/\hbar} \\
&= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{1}{2} m \frac{(x' - x)^2}{\beta\hbar^2} \right). \tag{32}
\end{aligned}$$

因此对于单个自由粒子，我们有配分函数

$$Z_1(\beta) = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} = V/\lambda_T^3 \quad \text{其中 } \lambda_T = \hbar/\sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \propto \hbar\sqrt{\beta}.$$

从上面单个自由粒子的传播子公式我们可以得到逆温度 β 的直观物理意义，逆温度的平方根乘以 \hbar 就是热力学波长 λ_T ，它大概反映的是相干长度的一个衡量，当两点的距离比 λ_T 远时，热力学涨落会将这两点之间的任何量子相干性去掉。假定有一个粒子处于某个量子态，其波长为 λ ，假设 $\lambda > \lambda_T$ ，此时如果将此粒子置于温度为 $1/\beta$ 的热源中，则热力学涨落会起到一个退相干的作用，最后使得粒子能保持相干性的长度不是波长 λ 而是热波长 λ_T 。这时候它的量子性基本丧失了，剩下的相干性可以解释成经典的热力学关联，因此热波长也是体系热力学关联的尺度，是体系热力学涨落的典型尺度。反之，假设 $\lambda < \lambda_T$ ，则热源的退相干效应几乎对处于此态的粒子不起作用，这时候它依然能将其相干性大致保持在波长的范围内，这种情况下，粒子的量子性依然保持。

这是一个很重要也很有用的物理图象，它还有另一种等效的解释，那就是说，对一个频率为 ω 的物理自由度或物理态，对它的能量有来自于两方面的贡献，一方面是量子涨落贡献的 $\hbar\omega$ ，另一方面是热力学涨落贡献的 $k_B T$ ，当 $\hbar\omega < k_B T$ 时，热力学涨落占据了主导地位，此时粒子的行为就是经典的统计行为。反之，当 $\hbar\omega > k_B T$ 时，量子涨落占据了主导地位，此时粒子的行为必须用量子统计来描述。

下面我们从一个稍微不同的角度来讨论自由玻色气体的量子统计，这个角度的出发点在于前文推导的单个自由粒子的传播子。由于粒子间没有相互作用，故粒子气的传播子应是每个粒子的贡献乘起来，并计及全同粒子统计，换句话说，就是先将每个粒子单独的传播子乘起来，再对末态位形

的各种排列平均。比如，设想有 N 个粒子，则根据(28)式

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \frac{1}{N!} \sum_P \int dx_1 dx_2 \cdots dx_N K_\beta(x_{P1}, x_{P2}, \dots, x_{PN}; x_1, x_2, \dots, x_N).$$

N 的任何一个置换 P 均可以写成轮换结构，设置换 P 中长度为 n 的轮换有 C_n 个，即 $\sum_n nC_n = N$ 。另外我们注意到任意一个长度为 n 的轮换贡献的传播子因子相当于传播“时长”为 $n\beta$ 并最终回到起点的传播子，

$$\begin{aligned} & \int dx_1 dx_2 \dots dx_n K_\beta(x_2, x_3, \dots, x_1; x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &= \int dx_1 dx_2 \dots dx_n K_\beta(x_1, x_n) \cdots K_\beta(x_3, x_2) K_\beta(x_2, x_1) \\ &= \int dx_1 K_{n\beta}(x_1, x_1) = V \left(\frac{m}{2\pi n\beta\hbar^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (33)$$

式中最后一行利用了(31)式。

因此，所有长度相同的轮换对配分函数的贡献都是相同的，对各个置换求和就换成了对所有可能的轮换分解 $\{C_n\}$ 进行求和，

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \frac{1}{N!} \sum_{\{C_n\}} N(\{C_n\}) \prod_n \left(V \left(\frac{m}{2\pi n\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \right)^{C_n},$$

式中 $N(\{C_n\})$ 表示有 $\{C_n\}$ 这样的轮换结构的置换数目，不难想明白它是

$$N(\{C_n\}) = \frac{N!}{\prod_n C_n! n^{C_n}},$$

其中，分母中的因子 n 来自于轮换的对称性， $C_n!$ 来自于置换 C_n 个轮换的位置。

现在，考虑巨配分函数 $\Xi(\beta) = \sum_N z^N \mathcal{Z}_N(\beta)$ ，由上面的式子不难知道它等于

$$\Xi(\beta) = \exp \left(V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}} z^n \right). \quad (34)$$

后文我们会通过不同方法再次得到这一结果。

3 光子气与声子气

本节依然是讨论量子理想气体，不过和上一节不同，本节将讨论的是粒子数不守恒的量子理想气体。具体来说，本节将讨论大量光子所组成的光子气，以及固体里面的声子气，在物理学史上，对这两种量子理想气体的研究都是爱因斯坦先开始的。

首先，让我们考察单个量子粒子约束在一个边长为 L 的立方盒子里，盒子的体积为 $V = L^3$ 。这样的粒子当然要由一个波函数来描述，假设我们给盒子加上周期性边界条件(即将盒子的各对边进行等同)，那么一个自由粒子的本征波函数就是如下平面波

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (35)$$

式中 $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ 为平面波的波矢量，周期性边界条件要求它量子化为

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi n_1}{L}, \frac{2\pi n_2}{L}, \frac{2\pi n_3}{L} \right), \quad \text{其中 } n_i \in \mathbf{Z}. \quad (36)$$

所以不同的单粒子态由 (n_1, n_2, n_3) 这三个量子数标记。后文常常需要涉及对单粒子态求和，因此也就是对这三个量子数求和， \sum_{n_1, n_2, n_3} 。但实际中考察的往往是盒子很大的情形，即 $L \gg \lambda$ ， λ 为上述平面波的波长，这也就是量子数 n_i 很大的情形。这时候 n_i 的增减相对于其本身来说就很小，因此我们可以近似地用积分来代替求和

$$\sum_{n_1, n_2, n_3} \approx \int d^3 n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2, \quad (37)$$

式中 $k = |\mathbf{k}|$ ，这里我们已经假设了没有写出来的被积函数是球对称的，因此可以将角度部分的 4π 先积出来。

3.1 光子气：黑体辐射

假设这个约束在盒子中的粒子是光子，其能量为 $\hbar\omega(\mathbf{k}) = \hbar c k$ ，这里我们利用了光波的色散关系，其中 c 为光速。那么整个光子气系统的哈密顿量为

$$H = \sum_{(n_1, n_2, n_3)} \hbar\omega(\mathbf{k}) \hat{N}(\mathbf{k}), \quad (38)$$

