第三章 经典系统：理想气体

本章分别讨论了经典条件和量子条件下的无相互作用粒子，其中量子条件又分为玻色气体和费米气体两种情况。本章的讨论建立在第二章系综理论的基础上，是高度流程化的：先搞清楚系统如何标定微观状态，每种微观状态的能量是多少，再写出系统的配分函数和特性函数，再利用特性函数与热力学关系导出热力学量（熵，平均能量，粒子数，状态方程等）。对于量子条件下的理想气体，还分别讨论了高温和低温的行为。其中对于玻色气体，在低温下由态密度的局限性引出玻色爱因斯坦凝聚。

1. 经典理想气体

1.1. 配分函数与热力学量

对于理想气体，一个单原子分子的能量为$\varepsilon_i = \dfrac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i}$，考虑一个无相互作用的$N$粒子系统，可以写出配分函数：

$$z = \frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}^3\vec{x}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{x}_N \mathrm{d}^3\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}^3\vec{p}_N e^{-\beta\sum_{i=1}^N \varepsilon_i}$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int \left(\Pi_{i=1}^N \mathrm{d}^3\vec{p}_i\right)\left(\Pi_{i=1}^N e^{-\beta\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i}}\right) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \times \Pi_{i=1}^N\left(\sqrt{\frac{2m_i\pi}{\beta}}\right)^3$$

若规定$m_1 = m_2 \cdots = m_m = m$，则有$z = Z^N$，其中$Z = \dfrac{V}{h^3}\left(\dfrac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$. 接着可以导出各大热力学量:

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = -Nk_BT\ln\left[(2\pi mk_BT)^{\frac{3}{2}}Vh^{-3}\right]$$

$$\overline{E} = -\partial_\beta \ln Z = -N\partial_\beta \ln \beta^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2}N\frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}Nk_BT$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_V = Nk_B\ln\left[(2\pi mk_BT)^{\frac{3}{2}}Vh^{-3}\right] - \frac{3}{2}Nk_B$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_T = Nk_BT\left(\frac{1}{V}\right) = \frac{Nk_BT}{V}$$

1.2. 再谈经典理想气体的熵

既然算出了经典理想气体熵的表达式，我们不妨回顾一下吉布斯佯谬。吉布斯佯谬其实问的是熵是不是广延量，即是否满足 $S(N,V) = \lambda S\left(\frac{1}{\lambda}N,\frac{1}{\lambda}V\right)$。对比$S(N,V)$和 $2S\left(\frac{1}{2}N,\frac{1}{2}V\right)$

$$S(N,V) = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B\ln\left[(2\pi mk_BT)^{3/2}Vh^{-3}\right]$$

$$S\left(\frac{1}{2}N,\frac{1}{2}V\right) = \frac{3}{4}Nk_B + \frac{1}{2}Nk_B\ln\left[(2\pi k_BT)^{3/2}\left(\frac{V}{2}\right)h^3\right]$$

推出

$$S(N,V) = 2S\left(\frac{1}{2}N,\frac{1}{2}V\right) + Nk_B\ln(2)$$

发现经典理想气体的熵并不是广延量，这是由经典理想气体的可分辨性造成的，对于量子理论中的全同粒子，熵是广延量。

1.3. 麦克斯韦速率分布

对于一个无相互作用的N粒子经典理想气体系统，微观状态可表示为 $\left(\overrightarrow{x_1},\overrightarrow{p_1},\overrightarrow{x_2},\overrightarrow{p_2},\ \cdots\ ,\overrightarrow{x_n},\overrightarrow{p_n}\right)$.容易得到[1]

$$P|_{\vec{p}_1\in\left[\vec{p}_1^{(0)}+\mathrm{d}\vec{p}_1\right],\vec{p}_2\in\left[\vec{p}_2^{(0)}+\mathrm{d}\vec{p}_2\right],\cdots\vec{p}_n\in\left[\vec{p}_n^{(0)}+\mathrm{d}\vec{p}_n\right]} \propto e^{-\beta\left[\frac{\vec{p}_1^2}{2m}+\frac{\vec{p}_2^2}{2m}+\cdots\frac{\vec{p}_N^2}{2m}\right]}\mathrm{d}^3\vec{p}_1\mathrm{d}^3\vec{p}_2\ldots\mathrm{d}^3\vec{p}_n$$

