高等统计物理

王延颋

2016 年 2 月 15 日

5. 量子配分函数

5.1. 独立粒子系统的统计分布

独立粒子系统是指 N 个粒子间无相互作用的孤立系统。对于**玻色粒子系统**，粒子不可分辨，具有整数自旋，系统波函数满足交换对称性，则系统在简并度为 g_i 的能级 ε_i 上最概然的粒子数（**玻色—爱因斯坦分布**）为

$$n_i = \frac{g_i}{\exp\left[-\beta\left(\mu-\varepsilon_i\right)\right]-1} \tag{5.1}$$

其中 μ 为化学势。对于**费米粒子系统**，粒子不可分辨，具有半整数自旋，系统波函数满足交换反对称性，则系统在简并度为 g_i 的能级 ε_i 上最概然的粒子数（**费米—狄拉克分布**）为

$$n_i = \frac{g_i}{\exp\left[-\beta\left(\mu-\varepsilon_i\right)\right]+1} \tag{5.2}$$

对于经典**玻尔兹曼粒子系统**，粒子可分辨，则系统在简并度为 g_i 的能级 ε_i 上最概然的粒子数（**麦克斯韦—玻尔兹曼分布**）为

$$n_i = \frac{g_i}{\exp\left[-\beta\left(\mu-\varepsilon_i\right)\right]} \tag{5.3}$$

以上三种系统的分布都要满足约束关系

$$\begin{aligned}\sum_i n_i &= N \\ \sum_i n_i\varepsilon_i &= U\end{aligned} \tag{5.4}$$

其中 U 为系统的总能量。

5.2. 量子统计热力学基本公式

因为配分函数包括了平衡态系统的微观态信息，所有表征系统平衡热力学性质的热力学量都可以用配分函数表示出来，因而配分函数起着将系统的微观描述转化为宏观描述的桥梁作用。

5.2.1. 正则系综

对于正则系综，自由能

$$F(N,V,T) = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z(N,V,T) \tag{5.5}$$

对上式取微商，得

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} dN \tag{5.6}$$

与热力学基本方程

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \tag{5.7}$$

对比得到熵、压强和化学势用配分函数表示为

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = k_{\mathrm{B}} \left[\frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z)\right]_{N,V} \\ p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = k_{\mathrm{B}} T \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln Z\right]_{N,T} \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -k_{\mathrm{B}} T \left[\frac{\partial}{\partial N} \ln Z\right]_{V,T} \end{aligned} \tag{5.8}$$

内能用配分函数表示为

$$\begin{aligned} U &= \langle \hat{H} \rangle = \mathrm{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \frac{1}{Z} \mathrm{tr}\left[\hat{H} \exp(-\beta \hat{H})\right] \\ &= -\frac{1}{Z} \mathrm{tr}\left[\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta \hat{H})\right]_{N,V} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathrm{tr}\left[\exp(-\beta \hat{H})\right]_{N,V} \\ &= -\frac{1}{Z}\left[\frac{\partial}{\partial \beta} Z\right]_{N,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right]_{N,V} \end{aligned} \tag{5.9}$$

定容热容量用配分函数表示为

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{N,V} = T\left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]_{N,V} = k_{\mathrm{B}} T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T \ln Z)\right]_{N,V} \tag{5.10}$$

能量涨落为

$$\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = k_{\mathrm{B}} T^2 C_V \tag{5.11}$$

涨落的相对值

$$\left\langle \delta H^2 \right\rangle \equiv \frac{\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle^2}{\left\langle \hat{H} \right\rangle^2} = \frac{k_{\mathrm{B}} T^2 C_V}{U^2} \tag{5.12}$$

对于理想气体，

$$U = N\left(\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T\right), \quad C_V = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \tag{5.13}$$

则

$$\left\langle \delta H^2 \right\rangle \equiv \frac{\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle^2}{\left\langle \hat{H} \right\rangle^2} = \frac{2}{3N} \tag{5.14}$$