这里的 $\hat{N}(\mathbf{k})$ 为波矢量 \mathbf{k} 的光子的粒子数算符。所以系统的能量本征态(我们称之为系统态, 以区别于单粒子态)也就是 $\hat{N}(\mathbf{k})$ 的本征态, 记本征值为 $n(\mathbf{k})$ (为非负整数), 即

$$\hat{N}(\mathbf{k})|...n(\mathbf{k})... \rangle = n(\mathbf{k})|...n(\mathbf{k})... \rangle. \quad (39)$$

这里涉及到了粒子数算符, 所以严格来讲我们应该用巨正则系综。但是, 考虑到光子数 N 不守恒, 所以热平衡时它将取得使得自由能最小的值, 也就是

$$\frac{\partial F}{\partial N}|_{T,V} = 0 \Rightarrow \text{光子化学势} \mu = 0. \quad (40)$$

所以光子的化学势其实为零。所以我们要算的巨配分函数就成为

$$\begin{aligned} \Xi &= \text{Tr} e^{-\beta H} = \text{Tr} \exp \left(-\beta \sum_{(n_1, n_2, n_3)} \hbar \omega(\mathbf{k}) \hat{N}(\mathbf{k}) \right) \\ &= \sum_{\{n(\mathbf{k})\}} \exp \left(-\beta \sum_{(n_1, n_2, n_3)} \hbar \omega(\mathbf{k}) n(\mathbf{k}) \right) = \prod_{(n_1, n_2, n_3)} \sum_{n(\mathbf{k})} e^{-\beta \hbar \omega(\mathbf{k}) n(\mathbf{k})} \\ &= \prod_{(n_1, n_2, n_3)} \left[1 + e^{-\beta \hbar \omega(\mathbf{k})} + e^{-2\beta \hbar \omega(\mathbf{k})} + e^{-3\beta \hbar \omega(\mathbf{k})} + \dots \right] \\ &= \prod_{(n_1, n_2, n_3)} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(\mathbf{k})}}. \end{aligned} \quad (41)$$

或者也可以写成

$$\log \Xi = - \sum_{(n_1, n_2, n_3)} \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega(\mathbf{k})}) = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega(\mathbf{k})}), \quad (42)$$

式中最后一个等号我们已经将对单粒子态的求和换成了积分。

代入 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2$, 以及 $\omega = ck$, 容易把上面的结果重写成

$$\Xi = -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta \hbar \omega}), \quad (43)$$

值得注意的是, 上式右边已经额外乘上了一个因子2, 这是因为光子有两种极化模式。当然, 这个因子2其实一开始在哈密顿量的表达式中就应该考虑到, 这里只是作为一种补救。

进而可以算得其它热力学量，比如光子气的平均能量 E 为

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (44)$$

常常通过 $E = \int d\omega E(\omega) d\omega$ 定义单位频率区间的能量 $E(\omega)$ ，则很显然

$$E(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (45)$$

这就是所谓的普朗克分布函数。注意，每给定一个温度，都有一条相应的普朗克分布曲线，每一条分布曲线都有一个峰值，其位置可以通过求解 $dE(\omega)/d\omega = 0$ 确定，它大约是

$$\omega_{\max} = 2.822 \frac{k_B T}{\hbar}, \quad (46)$$

也即是说，温度越高，峰值频率也越高，这就是所谓的维恩位移定律。

为了计算出光子气的总能量 E ，我们在(44)式中作变量代换 $x = \beta\hbar\omega$ ，从而

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (47)$$

所以关键在于算出积分 $I = \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}$ ，后文会更仔细地考察这一类积分，现在我们只需要知道结果， $I = \Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$ 。所以最终可以得到光子气的能量密度 $\mathcal{E} \equiv E/V$ 为

$$\mathcal{E} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4. \quad (48)$$

为了计算其它热力学量，让我们先来计算光子气的巨热力学势 Φ ，

$$\Phi = -k_B T \log \Xi = \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (49)$$

通过分部积分可以去掉对数，结果是

$$\begin{aligned} \Phi &= -\frac{V\hbar}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= -\frac{V}{3\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= -\frac{V\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4. \end{aligned} \quad (50)$$

进而即有光子气的压强为

$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V}|_T = \frac{\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4 = \frac{1}{3} \mathcal{E} = \frac{E}{3V} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} E. \quad (51)$$

进一步还可以算得光子气的熵和热容，分别为

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}|_V = \frac{4V\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^3, \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T}|_V = \frac{4V\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^3. \quad (52)$$

3.2 声子气

很难想象有什么物质能比气体和固体之间的差异更大。然而，令人相当惊讶的是，我们可以利用对气体的研究来准确理解固体的某些特性。请看图(1)中所示的原子晶体：单个原子被牢牢固定在晶格位置——它们显然不会像气体那样运动。但这些原子的振动（即声波）却可以采用与光子相同的理论框架进行处理。

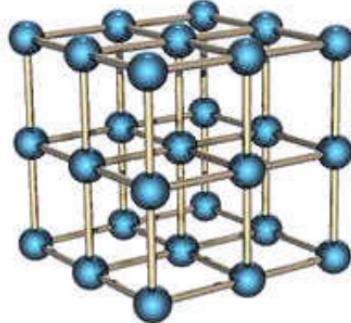


Figure 1: 固体的晶格结构

声波很类似于真空中的电磁波，电磁波的量子是光子，声波的量子就叫声子，声波和电磁波的类似性使得我们想到，类似于光子气，声子也会在固体中形成声子气。然而，声波和电磁波也有一些不同：首先，声波的传播速度比光波慢得多，其速度取决于材料的刚度和密度，这里我们将忽略声速可以依赖于波长和方向的事实，把声速记作 c_s ，看作常数。其次，光波必须横向极化，而声波也可以纵向极化，所以声波有3个独立的极化(两个横向加一个纵向)而不是2个。简单起见，我们将假设这三个极化有相同

的声速。最后,光波的波长可以任意短,但是声波波长不可能短过固体中相邻原子的间距。

为了考察声子气,首先要考察单声子态的数目。问题是,固体声波到底有多少单粒子态呢?为了回答这个问题,我们来数一下固体的自由度数目,假设固体总共有 N 个原子,那么由于每个原子有3个自由度,所以固体总的自由度数目就是 $3N$ 。注意,所谓自由度数目,就是我们可以变动固体的独立方式的数目。现在,假设我们通过弹性波(也就是声波)的方式变动固体,在量子力学的意义上,也就是通过激发声子的方式来变动固体。我们可以激发一个声子到单粒子的第一激发态、或者第二激发态等等,所以变动固体的方式数目就是我们可以如何激发单个声子(也就是把声子激发到哪个单粒子态上)的方式数,显然,这个数目正是声子的单粒子态数目。从而单声子态的总数目就是 $3N$ 。