考虑第一个粒子，有

$$P|_{\vec{p}_1\to\vec{p}_1+\mathrm{d}\vec{p}_1} \propto e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}}\mathrm{d}^3\vec{p}_1$$

[1] 如果你觉得不容易得到的话，回忆一下数理统计：$e^{-\beta\left[\frac{\vec{p}_1^2}{2m}+\frac{\vec{p}_2^2}{2m}+\cdots\frac{\vec{p}_N^2}{2m}\right]}$是一个类似概率密度的东西。

下面计算以能量为变量的概率密度。定义$P|_{\varepsilon\in[\varepsilon_0,\varepsilon_0+\Delta\varepsilon]}\equiv f(\varepsilon_0)\Delta\varepsilon$,不难得到

$$f(\varepsilon_0)\Delta\varepsilon=\int_{\sqrt{2m\varepsilon_0}}^{\sqrt{2m(\varepsilon_0+\Delta\varepsilon)}}\mathrm{d}p\mathrm{d}\theta\sin\theta\mathrm{d}\varphi e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}p^2=(4\pi)(2m\varepsilon_0)e^{-\beta\varepsilon_0}\times\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon_0}}\Delta\varepsilon$$

推出

$$f(\varepsilon)\propto\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon}$$

接着计算以速率为变量的概率密度。定义$P|_{|\vec{v}|\in[v_0,v_0+\Delta v]}\equiv g(v_0)\Delta v$，不难得到

$$g(v_0)\Delta v=\int_{mv_0}^{m(v_0+\Delta v)}\mathrm{d}p\mathrm{d}\theta\sin\theta\mathrm{d}\varphi e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}p^2$$

推出

$$g(v)\propto v^2e^{-\beta\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}$$

这就是麦克斯韦速率分布，根据归一化条件可以定出系数。根据速率分布，我们可以计算一些量：

(1) 最概然速率（Typical speed，v_T）：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\ v^2e^{-\beta\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}=0$$

$$e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2}+v^2e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2}\left(-\frac{1}{2}\beta m\right)=0$$

$$\boxed{v_T=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}}$$

(2) 平均速率（$\overline{v}$）[2]:

$$\boxed{\overline{v}=\frac{\int_0^{+\infty}\mathrm{d}v\,v^2e^{-\beta\frac{1}{2}mv^2}v}{\int_0^{+\infty}\mathrm{d}v\,v^2e^{-\beta\frac{1}{2}mv^2}}=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}}$$

(3)方均根速率（v_s^2）：

$$\boxed{v_s^2\equiv\overline{v^2}=\frac{3k_BT}{m}}$$

[2] 需要用到这两个等式：$\int_0^{+\infty}x^{2n}e^{-\lambda x^2}\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2n+1}}}$，$\int_0^{+\infty}x^{2n+1}e^{-\lambda x^2}\mathrm{d}x=\frac{n!}{2\lambda^{n+1}}$.

2. 理想玻色气体

2.1. 玻色爱因斯坦分布

这里采用巨正则系综[3]导出Bose-Einstein分布：
假设系统有N个粒子，L个单粒子能级：$\varepsilon_1 \le \varepsilon_2 \le \varepsilon_3 \le \dots \le \varepsilon_L$.则一个微观状态可表示为$(n_1, n_2,\dots, n_L)$, s.t.$\sum_i n_i = N$，不难得到总能量 $E = \Sigma_i n_i \varepsilon_i$.因此，在巨正则系综中,出现状态$(n_1, n_2,\dots, n_L)$的概率为：

$$P(n_1, n_2, \cdots n_L) = \frac{e^{-\beta(E-\mu N)}}{z} = \frac{e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)}}{z} \tag{1}$$

其中z为配分函数[4][5]：

$$z = \Sigma_{n_1 n_2 \dots n_L} e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)} = \Pi_i \left[\Sigma_{n} e^{-\beta n(\varepsilon_i - \mu)} \right] = \Pi_i \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \right] \tag{2}$$