即能量涨落反比于$\sqrt{N}$ 。

5.2.2. 巨正则系综

热力学势

$$\Omega\left(\mu, V, T\right) = -k_{\mathrm{B}} T \ln \Xi\left(\mu, V, T\right) \tag{5.15}$$

其中$\Xi\left(\mu, V, T\right)$为巨配分函数。熵、压强和平均粒子数用配分函数表示为

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu,V} = k_{\mathrm{B}}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(T \ln \Xi\right)\right]_{\mu,V} \\ p &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu,T} = k_{\mathrm{B}} T\left[\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi\right]_{\mu,T} \\ N &= \left\langle \hat{N} \right\rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V,T} = k_{\mathrm{B}} T\left[\frac{\partial}{\partial \mu}\ln \Xi\right]_{V,T} \end{aligned} \tag{5.16}$$

以下求巨正则系综的粒子数涨落。先求

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{N}^2 \right\rangle &= \frac{1}{\Xi}\operatorname{tr}\left[\hat{N}^2 \exp\left(-\frac{\hat{H}-\mu\hat{N}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] = \frac{k_{\mathrm{B}}^2 T^2}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \\ \left\langle \hat{N} \right\rangle &= \frac{1}{\Xi}\operatorname{tr}\left[\hat{N} \exp\left(-\frac{\hat{H}-\mu\hat{N}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \end{aligned} \tag{5.17}$$

进一步得到

$$\left\langle \hat{N}^2 \right\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}^2 T^2}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} = \frac{k_{\mathrm{B}}^2 T^2}{\Xi}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{\left\langle \hat{N} \right\rangle \Xi}{k_{\mathrm{B}} T}\right) = k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial \left\langle \hat{N} \right\rangle}{\partial \mu} + \left\langle \hat{N} \right\rangle^2 \tag{5.18}$$

所以粒子数的相对涨落

$$\left\langle \Delta N^2 \right\rangle \equiv \frac{\left\langle \hat{N}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{N} \right\rangle^2}{\left\langle \hat{N} \right\rangle^2} = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{\left\langle \hat{N} \right\rangle^2} \frac{\partial \left\langle \hat{N} \right\rangle}{\partial \mu} \tag{5.19}$$

可以证明对于理想气体此相对涨落 $\sim \dfrac{1}{N}$，因此系统的粒子数越多相对涨落越小。

5.2. 量子配分函数的经典极限

经典系统在正则系综下的配分函数为

$$Z_N\left(V,T\right) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} r \exp\left(-\beta H\left(\left\{\mathbf{p}_i\right\},\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right)\right) \tag{5.20}$$

其中经典哈密顿量

$$H\left(\left\{\mathbf{p}_i\right\},\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V\left(\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right) \tag{5.21}$$

以下证明，**对于独立量子粒子组成的理想气体系统，当温度足够高时，量子正则配分函数趋近于以上的经典配分函数。**

量子正则配分函数为

$$\begin{aligned} Z_N\left(V,T\right) &= \mathrm{tr} \exp\left(-\beta \hat{H}\right) = \sum_n \left\langle n \middle| \exp\left(-\beta \hat{H}\right) \middle| n \right\rangle \\ &= \sum_n \left\langle n \middle| \exp\left(-\beta E_n\right) \middle| n \right\rangle \end{aligned} \tag{5.22}$$

其中 $\left| n \right\rangle$ 为 $\hat{H}$ 的本征矢，相应本征值为 E_n。在坐标表象 $\left\{\mathbf{r}_i\right\}$ 中，

$$Z_N\left(V,T\right) = \sum_n \int \mathrm{d}^{3N} r \Phi_n^*\left(\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right) \exp\left(-\beta \hat{H}\right) \Phi_n\left(\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right) \tag{5.23}$$

其中 $\Phi_n\left(\left\{\mathbf{r}_i\right\}\right)$ 是系统哈密顿量的第 n 个完备正交归一的本征函数，满足给定的边界条件，对于玻色粒子是对称函数，对于费米粒子是反对称函数。