另一方面,正如前文说过的,单粒子态的总数目近似由积分 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}$ 给出。当然,对于声波,由于其波长 λ 最短也只能到固体中相邻原子间距的程度,因此对波矢量 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ 的积分是有上限的。实际上,固体物理的知识告诉我们,由于晶格的周期性,这个积分只能限制在所谓的第一布里渊区BZ(至于什么是第一布里渊区,限于篇幅请读者参阅固体物理书,或者问AI),另外,由于声子有3个独立的极化,所以最终的结果还要乘以3倍。总之,固体的单粒子态数目将由 $3\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k}$ 给出,也即是说,单粒子态的数目由第一布里渊区的体积决定。综合这两段的论证,我们可以得出,

$$3N = 3\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k}. \quad (53)$$

为了估算积分 $3\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k}$,我们设想给声子频率引入一个上限 ω_D (称作德拜频率),并代入色散关系 $\omega = c_s k$,用相应的球坐标积分代替真正的布里渊区积分,从而即有

$$3\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k} = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 c_s^3}. \quad (54)$$

由于单声子态的总数目为 $3N$,所以 ω_D 由下式决定

$$3N = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 c_s^3}. \quad (55)$$

与德拜频率相应的，通常还会引入一个德拜温度 T_D ，它也就是最高频率 ω_D 的声子开始被激发的温度，定义是

$$T_D \equiv \hbar\omega_D/k_B. \quad (56)$$

德拜温度的范围从软质材料（如铅）的约100K，到硬质材料（如金刚石）的2000K不等。大多数材料的德拜温度都在室温附近（ ± 100 K左右）。

完全类似于光子气，声子气的巨配分函数为

$$\begin{aligned} \log \Xi &= -3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega(\mathbf{k})}) \\ &= -\frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \end{aligned} \quad (57)$$

类似的，可以得到声子气的总能量 E 为

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log \Xi = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (58)$$

在上述积分中作 $x = \beta\hbar\omega$ 的变量代换，并注意到积分上限变为 $x_D = T_D/T$ ，则有

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} (k_B T)^4 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (59)$$

上述积分并不能解析地积出来，为了得到一些有用的结果，我们考虑两个极限情况：首先， $T \ll T_D$ 的低温极限，这个时候积分上限可以近似为正无穷，相应的结果我们在光子气的相关讨论中见过了。这时候可以算出热容正比于 T^3 ，

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 V k_B^4}{5\hbar^3 c_s^3} T^3, \quad (T \ll T_D). \quad (60)$$

代入德拜温度的相关公式，即有

$$C_V = N k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3. \quad (61)$$

其次，考虑 $T \gg T_D$ 的高温极限，这时候可以将下面的积分近似成

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{T_D/T} dx (x^2 + \dots) = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 + \dots \quad (62)$$

代入(59)式, 可以算得这时候的热容为

$$C_V = \frac{V k_B^4 T_D^3}{2\pi^2 \hbar^3 c_s^3} = 3Nk_B, \quad (T \gg T_D). \quad (63)$$

对这个结果的物理解释是, 在高温时, 固体原子近似可以看作是相互独立的振子, 按照能量均分定理, 每个振子自由度贡献的热能是 $k_B T$ (一半是动能, 一半是弹性势能), $3N$ 个振子自由度的热能就是 $3Nk_B T$, 相应的热容就是 $3Nk_B$ 。不过, 高温时固体的这个热容结果是人们早就知道的, 声子气模型真正的成功之处在于预言了低温时固体的热容正比于 T^3 。这里需要注意的就是, 低温时固体的热容主要由声子贡献, 当然, 对于金属导体, 相应的热容还要加上传导电子的贡献, 稍后我们会讨论这一贡献。

4 玻色-爱因斯坦统计

光子气和声子气都是理想玻色气体, 但是它们的粒子数都不守恒, 从而化学势为零。本节我们考察粒子数守恒的(从而化学势不为零)的理想玻色气体。

4.1 理想玻色气体的统计力学

假设单个玻色粒子的能量为 $\epsilon(\mathbf{k}, \sigma)$, 式中 σ 是此玻色子的自旋量子数(也就是其自旋 z 分量的本征值), 当系统处于一个外界磁场中时, 由于自旋与外界磁场的耦合, 单粒子态的能量本征值可以依赖于 σ 。记相应的粒子数算符为 $\hat{N}(\mathbf{k}, \sigma)$, 其本征值为 $n(\mathbf{k}, \sigma)$, 并记 μ 为化学势。则很显然

$$H - \mu \hat{N} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) - \mu) \hat{N}(\mathbf{k}, \sigma). \quad (64)$$

完全类似于前面对光子气的讨论, 可以得到此玻色气体的巨配分函数为

$$\Xi = \text{Tr}(e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}) = \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) - \mu)}}. \quad (65)$$

或者也可以写成

$$\log \Xi = - \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \log(1 - z e^{-\beta \epsilon(\mathbf{k}, \sigma)}), \quad (66)$$

式中 $z = e^{\beta\mu}$, 而且我们已经把对 \mathbf{k} 的求和近似成积分了。

特别的, 如果没有外场, 而且玻色子是非相对论的, 则这时候

$$\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (67)$$

式中 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 为粒子的动量。代入上面的式子, 即有

$$\begin{aligned} \log \Xi &= -(2s+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} \log(1 - ze^{-\beta\mathbf{p}^2/2m}) \\ &= -(2s+1) \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 dp \log(1 - ze^{-\beta p^2/2m}), \end{aligned} \quad (68)$$

式中 s 是粒子自旋, 由于是玻色子, 所以 s 应该是整数。不妨进行 $x = (\beta p^2/2m)$ 的变量代换, 则上式成为

$$\log \Xi = -(2s+1) \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{2} (2m/\beta)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} dx \log(1 - ze^{-x}). \quad (69)$$

下面处理上式中的积分

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty x^{1/2} dx \log(1 - ze^{-x}) = - \int_0^\infty x^{1/2} dx \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{z^n}{n} e^{-nx} \\ &= - \sum_n \frac{z^n}{n^{5/2}} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_n \frac{z^n}{n^{5/2}}. \end{aligned} \quad (70)$$

代入(69)式, 并整理得

$$\log \Xi = (2s+1) V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \frac{z^n}{n^{5/2}}. \quad (71)$$

正与前文用不同方法算出来的结果(34)完全吻合(取 $s = 0$)!