不难算出第i个能级粒子数的期望:

$$\overline{n_i} = \Sigma_{n_1 n_2 \dots n_L} P(n_1 n_2 \dots n_L) n_i \tag{3}$$

其中 $\Sigma_{n_1 n_2 \dots n_L}$表示遍历所有微观状态求和。将(1)代入(3),计算得：

$$\overline{n_i} = \Sigma_{n_1 n_2 \dots n_L} \frac{e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)}}{z} n_i = \Sigma_{n_1 n_2 \dots n_L} \frac{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)}}{z} = -\beta \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln z \tag{4}$$

将(2)代入(4)，可得

$$\overline{n_i} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln Z = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \right] = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \tag{5}$$

(5)即为Bose-Einstein分布。

2.2. 理想玻色气体

考虑一个$L \times L \times L$的盒子，波函数为$\psi(\vec{x}) \sim e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$,波矢为$\vec{k} = \left(\frac{2n_x \pi}{L}, \frac{2n_y \pi}{L}, \frac{2n_z \pi}{L} \right)$,不同能级的能量为$\varepsilon_{\vec{n}} \equiv \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \vec{n}^2 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n^2$. 理想玻色气体的单粒子能级由$(n_x, n_y, n_z)$标定，微观状态可以由不同动量态的占据数组成的数组表示:$\{m_{\vec{n}}\}$，可以写出配分函数[6]：

---

[3] 为什么不用正则系综？ 正则系综中存在约束$\sum_i n_i = N$，无法对配分函数进行类似操作。

[4] 下式的n指n_i可能的取值，n可以取到全体正整数是因为巨正则系综粒子数可变。

[5] 我们在计算等比数列求和时，要想级数不发散，必然有$e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} < 1$，即对于任意单粒子能级，$\varepsilon_i > \mu$。因此为保持理论的well-define，我们要求$\mu < 0$.

[6] 这里要求$\mu \leqslant 0$

$$z \equiv \sum_{\{m_{\vec{n}}\}} e^{-\beta\left(\Sigma_{\vec{n}} m_{\vec{n}}\varepsilon_{\vec{n}} - \mu\Sigma_{\vec{n}} m_{\vec{n}}\right)} = \sum_{\{m_{\vec{n}}\}} e^{-\beta\Sigma_{\vec{n}} m_{\vec{n}}(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)} = \Pi_{\vec{n}}\left[\frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}}\right] \tag{6}$$

巨势函数：

$$\Psi \equiv -k_B T \ln z = k_B T \Sigma_{\vec{n}} \ln\left[1-e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}\right] = k_B T \int \mathrm{d}\varepsilon D(\varepsilon) \ln\left[1-e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right] \tag{7}$$

其中$D(\varepsilon) = \Sigma_{\vec{n}}\delta(\varepsilon_{\vec{n}} - \varepsilon)$. 令$n \equiv |\vec{n}|$，当$n \gg 1$时，有$D(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi n^2 dn$. 由此可计算$D(\varepsilon)$：

$$D(\varepsilon) = 4\pi\, n^2 \frac{1}{\frac{d\varepsilon}{dn}} = 4\pi \times \frac{mL^2\varepsilon}{2\pi^2\hbar^2} \frac{1}{\frac{4\pi^2\hbar^2}{mL^2} \times \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}}}} = \frac{2\pi L^3}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon} \quad (h = 2\pi\hbar) \tag{8}$$

把(8)代入(7)，令$\alpha \equiv -\beta\mu$，再对ε做无量纲化处理，令$\varepsilon = k_B T x$，得到

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{V} &= \frac{k_B T}{h^3}\int \mathrm{d}\varepsilon\ \ 2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\ln\left[1-e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right] \\ &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}(k_B T)^{\frac{5}{2}}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\sqrt{x}\ln\left[1-e^{-\alpha-x}\right] \end{aligned} \tag{9}$$

定义fugacity：$Z \equiv e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$, 运用分部积分，(9)可改写为

$$\frac{\Psi}{V} = -\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}(k_B T)^{\frac{5}{2}}\frac{2}{3}\left[\int_0^{+\infty}\frac{x^{3/2}}{e^{\alpha+x}-1}\mathrm{d}x\right]$$

定义：

$$g_\nu(Z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x-1}\mathrm{d}x \tag{10}$$