理想气体的哈密顿量只有动能项，于是

$$\hat{H} \Phi_p\left(1,2,\cdots,N\right) = \hat{T} \Phi_p\left(1,2,\cdots,N\right) = E_p \Phi_p\left(1,2,\cdots,N\right) \tag{5.24}$$

其中坐标简写为数字，$E_p = \dfrac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + \cdots + p_N^2\right)$。单个粒子动能算符的本征函数为平面波函数

$$\phi_{\mathbf{p}_i}\left(\mathbf{r}_i\right) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar\right) \tag{5.25}$$

不失一般性，给定体积V中的立方体周期边界条件，动量的可能取值为

$$\mathbf{p}_i = \frac{2\pi\hbar}{V^{1/3}}\mathbf{n} \tag{5.26}$$

其中$\mathbf{n} = \left(n_x, n_y, n_z\right)$，每个分量的取值为$0, \pm 1, \pm 2, \cdots$。

因为理想气体的粒子间没有相互作用，系统的总波函数可以分离变量，写为

$$\Phi_p\left(1, 2, \cdots, N\right) = \hat{A}\Pi \tag{5.27}$$

其中函数

$$\Pi \equiv \phi_1\left(1\right)\phi_2\left(2\right)\cdots\phi_N\left(N\right) \tag{5.28}$$

由量子粒子的不可区分性，算符

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{p=0}^{N-1}\left(\pm 1\right)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\left[\hat{1} \pm \sum_{ij}\hat{P}_{ij} + \sum_{ijk}\hat{P}_{ijk} \pm \cdots\right] \tag{5.29}$$

$\hat{P}$是把单粒子波函数的位置（或者动量）进行交换的算符，正号对应于玻色子，负号对应于费米子。该总波函数的归一化条件为：

当$\alpha = \left\{\mathbf{p}_i\right\}$与$\beta = \left\{\mathbf{p}'_i\right\}$不完全相同时，

$$\int \mathrm{d}^{3N} r \Phi^*_\alpha\left(1, 2, \cdots, N\right)\Phi_\beta\left(1, 2, \cdots, N\right) = 0 \tag{5.30}$$

相同时有

$$\int \mathrm{d}^{3N} r \Phi^*_\alpha\left(1, 2, \cdots, N\right)\Phi_\alpha\left(1, 2, \cdots, N\right) = \begin{cases} 1 & \text{费米子} \\ \prod_i \left(n_{\mathbf{p}_i}!\right) & \text{玻色子} \end{cases} \tag{5.31}$$

玻色子的归一化因子来自于可能有多个粒子$n_{\mathbf{p}_i}$处于同一$\mathbf{p}_i$态。

把公式(5.27)代入(5.23)，得

$$\begin{aligned} Z_N\left(V, T\right) &= \sum_{\{\mathbf{p}_i\}}\int \mathrm{d}^{3N} r \frac{1}{N!}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2\right)\Pi^* \hat{A}^2 \Pi \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\{\mathbf{p}_i\}}\int \mathrm{d}^{3N} r \exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2\right)\Pi^* \hat{A}\Pi \end{aligned} \tag{5.32}$$

上式中第一个等式的$\dfrac{1}{N!}$源于指数项对于动量下标交换不变，而第二个等式的导出用到了$\hat{A}$算符的性质$\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A}$。

当体积$V\to\infty$时，对动量的求和可以用积分代替

$$\sum_{\{\mathbf{p}_i\}}\to\frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3p \tag{5.33}$$