将 $\log \Xi$ 对化学势求偏导可以求出系统热平衡时的平均粒子数(依然记为 N), 具体来说是

$$N = z \frac{\partial \log \Xi}{\partial z}. \quad (72)$$

根据(66)式, 不难得到

$$N = \sum_\sigma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(\mathbf{k}, \sigma)} - 1}. \quad (73)$$

很显然，式中

$$\langle \hat{N}(\mathbf{k}, \sigma) \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon(\mathbf{k}, \sigma)} - 1} \quad (74)$$

就是单粒子态 (\mathbf{k}, σ) 上占据的平均粒子数。

特别的，单粒子基态 $\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = 0$ 上的占据粒子数为

$$N_0 = 1/(z^{-1} - 1) = z/(1 - z), \quad (75)$$

物理上，单粒子基态上的玻色子数目当然大于等于零，因此必有

$$0 < z \leq 1 \Rightarrow \mu < 0. \quad (76)$$

注意，玻色气体的化学势是负的，这意味着当我们向体系加入一个新的粒子时，体系的自由能反而会减少。这个初看起来反直觉的结果其实是因为，每给系统增加一个玻色子，其内能的增加很少(因为这个粒子可以和能量较低的那些粒子占据同一个单粒子态)，然而由于增加了一个物理自由度，故而使得体系的熵增加了一，当这个粒子与其他粒子平衡以后它就将体系总内能中的一份 $k_B T$ 转化为热运动能量，因此总的效果是使得体系的自由能减少了！

另一方面，根据更特殊一点的(71)式，不难得到这种情况下的平均粒子数 N 为

$$N = (2s + 1)V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \frac{z^n}{n^{3/2}}. \quad (77)$$

但是，归根结底，(77)式是通过算(69)式的积分算出来的，积分的数学定义要求，被积的每一个单粒子态对结果的贡献都小到可以忽略积分才有意义，但是，我们已经看到，基态 $\epsilon = 0$ 贡献的粒子占据数是 $z/(1 - z)$ ，尤其当 $z \rightarrow 1$ 时，并不是一个小到可以忽略的值。所以，我们要将积分下限 $\epsilon = 0$ 处的这个贡献手动地加上去(原来的积分可以看作是从 $\epsilon = 0^+$ 开始的)，进而把粒子数写成

$$N = (2s + 1) \left[\frac{z}{1 - z} + V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \frac{z^n}{n^{3/2}} \right]. \quad (78)$$

式中右边的第二项是激发态上的粒子总数，可记作 N_{ex} 。

为了联系关于平均粒子数的这两个式子(73)式和(77)式。我们定义如下函数

$$\phi_\alpha(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (79)$$

不难进行如下推导

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{zx^{\alpha-1}e^{-x}}{1 - ze^{-x}} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} z \int dx x^{\alpha-1} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} z^n e^{-nx} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{n=1}^{\infty} z^n \int dx x^{\alpha-1} e^{-nx} = \sum_n \frac{z^n}{n^\alpha}. \end{aligned} \quad (80)$$

特别的, $\phi_\alpha(1) = \zeta(\alpha)$, $\zeta(\alpha)$ 是黎曼Zeta函数。

利用上面函数 $\phi_\alpha(z)$, 显然可以将(71)式和(78)式分别重写为

$$\log \Xi = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} \phi_{5/2}(z), \quad N = (2s+1) \left[\frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} \phi_{3/2}(z) \right]. \quad (81)$$

式中 $\lambda_T = 1/\sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}}$ 是所谓的热力学波长。注意到 $-k_B T \log \Xi = \Phi = -PV$, 最后的等于号是用了Gibbs-Duhem关系式, P 为玻色气体的压强, 进而由(81)式, 有

$$P = (2s+1)k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} \phi_{5/2}(z). \quad (82)$$

当单粒子能量不依赖于 σ 时, 人们常常把对 \mathbf{k} 的积分转换成对单粒子能量 ϵ 的积分, 转换办法是定义

$$(2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} = \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon, \quad (83)$$

式中 $g(\epsilon)$ 称为单粒子态的态密度, 不难看出对于 $\epsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{p}^2/2m$ 的情形, $g(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2}$ 。利用这个办法就可以把(66)式改写成

$$\log \Xi = - \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \log(1 - ze^{-\beta\epsilon}). \quad (84)$$

注意到 $g(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2}$, 进而 $d\epsilon g(\epsilon) = \frac{2}{3}d(\epsilon g(\epsilon))$, 进而可以对上面这个式子分部积分, 并得到

$$\log \Xi = \frac{2}{3}\beta \int d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (85)$$

注意到 $k_B T \log \Xi = PV$, 所以,

$$PV = k_B T \log \Xi = \frac{2}{3} \int d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (86)$$

另一方面, 系统的平均能量 E 为(利用(84)式)

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = \int d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (87)$$

很显然

$$PV = \frac{2}{3}E. \quad (88)$$

注意, 这个结果与光子气的 $PV = \frac{1}{3}E$ 明显不同, 因为光子气是极端相对论性的, 而这里的玻色气体是非相对论性的。

4.2 玻色-爱因斯坦凝聚

为了简单起见, 本节仅以 $s = 0$ 的玻色气体为例进行讨论。

根据(78)式

$$N_{\text{ex}}/V = \frac{1}{\lambda_T^3} \phi_{3/2}(z),$$

很显然, N_{ex} 与体积 V 成正比, 而基态的占据粒子数为 $N_0 = z/(1-z)$ 与体积 V 无关, 所以只要 z 不趋于 1, 那么与 N_{ex} 相比 N_0 就可以忽略, 这时近似就有 $N_{\text{ex}} = N$ 。另外, 给定总粒子数 N , 假设让温度从一个很高的值开始降低, 则随着温度的降低, 热波长 $\lambda_T \sim \hbar\sqrt{\beta}$ 就会逐渐增加, 则由上式可知, z (从而 $\phi_{3/2}(z)$) 也必然要逐渐增加, 但是 z 的取值范围为 $0 < z \leq 1$, 所以必然有一个临界的低温值 T_c , 它相应于 $z = 1$ 。

现在, 假设我们有一团玻色气体, 其粒子数密度为 $n = N/V$, 因此粒子间的平均距离为 $1/\sqrt[3]{n}$, 这些粒子分别处于动量为 p 的量子态, 并与热源保持着热平衡。则由

$$n = \frac{1}{\lambda_T^3} \phi_{3/2}(z),$$

可以反解出体系的化学势。此外，我们还应注意到， $p < \hbar\sqrt[3]{n}$ 的那一部分态，其波函数是有相互交叠的，当考虑到热力学涨落的退相干效应时，这些相互交叠的相干性可能被抹平，也可能没有被抹平，这主要取决于热波长 λ_T 的大小，也就是取决于温度的大小。