(9)可进一步改写为

$$\frac{\Psi}{V} = -k_B T\lambda_T^{-3} g_{\frac{5}{2}}(Z) \tag{11}$$

其中λ_T为德布罗意波长：$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$.由此可计算相关热力学量

$$P = -\left.\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right|_{T,\mu} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(Z) \tag{12}$$

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta\Psi) = -V\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} g_{\frac{5}{2}}(Z)\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta^{-\frac{3}{2}}\right) = \frac{3}{2}(k_B T)\frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(Z) \tag{13}$$

$$\overline{N} = -\left.\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right|_{\beta,V,\ldots} = \frac{\partial}{\partial\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\left(\frac{1}{\beta}\ln z\right) = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln z = Z\frac{\partial}{\partial Z}\ln z \tag{14}$$

$$= V\lambda_T^{-3}\, Z\frac{\partial}{\partial Z}(g_{\frac{5}{2}}(Z)) = \frac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(z)$$

注意(14)式最后一步推导用到如下关系：$Z\frac{d}{dZ}g_\nu(Z) = g_{\nu-1}(Z)\ \ (\nu > 1)$. 根据以上结果。可得：

$$\frac{PV}{k_BT} = \frac{V}{\lambda_T^3}g_{\frac{5}{2}}(Z) = \overline{N}\times\frac{g_{\frac{5}{2}}(Z)}{g_{\frac{3}{2}}(Z)} \tag{15}$$

$$\frac{\overline{E}}{\frac{3}{2}k_BT} = \frac{V}{\lambda_T^3}g_{\frac{5}{2}}(Z) = \overline{N}\times\frac{g_{\frac{5}{2}}(Z)}{g_{\frac{3}{2}}(Z)} \tag{16}$$

$$\overline{N} = \frac{V}{\lambda_T^3}g_{\frac{3}{2}}(z)$$

2.3. 高温展开与量子修正

Z趋于0时，$g_\nu(Z)$有如下展开性质：

$$g_\nu(Z) = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{Z^m}{m^\nu} = Z + \frac{Z^2}{2^\nu} + \frac{Z^3}{3^\nu} + \ \cdots \tag{17}$$

当固定粒子数密度 $n = \frac{\overline{N}}{V}$时，考察高温情况$\left(T\to\infty\right)$，有$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}}\to 0$. 根据(14)式，$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{g_{\frac{3}{2}}(Z)}{\lambda_T^3}$不变，因此$g_{\frac{3}{2}}(Z)$也要趋于0. 根据展开式(17)，此时有$Z$趋于0[7].

我们知道 $n\lambda_T^3 = g_{\frac{3}{2}}(Z)$，现定义$y \equiv n\lambda_T^3 = g_{\frac{3}{2}}(Z)$，在$Z$趋于0时可以反解出[8]

$$y = Z + \frac{Z^2}{2^{3/2}} + \frac{Z^3}{3^{3/2}} + \ \cdots \tag{18}$$

可见高温下，y与Z是同阶小量。现在把(18)代入(15)(16):

$$\frac{PV}{k_BT} = \overline{N}\times\frac{Z+\frac{1}{2^{5/2}}Z^2+\ \cdots}{Z+\frac{1}{2^{3/2}}Z^2+\ \cdots} = \overline{N}\times\left[1+\left(\frac{1}{2^{5/2}}-\frac{1}{2^{3/2}}\right)Z+\ \cdots\right]$$

[7] 绝对不要以为$Z = e^{\beta\mu}$,就得出当T趋近于$+\infty$时$Z = 1$的结论，因为μ也是T的函数。

[8] 这里用到了微扰论的标准做法，详细请看本节附录2

$$= \overline{N} \times \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} Z + \cdots \right] = \overline{N} \times \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} y + \cdots \right]$$

其中$\boxed{-\frac{1}{2^{5/2}} y + \cdots}$为量子修正项，其表现为吸引作用，因为$V$比不考虑修正项时要小。同理，有

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \overline{N} k_B T \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} y + \cdots \right]$$