并利用公式(5.28)、(5.25)和(5.26)，公式(5.32)变为

$$\begin{aligned}
Z_N(V,T)&=\frac{1}{\sqrt{N!}}\frac{V^N}{h^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}p\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i^2\right)\Pi^*\hat{A}\Pi\\
&=\frac{1}{\sqrt{N!}}\frac{V^N}{h^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}p\prod_{i=1}^{N}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_i^2\right)\frac{1}{V^N}\prod_{i=1}^{N}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i\cdot\mathbf{r}_i\right)\hat{A}\prod_{i=1}^{N}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i\cdot\mathbf{r}_i\right)\\
&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}p\prod_{i=1}^{N}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_i^2\right)\left(1\pm\sum_{i<j}^{N}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i\cdot\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_j\cdot\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right)\right)+\cdots\right)\\
&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}\left(1\pm\sum_{i<j}^{N}\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\mathbf{p}_i\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_i^2+\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i\cdot\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\mathbf{p}_i\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_i^2\right)}\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\mathbf{p}_j\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_j^2+\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_j\cdot\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\mathbf{p}_j\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}_j^2\right)}+\cdots\right)\\
&=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\left(1\pm\sum_{i<j}^{N}\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda^2}\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)^2\right)\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda^2}\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right)^2\right)+\cdots\right)\\
&=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\left(1\pm\sum_{i<j}^{N}f\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)f\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right)+\cdots\right)
\end{aligned}$$

(5.34)

其中正号对应于玻色子，负号对应于费米子。倒数第三步的导出用到了高斯函数在全空间的积分$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\exp\left(-x^2\right)=\sqrt{\pi}$，倒数第二步的导出用到了高斯生成函数（杨展如第 29 页）

$$\begin{aligned}
\left\langle\exp\left(iqX\right)\right\rangle&=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta}{2}\left(x-\left\langle X\right\rangle\right)^2\right)\exp\left(iqx\right)\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta}{2}\left(x-\left\langle X\right\rangle\right)^2\right)\mathrm{d}x}\\
&=\exp\left(iq\left\langle X\right\rangle-\frac{q^2}{2\beta}\right)
\end{aligned}\tag{5.35}$$

的性质（令$\mathbf{q}=\frac{\sqrt{m}}{\hbar}\left(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i\right)$，$x=\frac{\mathbf{p}_i}{\sqrt{m}}$，$\left\langle X\right\rangle=0$），同时定义函数

$$f\left(\mathbf{r}\right)=\exp\left(-\pi\mathbf{r}^2/\lambda^2\right) \tag{5.36}$$

其中$\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}T}}$是平均热波长。

定义比容$v\equiv\frac{V}{N}$代表平均每个粒子占据的体积。当温度很高时，λ变得很小，系统的

平均间距 $v^{1/3}$ 比 λ 大很多，即

$$\lambda << v^{1/3} \tag{5.37}$$

时 $f \approx 0$，公式(5.34)过渡为经典理想气体的配分函数

$$Z_N\left(V,T\right)=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \tag{5.38}$$

以上推导给我们如下几点物理上的启示：

（1） 从经典统计物理出发直接推导配分函数时，因子 $\frac{1}{N!}$ 是作为量子修正引入的，而以上推导中它是计入波函数对称性的自然结果，物理意义更加清晰；

（2） 式(5.37)明确给出了可以作为经典系统处理的判据，即高温低密度条件；

（3） 对于经典理想气体，粒子间不存在空间关联，而量子理想气体由于粒子的不可区分性会存在空间关联：玻色子呈现有效的吸引作用，费米子呈现有效的排斥作用。

证明：当 f 为小量时，计入一阶量子修正，则式(5.34)中的积分项

$$1\pm\sum_{i<j} f_{ij}^2 \approx \prod_{i<j}\left(1\pm f_{ij}^2\right)=\exp\left(-\beta\sum_{i<j}\tilde{v}_{ij}\right) \tag{5.39}$$

其中

$$\tilde{v}_{ij}=-\frac{1}{\beta}\ln\left(1\pm f_{ij}^2\right)\approx\mp\frac{f_{ij}^2}{\beta} \tag{5.40}$$

从而配分函数

$$Z_N\left(V,T\right)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int d^{3N}p\int d^{3N}r\exp\left(-\beta\left(\sum_i\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\tilde{v}_{ij}\right)\right) \tag{5.41}$$