让我们先从比较高的温度开始，它相应于 $z \sim 0$ 的极限(前面说过 z 随温度的降低而增加)，此时，只要 $\sqrt[3]{n} > \lambda_T$ ，则，所有的量子力学相干性都被热力学涨落抹平了，因此是一种遵循经典统计的气体。另外，此时还有 $n \approx \frac{1}{\lambda_T^3} z$ ，或者写成

$$\frac{1}{n} / \lambda_T^3 \approx \frac{1}{z}.$$

因此 $z \sim 0$ 意味着上式左边很大。这个式子的物理意义是说，在经典极限下，每个粒子所占据的平均距离远远大于热力学波长，这正是我们期望的图象。另外，由于热力学波长就是系统典型的热力学涨落的尺度，因此，经典极限说的就是，相比粒子的间距而言，热力学涨落局域得很好，他消去了任何两个粒子波函数间的交叠，同时使得它们之间的热力学关联均较小。

而随着我们慢慢地降低温度，热力学波长开始渐渐增加，而 z 也开始慢慢的增大，化学势也随之而改变，当热波长 λ_T 变得与粒子间距 $1/\sqrt[3]{n}$ 相当时（若认为前面 $z \sim 0$ 极限下得到的关于 z 的式子依然可以定性的说明问题的话，这就相当于 $z \sim 1$ ），此时那些波长大于粒子间距，即 $\hbar/p > 1/\sqrt[3]{n}$ ，的粒子态之间的波函数交叠开始不能被热力学涨落所抹平了，这时这些能级比较低的态间的波函数交叠就变得重要。这些态，而尤其是 $p = 0$ 的基态，波函数开始重叠得厉害，而这种相干叠加就使得基态上的占据的粒子越来越多

$$N_0 = \frac{z}{1 - z}.$$

这个相干叠加的过程是链式的，因此玻色-爱因斯坦凝聚就在瞬间发生了，总的粒子中有一个很大的份额 N_0 都凝聚到基态上去了(从而这时 N_{ex} 与粒子总数 N 有明显差别)， N_0 是如此之大，使得 z 基本就是1， $z = 1$ 。我们可以由此得出临界温度 T_c ，

$$N = \left(\frac{m}{2\pi\beta_c\hbar^2} \right)^{3/2} \phi_{3/2}(1).$$

假如我们继续降低温度，热波长越来越长，远远地超过粒子的平均间距，热力学涨落引起的退相干效应越来越弱，所有波长大于粒子间距，即 $\hbar/p > 1/\sqrt[3]{n}$ ，的粒子态的波函数交叠均得到保持，基态上凝聚的粒子数持续增加，而 z 越来越精确地等于1，因此，凝聚发生以后(即对 $T < T_c$)，激发态上的粒子数随着温度的变化规律为

$$N_{\text{ex}} = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \phi_{3/2}(1) = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$

因此凝聚量对温度的依赖关系为

$$N_0 = N - N_{\text{ex}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right].$$

在临界温度 T_c 之上，基态上凝聚的粒子数可以忽略，根据(82)式，这时玻色气体的压强为

$$P = k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} \phi_{5/2}(z). \quad (89)$$

然而，当 $T < T_c$ 时， $z = 1$ ，从而压强变成

$$P = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \phi_{5/2}(1) \sim T^{5/2}, \quad (90)$$

特别的，这时候的压强与粒子数密度 N/V 没有关系。

如果，我们研究热容曲线，则会发现，玻色-爱因斯坦凝聚有点类似于液氮超流相变，由于热容曲线的形状、液氮超流的那种相变被称之为 λ 相变。

玻色-爱因斯坦凝聚体（常简写为BEC）终于在1995年得以实现，距离其理论预言约70年。首批实现的BEC由铷、钠或锂原子构成，原子数在 $N \sim 10^4 \rightarrow 10^7$ 之间。形成这类凝聚体所需的相变温度极低，约为 $T_c \sim 10^{-7}$ K。图(2)展示了揭示凝聚体存在的标志性伪彩色分布图：将原子囚禁于磁阱后关闭磁场，经过短暂时间 t ，当原子移动 $\hbar k t / m$ 距离时拍摄原子云图像。通过原子扩散情况可推知原子云的动量分布，如图(2)所示。最后两幅图中出现的尖峰证实确有大量原子处于动量基态（由于有限势阱与海森堡不确定关系，该状态并非 $k = 0$ 态）。BEC的发现者——博

尔德的埃里克·康奈尔、卡尔·维曼与MIT的沃尔夫冈·克特勒共同获得了2001年诺贝尔物理学奖。

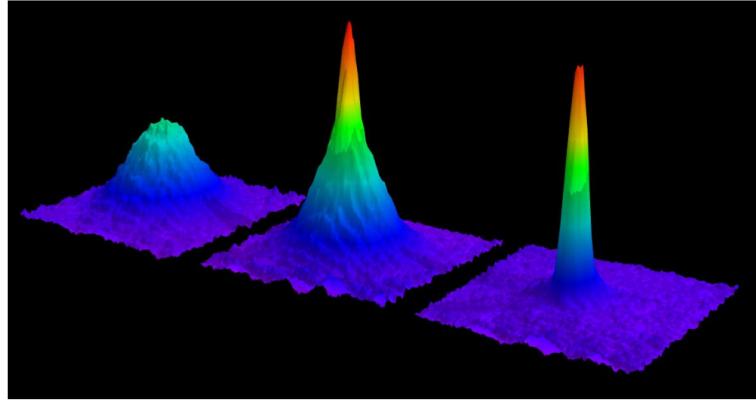


Figure 2: 这是取自麻省理工学院Ketterle实验室的铷原子速度分布图。左图显示的是温度高于临界温度 ($T > T_c$) 时、凝聚体即将形成前的情况；中图和右图则都显示出玻色-爱因斯坦凝聚体 (Bose-Einstein condensate) 的存在。

5 费米-狄拉克统计

那么如果是化学势不为零的费米子理想气体，它满足的统计力学又应该是怎样的呢？

为此，假设单个费米子的能量本征值为 $\epsilon(\mathbf{k}, \sigma)$ ，依然记单粒子态 (\mathbf{k}, σ) 上占据的费米子数目为 $n(\mathbf{k}, \sigma)$ ，由于泡利不相容原理，同一个单粒子态最多只能被一个费米子占据，所以与玻色子不同，这里 $n(\mathbf{k}, \sigma) = 0, 1$ 。进而即有费米气体的巨配分函数为

$$\Xi = \text{Tr}(e^{-\beta(H - \mu\hat{N})}) = \prod_{\mathbf{k}, \sigma} (1 + e^{-\beta(\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) - \mu)}). \quad (91)$$