我们还可以计算熵在高温下的量子修正[9]：

$$\begin{aligned} S_c &= -\left.\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right|_{\mu,V} = \frac{U + PV - \mu \overline{N}}{T} = \frac{5}{2} \overline{N} k_B \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \overline{N} k_B \ln Z \\ &= \frac{5}{2} \overline{N} k_B \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} y + \cdots \right] - \overline{N} k_B \ln \left[y - \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \cdots \right] \\ &= \frac{5}{2} \overline{N} k_B - \frac{5}{2^{7/2}} \overline{N} k_B y - \overline{N} k_B \ln y + \overline{N} k_B \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \theta\left(y^2\right) \\ &= \frac{5}{2} \overline{N} k_B - \frac{1}{2^{7/2}} \overline{N} k_B y - \overline{N} k_B \ln y + \theta\left(y^2\right) \end{aligned} \tag{19}$$

其中$\boxed{-\frac{1}{2^{7/2}} \overline{N} k_B y + \theta\left(y^2\right)}$为量子修正项。可以发现，这时$S$满足广延性

$$S_c(N, V, T) = \lambda S_c\left(\frac{1}{\lambda} N, \frac{1}{\lambda} V, T \right)$$

附录1. Γ 函数的一些性质

$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{z-1} dt \quad (\mathrm{Re}\, z > 0)$

$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$

$\Gamma(n) = (n-1)\,!$

$\Gamma(1) = 0! = 1$

$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$

附录2. 微扰论简介

根据$y = Z + \frac{Z^2}{2^{3/2}} + \frac{Z^3}{3^{3/2}} + \cdots$，显然有$y \sim z$. 设$z = c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + \cdots$，把(18)代入上式，有

$$y \approx \left(c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + \cdots \right) + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left(c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + \cdots \right)^2 + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} \left(c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + \cdots \right)^3$$

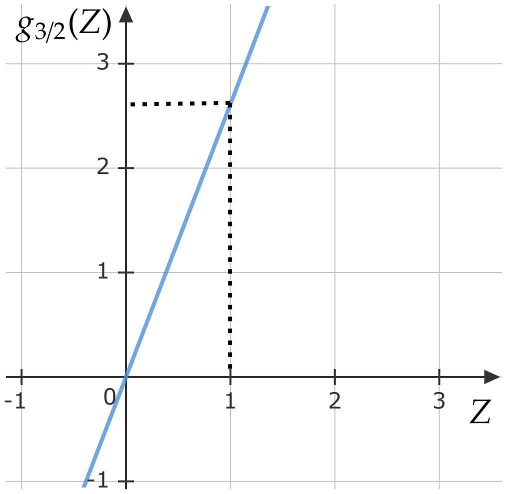
---

[9] $G = \mu N = U - TS + PV$

对比等号两边：
(1) Ist order $\Rightarrow \quad c_1 = 1$
(2) 2nd order $\Rightarrow c_2 + \frac{1}{2^{3/2}}c_1^2 = 0 \Rightarrow c_2 = -\frac{1}{2^{3/2}}$
(3) 3rd order $\Rightarrow c_3 + \frac{2}{2^{3/2}}c_1c_2 + \frac{1}{3^{3/2}}c_1^3 = 0 \Rightarrow c_3 = \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}$

2.4. 态密度及其局限性

回顾$g_\nu(Z)$定义：$g_\nu(Z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x-1}dx$，又$Z$的取值范围[10]为$0\sim1$，则$g_{3/2}(Z)$函数图像大致为



由此可见，$g_{3/2}(Z) \leqslant g_{3/2}(1)$. 定义黎曼ζ函数：$\zeta(\nu) = g_\nu(1)$，则必有

$$g_{3/2}(Z) \leqslant \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{20}$$

又根据(14)，有$n\lambda_T^3 = g_{3/2}(z)$. 我们固定粒子数密度$n$，降低温度$T$，德布罗意波长$\lambda_T$则会增大。那么当$T < T_c \equiv \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left[\frac{n}{\zeta(3/2)}\right]^{2/3}$时，有$g_{3/2}(z) = n\lambda_T^3 > \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$，与(20)矛盾。肖邦有言，有矛盾的地方，就是新物理诞生的地方[11]。那么是什么地方出错了呢？问题出在本章2.2节关于态密度的推导上。我们知道，当$n \gg 1$时，有$D(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi n^2 dn$，然而当$n = 0$很小的时候，这个式子不成立。具体来说，我们之前计算过$D(\varepsilon)\sim\sqrt{\varepsilon}$，如果把零动量的微观占据数也写成态密度的形式，则[12]有$m(0) = \frac{D(0)}{z^{-1}e^0-1} = 0$；而根据玻色爱因斯坦分布，$m(0) = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1}$，0动能项的贡献可以很大，这说明了态密度表示不能很好地处理0动能项，这也就是本节标题态密度的局限性的含义。为了修正这个问题，我们在计算各能级粒子占据数是将0动能项单独计算：