玻色子的 $\tilde{v}_{ij}$ 为负数，等效于统计吸引；费米子 $\tilde{v}_{ij}$ 为正数，对应于统计排斥。

非理想气体系统的粒子间存在相互作用，推导更为复杂，但是经典极限依然存在。

5.3. 理想气体的统计分布及状态方程

巨正则系综的配分函数可以写为

$$\Xi\left(\mu,V,T\right)=\sum_N z^N Z_N\left(T,V\right) \tag{5.42}$$

其中 $Z_N\left(T,V\right)=\exp\left(-E_N/k_{\mathrm{B}}T\right)$ 为相应的正则配分函数，$z\equiv\exp\left(\mu/k_{\mathrm{B}}T\right)$ 称为**易逸度**。

由(5.4)式有 $E_N=\sum_p\varepsilon_p n_p$ 且 $\sum_p n_p=N$，代入上式得

$$\Xi\left(z,V,T\right)=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_p\}}\prod_p\left(z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)\right)^{n_p} \tag{5.43}$$

当 $N\to\infty$ 时，上式的双重求和等效于对各个 n_p 的独立求和，所以

$$\begin{aligned}\Xi\left(z,V,T\right)&=\left(\sum_{n_0}\left(z\exp\left(-\beta\varepsilon_0\right)\right)^{n_0}\right)\left(\sum_{n_1}\left(z\exp\left(-\beta\varepsilon_1\right)\right)^{n_1}\right)\cdots\\&=\prod_p\left[\sum_{n_p}\left(z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)\right)^{n_p}\right]\end{aligned} \tag{5.44}$$

对玻色气体，$n_p=0,1,2,\cdots$，无穷级数求和的结果为

$$\Xi\left(z,V,T\right)=\prod_p\frac{1}{1-z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)} \tag{5.45}$$

对费米气体，$n_p=0,1$，因而有

$$\Xi\left(z,V,T\right)=\prod_p\left(1+z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)\right) \tag{5.46}$$

巨正则系综的热力学势

$$\Omega=-PV=-k_{\mathrm{B}}T\ln\Xi\left(z,V,T\right) \tag{5.47}$$

从而有

$$\frac{PV}{k_{\mathrm{B}}T}=\ln\Xi\left(z,V,T\right)=\begin{cases}-\sum_p\ln\left(1-z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)\right) & \text{对玻色气体}\\ \sum_p\ln\left(1+z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)\right) & \text{对费米气体}\end{cases} \tag{5.48}$$

而平均总粒子数

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi\left(z,V,T\right) = \begin{cases} \sum_{p}\frac{z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)}{1-z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)} & \text{对玻色气体} \\ \sum_{p}\frac{z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)}{1+z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)} & \text{对费米气体} \end{cases} \tag{5.49}$$

式(5.48)和式(5.49)联合称为状态方程的参数形式。动量为 p 的单态上的平均粒子数为

$$\begin{aligned} n_p &\equiv \left\langle n_p \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{n}_p \frac{1}{\Xi}\exp\left(-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)\right)\right) \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\left\{n_p\right\}} n_p \exp\left(-\beta\sum_p \varepsilon_p n_p\right) \\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_p}\ln\Xi = \frac{z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)}{1\mp z\exp\left(-\beta\varepsilon_p\right)} = \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\varepsilon_p-\mu\right)\mp 1\right)} \end{aligned} \tag{5.50}$$

正号对应费米—狄拉克分布，负号对应玻色—爱因斯坦分布。如果令 $\alpha = -\beta\mu$ ，则形式上与最可几（最概然）分布相同。

当 $V \to \infty$ 时，把求和改为积分 $\sum_p \cdots \to \frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3 p \cdots$，则对于理想费米气体，式(5.48)和(5.49)从直角坐标变为球坐标并积分后得到状态方程

$$\begin{cases} \frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{4\pi}{h^3}\int_0^{\infty}\mathrm{d}p p^2 \ln\left(1+z\exp\left(-\beta p^2/2m\right)\right) \\ \frac{1}{v} \equiv \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3}\int_0^{\infty}\mathrm{d}p p^2 \frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta p^2/2m\right)+1} \end{cases} \tag{5.51}$$