或者也可以写成

$$\log \Xi = \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \log(1 + ze^{-\beta\epsilon(\mathbf{k}, \sigma)}). \quad (92)$$

类似玻色气体情形，也可以求出系统热平衡时的平均粒子数 N

$$N = z \frac{\partial \log \Xi}{\partial z} = \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon(\mathbf{k},\sigma)} + 1}. \quad (93)$$

很显然，式中

$$\langle \hat{N}(\mathbf{k}, \sigma) \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon(\mathbf{k},\sigma)} + 1} \quad (94)$$

就是单粒子态 (\mathbf{k}, σ) 上占据的平均粒子数。

如果 $\epsilon(\mathbf{k})$ 不依赖于自旋量子数 σ ，那和玻色气体类似，也可以引入态密度 $g(\epsilon)$ ，进而把(92)式写成

$$\log \Xi = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \log(1 + ze^{-\beta\epsilon}). \quad (95)$$

由于是费米子，所以这里态密度中的 s 为半整数。和玻色气体的相关推导完全类似，可以导出

$$E = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} + 1}. \quad (96)$$

当然，依然有 $k_B T \log \Xi = PV$ ，而且，对于 $\epsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{p}^2/2m$ 的非相对论情形，也可以类似地导出 $PV = \frac{2}{3}E$ 。

类似于玻色气体的相关处理，对于 $\epsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{p}^2/2m$ 的非相对论情形，也可以引入 $x = \beta\mathbf{p}^2/2m$ 的变量代换，进而把(92)式写成

$$\log \Xi = (2s+1) \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{2} (2m/\beta)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} dx \log(1 + ze^{-x}). \quad (97)$$

类似地处理上式中的积分

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty x^{1/2} dx \log(1 + ze^{-x}) = - \int_0^\infty x^{1/2} dx \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-z)^n}{n} e^{-nx} \\ &= - \sum_n \frac{(-z)^n}{n^{5/2}} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_n \frac{(-z)^n}{n^{5/2}} = - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \phi_{5/2}(-z). \end{aligned} \quad (98)$$

其中，根据 $\phi_\alpha(z)$ 的定义，有

$$-\phi_\alpha(-z) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-z)^n}{n^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1}. \quad (99)$$

将积分 I 的结果代入(97)式，并整理得

$$\log \Xi = (2s+1)V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} (-) \phi_{5/2}(-z). \quad (100)$$

由此立即有

$$N = z \frac{\partial \log \Xi}{\partial z} = (2s+1)V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} (-) \phi_{3/2}(-z). \quad (101)$$

费米能

根据单粒子态上平均占据的粒子数公式(94)可知，当温度 $T \rightarrow 0$ 时，一个单粒子态要么被占据要么就是空的，即

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{对于 } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{对于 } \epsilon > \mu \end{cases} \quad (102)$$

换言之，在 $T = 0$ 时，如果我们往系统中加入费米子，那它会从最低单粒子能态开始占据起，随着加入的费米子越来越多，占据的单粒子能态也越来越高，直到单粒子能级达到 $\mu(T = 0)$ 为止。通常称最后被占据的这个能级为费米能 ϵ_F

$$\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F. \quad (103)$$

也即是说， $T = 0$ 时，费米能级以下的所有单粒子能级都被占据，而费米能级以上的所有单粒子能级都是空的。

假设我们考虑的是满足 $\epsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{p}^2/2m$ 的非相对论费米子系统，那么很显然，费米能级对应的费米波数 k_F 是 $\hbar k_F = (2m\epsilon_F)^{1/2}$ 。 $T = 0$ 时，所有波矢量满足 $|\mathbf{k}| \leq k_F$ 的单粒子态都被占据，这些被占据的单粒子态构成了波矢量空间的一个半径为 k_F 的球体，称作费米球，其表面就称作费米面，也就是满足 $|\mathbf{k}| = k_F$ 的球面。

为了决定费米能 ϵ_F ，我们注意到总粒子数为 N ，从而

$$N = \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3\mathbf{k} = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = (2s+1) \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2}.$$

或者说

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (104)$$

费米能为费米子系统设定了一个能标。相应的，我们也可以定义费米温度 $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ ，这设定了低温和高温的界限， $T \ll T_F$ 就是低温， $T \gg T_F$ 就是高温。对于金属中的自由电子气而言， $T_F \sim 10^4 \text{ K}$ ，而对于白矮星中的电子而言， $T_F > 10^7 \text{ K}$ 。

也可以计算 $T = 0$ 时系统的平均总能量 E ，为

$$E = \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3 \mathbf{k} \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (105)$$

根据公式 $PV = \frac{2}{3}E$ 即可以得到这时候费米气的压强

$$PV = \frac{2}{5} N \epsilon_F. \quad (106)$$

也即是说，即使在零温时，费米气体也有非零的压强，称作简并压！因为这种压强并非来自于费米子的热运动，而是来自于泡利不相容原理，是因为不同费米子不能处于同一个单粒子态而导致的结果。零温时简并压的存在是费米气体与玻色气体的典型不同，也是费米气体与经典气体的典型不同。正是因为电子简并压抵抗了自引力作用，所以白矮星才能稳定存在。类似的，正是因为中子简并压抵抗了自引力作用，所以才能形成中子星。

低温时的费米气体

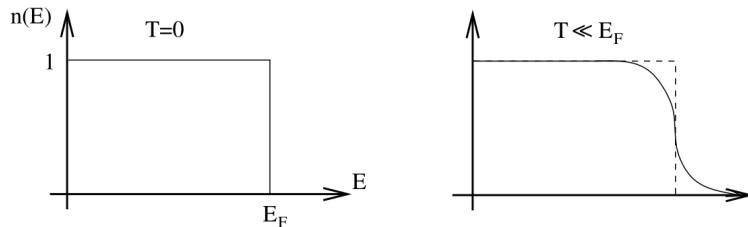


Figure 3: 单粒子态上占据的费米子平均数目。左图是 $T = 0$ 时的情况，右图是 $T \ll T_F$ 的低温时的情况。右图粒子数的分布只在 ϵ_F 附近约 $k_B T$ 的范围内才和左图有明显不同。

现在考虑 $T \ll T_F$ 时的低温费米气体，其单粒子态上占据的平均粒子数如图(3)的右图所示。我们注意到这个粒子数分布只在 ϵ_F 附近约 $k_B T$ 的范围内才和 $T = 0$ 时的情况有明显不同。写出总粒子数和总能量的公式

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} + 1}, \quad E = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon g(\epsilon)}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} + 1}. \quad (107)$$

式中态密度 $g(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2}$ 。

总粒子数 N 当然不依赖于温度 T ，现在，我们宣称这意味着

$$\frac{d\mu}{dT}|_{T=0} = 0. \quad (108)$$

为了证明这一点，我们把 N 对 T 求导，则有

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dT} &= \frac{d}{dT} \int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &= \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \right) \\ &\approx g(\epsilon_F) \int_0^\infty d\epsilon \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\epsilon_F)} + 1} \right). \end{aligned} \quad (109)$$

其中从第二行到第三行我们用到了两点：第一点是，低温时粒子数分布函数只在 ϵ_F 附近有明显的变化，这意味着第二行的积分中被积项只在 ϵ_F 附近才有非零的贡献，因此我们可以把这一行中的 $g(\epsilon)$ 近似为 $g(\epsilon_F)$ 。第二点是，我们利用了 $\frac{d\mu}{dT}|_{T=0} = 0$ ，进而在第三行中将 μ 替换成了零温时的 ϵ_F 。

显式算出上面最后一行中对 T 的求导，即有

$$\frac{dN}{dT} \approx g(\epsilon_F) \int_0^\infty d\epsilon \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T^2} \right) \frac{1}{4 \cosh^2(\beta(\epsilon - \epsilon_F)/2)} \approx 0. \quad (110)$$

积分的最后结果近似为零是因为 $\epsilon - \epsilon_F$ 在 ϵ_F 附近是奇函数，而 \cosh 则是偶函数，而且这个积分仅仅在 ϵ_F 附近才有非零贡献(从而积分下限可以替换成 $-\infty$)。

下面我们就来说，低温时能量 E 对 T 的导数，也就是热容 C_V 。利用和上面类似的近似，我们有

$$\begin{aligned} C_V = \frac{\partial E}{\partial T} &= \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \right) \\ &\approx \int_0^\infty d\epsilon [\epsilon_F g(\epsilon_F) + \frac{3}{2} g(\epsilon_F)(\epsilon - \epsilon_F)] \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\epsilon_F)} + 1} \right). \end{aligned} \quad (111)$$

式中中括号里的项是对 $\epsilon g(\epsilon)$ 进行了泰勒展开，并注意到 $\epsilon g(\epsilon) \sim \epsilon^{3/2}$ 。同样的奇偶性论证告诉我们，中括号里 $\epsilon_F g(\epsilon_F)$ 项最后对积分的贡献是零，但是 $(\epsilon - \epsilon_F)$ 项的贡献非零。

令 $x = \beta(\epsilon - \epsilon_F)$ ，则可以看出上式最后的积分等于

$$C_V \approx \frac{3}{2} g(\epsilon_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{4 \cosh^2(x/2)}. \quad (112)$$

式中的积分当然只是一个数值因子，因此

$$C_V \sim k_B^2 T g(\epsilon_F). \quad (113)$$

这个结果有非常直观的物理解释：低温时，仅仅 ϵ_F 附近大约 $k_B T$ 能量范围的费米子才会参与物理，这样的费米子数目约为 $g(\epsilon_F) k_B T$ ，其中每一个对热能的贡献是 $k_B T$ ，因此总热能是 $g(\epsilon_F) (k_B T)^2$ ，从而热容就是上面给出的结果。

根据(104)式， $N \sim \epsilon_F^{3/2}$ ，而 $g(\epsilon_F) \sim \epsilon_F^{1/2}$ ，所以也可以将上述关于热容的结果改写成

$$C_V \sim N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (114)$$

我们可以将上述理论应用到一个非常重要的领域——金属。我们可以尝试将传导电子——即那些可以在晶格中自由移动的电子——视为一种理想气体。乍一看，这种做法似乎不太可能奏效，因为我们忽略了电子之间的库仑相互作用。然而，事实证明，将金属中的传导电子近似为理想气体的做法效果出奇地好。

根据本节所学内容，我们预期金属的热容会由两个部分贡献组成：晶格振动产生的声子贡献，其随温度变化的关系为 T^3 （参见公式(61)）；如果传导电子表现为理想气体，则根据(114)式，它们应贡献一个线性项。因此，低温下金属的热容可以表示为：

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3. \quad (115)$$

实验数据通常以 C_V/T 对 T^2 作图，因为这样会得到一条看起来很规整的直线。该直线与 C_V/T 轴的截距告诉我们电子部分的贡献。

我们可以大致估算出声子与电子对热容的贡献何时相当。比较式(61)与式(114)，可得出当 $T^2 \sim T_D^3/T_F$ 时两者贡献相等。典型数值 $T_D \sim 10^2$ K与 $T_F \sim 10^4$ K表明，需要将温度降至1K左右才能观测到电子贡献。

多数金属的线性热容系数 γ 与理想气体值相当接近（偏差通常在20%以内）。然而金属中的电子远非自由粒子：其库仑相互作用能至少与动能同等重要。为何理想气体近似仍能如此准确？这一问题由朗道在1950年代作出解释，由此发展的理论——通常称为朗道费米液体理论——构成了现代电子系统研究的理论基础。

索末菲展开

下面我们发展一种更严谨更系统的方式来处理低温费米气。首先我们把粒子数的公式(101)重写如下

$$N = (2s + 1) \frac{V}{\lambda_T^3} (-) \phi_{3/2}(-z). \quad (116)$$

以及由 $k_B T \log \Xi = PV = \frac{2}{3}E$ 和(100)式得出的总能量 E 的公式

$$E = \frac{3}{2}(2s + 1)k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} (-) \phi_{5/2}(-z). \quad (117)$$

在这两个式子中

$$-\phi_\alpha(-z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1}. \quad (118)$$

由于化学势 $\mu > 0$ ，所以低温对应于大 z ，低温展开相应于大 z 展开。为此我们推导函数 $-\phi_\alpha(-z)$ 的一种大 z 展开，称作索末菲展开。首先我们把 $-\phi_\alpha(-z)$ 的积分分裂成两部分

$$\begin{aligned} -\Gamma(\alpha)\phi_\alpha(-z) &= \int_0^{\log z} dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1} + \int_{\log z}^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1} \\ &= \int_0^{\log z} dx x^{\alpha-1} \left(1 - \frac{1}{1 + ze^{-x}}\right) + \int_{\log z}^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1} \\ &= \frac{1}{\alpha} (\log z)^\alpha - \int_0^{\log z} dx \frac{x^{\alpha-1}}{1 + ze^{-x}} + \int_{\log z}^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1}. \end{aligned} \quad (119)$$