对上式进行改写，得到**理想费米气体的状态方程**

$$\begin{cases} \frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}\left(z\right) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}\left(z\right) \end{cases} \tag{5.52}$$

其中

$$\begin{cases} \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}T}} \\ f_{5/2}\left(z\right) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}x x^2 \ln\left(1+z\exp\left(-x^2\right)\right) = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{\left(-1\right)^{l+1} z^l}{l^{5/2}} \\ f_{3/2}\left(z\right) \equiv z\frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}\left(z\right) = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{\left(-1\right)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \end{cases} \tag{5.53}$$

对于理想玻色气体，式(5.48)和(5.49)的 $\mathbf{p}=0$ 项会发散，因此从积分中分离出来，得

到状态方程

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = -\dfrac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{d}pp^2 \ln\left(1 - z\exp\left(-\beta p^2/2m\right)\right) - \dfrac{1}{V}\ln(1-z) \\ \dfrac{1}{v} \equiv \dfrac{N}{V} = \dfrac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{d}pp^2 \dfrac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta p^2/2m\right)-1} + \dfrac{1}{V}\dfrac{z}{1-z} \end{cases} \tag{5.54}$$

理想玻色气体的状态方程也可以改写为

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = \dfrac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \dfrac{1}{V}\ln(1-z) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \dfrac{1}{V}\dfrac{z}{1-z} \end{cases} \tag{5.55}$$

其中

$$\begin{cases} g_{5/2}(z) \equiv -\dfrac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}xx^2 \ln\left(1 - z\exp\left(-x^2\right)\right) = \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty}\dfrac{z^l}{l^{5/2}} \\ g_{3/2}(z) \equiv z\dfrac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty}\dfrac{z^l}{l^{3/2}} \end{cases} \tag{5.56}$$

由式(5.50)可知$\mathbf{p}=0$态的平均粒子数为

$$\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z} \tag{5.57}$$

对式(5.54)中第二项有不可忽略的贡献，形成玻色—爱因斯坦凝聚。

理想费米气体和玻色气体的内能为

$$\begin{aligned} U(z,V,T) &= \mathrm{tr}\left(\sum_p \varepsilon_p n_p \frac{1}{\Xi}\exp\left(-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)\right)\right) \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(\exp\left(-\beta\sum_p \varepsilon_p n_p\right)\sum_p \varepsilon_p n_p\right) \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\left(\exp\left(-\beta\sum_p \varepsilon_p n_p\right)\right)\Bigg|_{N,V} \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi(z,V,T)\Bigg|_{z,V} \end{aligned} \tag{5.58}$$

注意最后一步把$\dfrac{\partial}{\partial\beta}$和$\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty} z^N$交换顺序时已经设定$z$不变。由热力学势

$$\Omega = -PV = -\frac{1}{\beta}\ln\Xi \tag{5.59}$$

得

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta PV\right)\Big|_{z,V} = -Vf_{5/2}\left(z\right)\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\lambda^3}\right) = \frac{3}{2}PV \tag{5.60}$$

5.4. 李—杨定理

由于在相变点热力学量（例如压强、磁化强度等）会出现奇异性（数值发散），而热力学量与配分函数密切相关，因此产生的有趣问题是是否可以用单一数学表达式描述能反映相变奇点的配分函数？

可以证明，在有限体积的情况下，不会出现热力学量的奇异性，而在热力学极限（体积 $V\to\infty$，粒子密度 $\frac{N}{V}$ 恒定）条件下，奇异性有可能出现。从数学的角度说，这是因为解析函数序列的极限函数不一定是解析的。实际存在的宏观系统可以认为非常接近热力学极限。

李政道、杨振宁用二体吸引刚球势的配分函数从理论上证明了在热力学极限下，相变点的热力学量的奇异性对应于配分函数的零点。