对最后一行中的第一个积分我们进行变量代换 $\eta_1 = \log z - x$, 而对第二个积分我们进行变量代换 $\eta_2 = x - \log z$

$$-\Gamma(\alpha)\phi_\alpha(-z) = \frac{1}{\alpha}(\log z)^\alpha - \int_0^{\log z} d\eta_1 \frac{(\log z - \eta_1)^{\alpha-1}}{1 + e^{\eta_1}} + \int_0^\infty d\eta_2 \frac{(\log z + \eta_2)^{\alpha-1}}{1 + e^{\eta_2}}.$$

注意到 $\log z \gg 1$, 又注意到这个式子中的第一个积分被分母的 e^η 压低了, 因此如果我们把这第一积分的上限改成 $+\infty$, 那么多算的部分将大约是 $e^{-\log z} = z^{-1}$ 量级, 在大 z 展开下我们将忽略这个量级的修正, 从而即有

$$-\Gamma(\alpha)\phi_\alpha(-z) \approx \frac{1}{\alpha}(\log z)^\alpha + \int_0^\infty d\eta \frac{(\log z + \eta)^{\alpha-1} - (\log z - \eta)^{\alpha-1}}{1 + e^\eta}.$$

将其中的分子部分进行泰勒展开

$$\begin{aligned} (\log z + \eta)^{\alpha-1} - (\log z - \eta)^{\alpha-1} &= (\log z)^{\alpha-1} \left[\left(1 + \frac{\eta}{\log z}\right)^{\alpha-1} - \left(1 - \frac{\eta}{\log z}\right)^{\alpha-1} \right] \\ &= (\log z)^{\alpha-1} \left[1 + (\alpha-1)\eta/\log z + \dots - 1 + (\alpha-1)\eta/\log z + \dots \right] \\ &= 2(\alpha-1)(\log z)^{\alpha-2}\eta + \dots \end{aligned} \quad (120)$$

代进上面的积分, 进而即有

$$-\Gamma(\alpha)\phi_\alpha(-z) \approx \frac{1}{\alpha}(\log z)^\alpha + 2(\alpha-1)(\log z)^{\alpha-2} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{1 + e^\eta}.$$

对于式中的积分, 我们有

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{1 + e^\eta} &= \int_0^\infty d\eta \frac{\eta e^{-\eta}}{1 + e^{-\eta}} \\ &= \int_0^\infty d\eta \eta e^{-\eta} \sum_{m=0}^{\infty} (-)^m e^{-m\eta} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2} \int_0^\infty du u e^{-u} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2}. \end{aligned} \quad (121)$$

对于式中的求和, 我们有

$$\begin{aligned} 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots &= \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) - 2\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{6^2} + \dots\right) \\ &= \left(1 - \frac{2}{2^2}\right) \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) = \frac{1}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}. \end{aligned}$$

因此, 将上面所有的结果综合在一起, 最终我们有

$$-\phi_\alpha(-z) \approx \frac{(\log z)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\alpha(\alpha-1)}{(\log z)^2} + \dots\right).$$

将这个结果代入前面的(116)式和(117)式, 即有

$$\frac{N}{V} = \frac{(2s+1)}{6\pi^2\hbar^3} (2m\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right). \quad (122)$$

以及

$$\frac{E}{V} = \frac{(2s+1)}{10\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right). \quad (123)$$

根据(122)式, 我们可以把化学势对温度的依赖关系反解出来, 经过一些代数运算, 并利用费米能 ϵ_F 的表达式(104), 可以得到结果为

$$\mu = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 + \dots\right) \quad (124)$$

注意, μ 对温度的领头阶依赖是二次的, 这与之前宣称的 $\frac{d\mu}{dT}|_{T=0} = 0$ 完全吻合。

但, 我们真正想算的是热容的公式, 为此我们用(123)式除以(122)式, 并代入上面关于化学势的结果, 即有

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 + \dots\right). \quad (125)$$

由此立即可以得到低温时的热容

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}|_N = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}. \quad (126)$$

与之前估算的结果(114)完全一致。

6 附录: 从量子统计到经典统计

前面的章节我们讲了经典统计力学, 也讲了量子统计力学。实际上, 经典统计力学可以作为量子统计力学在 $\hbar \rightarrow 0$ 时的经典极限。为了说清楚这个问题, 不妨以单自由度系统的正则系综为例。

这时候系统的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}), \quad (127)$$

这里为了强调算符与普通函数的区别，我们给算符上面加上了一个尖帽子 $\hat{}$ 。系统的配分函数为

$$\mathcal{Z} = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle, \quad (128)$$

式中 $|q\rangle$ 为位置算符 \hat{q} 的本征态，满足 $\langle q' | q \rangle = \delta(q' - q)$ 。问题是，算符 \hat{H} 中既包含了仅依赖于位置算符 \hat{q} 的项，但也同时包含仅依赖于动量算符 \hat{p} 的项，而且由于这两种项不对易，所以我们不能直接将它们因式分解。

不过，利用算符公式

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]} + \dots, \quad (129)$$

并注意到 $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ ，我们有

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{p}^2/2m} e^{-\beta V(\hat{q})} + \mathcal{O}(\hbar). \quad (130)$$

式中 $\mathcal{O}(\hbar)$ 表示与 \hbar 同阶的修正项，在 $\hbar \rightarrow 0$ 的经典极限下，这些修正项可以忽略。

因此，在 $\hbar \rightarrow 0$ 的经典极限下，我们有

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle = \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} e^{-\beta V(\hat{q})} | q \rangle \\ &= \int dq e^{-\beta V(q)} \langle q | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} | q \rangle \\ &= \int dq \int dp e^{-\beta V(q)} \langle q | p \rangle \langle p | e^{-\beta \hat{p}^2/2m} | q \rangle \\ &= \int dq \int dp e^{-\beta H(q, p)} |\langle q | p \rangle|^2 = \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(q, p)}. \end{aligned} \quad (131)$$

式中最后一个等号利用了

$$\langle q | p \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipq/\hbar} \Rightarrow |\langle q | p \rangle|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}. \quad (132)$$

上面的推导告诉我们，在经典极限下，量子的求迹就变成经典的相空间积分，对单自由度系统，积分体积元为 $\frac{dqdp}{2\pi\hbar}$ 。很明显，将这样的推导推广到任意的 m 自由度系统，对应的相空间积分体积元就是

$$d\mu = \frac{dq_1 \cdots dq_m dp_1 \cdots dp_m}{(2\pi\hbar)^m}. \quad (133)$$

正是本书第二章中通过最小相格的方式猜测出来的结果。