[10] 别忘了$\mu < 0$
[11] 也有可能是程序出bug的地方。
[12] 怕你忘记，m是不同能级上的粒子占据数。

$$m(\varepsilon)=\begin{cases}\dfrac{D(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1} & \varepsilon>0\\ \dfrac{1}{Z^{-1}-1}=\dfrac{Z}{1-Z} & \varepsilon=0\end{cases}\tag{21}$$

相应地，计算平均粒子数时也分开计算：$\overline{N}=\overline{N}_0+\overline{N}_{ex}$，其中$\overline{N}_0$表示基态[13]的平均粒子占据数，$\overline{N}_{ex}$表示激发态的平均粒子占据数。

根据(21)，可以算出 $\overline{N}_0=m(0)=\dfrac{Z}{1-Z}$，$\overline{N}_{ex}=\displaystyle\int_{0^+}^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\ m(\varepsilon)=\dfrac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(z)$. 由此得

$$\overline{N}=\frac{Z}{1-Z}+\frac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(z)\tag{22}$$

对比(14)，发现先前的问题就是漏了0动量项$\dfrac{Z}{1-Z}$.

(1)当 $T>T_c$ 时，$1-Z\gg\frac{1}{\overline{N}}$，即$\frac{1}{\overline{N}\ (1-Z)}\to 0$，又$Z\to 0$，则有 $\frac{\overline{N_0}}{\overline{N}}=\frac{Z}{\overline{N}\ (1-Z)}\to 0$. 这时可以直接写出$\overline{N}$

$$\overline{N}=\frac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(z)=n\lambda_T^3\ \ g_{3/2}(z)$$

(2) 当 $T<T_c$ 时, $1-Z\sim\frac{1}{\overline{N}}$，即$\frac{1}{\overline{N}\ (1-Z)}\to$ 有限值，又$Z\to 1$，则有 $\frac{\overline{N_0}}{\overline{N}}=\frac{Z}{\overline{N}\ (1-Z)}\to$ 有限值。这时$\overline{N}$应分成计算

$$\overline{N}_{ex}=\frac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(1^-)=\frac{V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\tag{23}$$

$$\overline{N_0}=\frac{Z}{1-Z}\tag{24}$$

实际上我们可以写出更紧凑的形式：我们知道T_c由$\overline{N}=\dfrac{V}{\lambda_{T_c}^3}\zeta\left(\dfrac{3}{2}\right)$定义，将其与(23)对比，可得

$$\frac{\overline{N}_{ex}}{\overline{N}}=\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

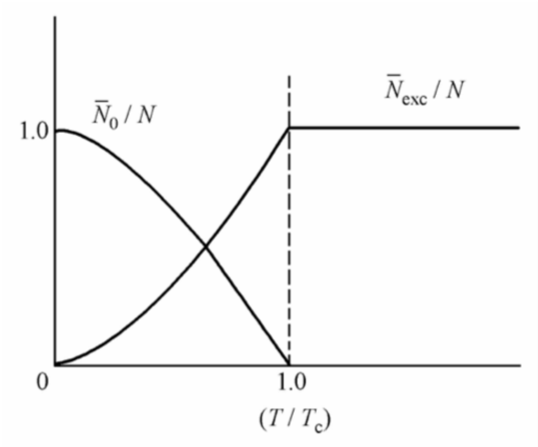
从而推出

[13] 就是$\varepsilon=0$项

$$\frac{\overline{N}_0}{\overline{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

2.5. 玻色爱因斯坦凝聚

我们认为，在$T = T_c$是理想玻色气体发生了相变，这一定程度打破了我们原有的认知，对于没有相互作用的粒子也可能发生相变。$T < T_c$时为玻色爱因斯塔凝聚相，$T > T_c$时是正常相。



我们接下来计算对态密度修正后的理论下，配分函数和各大热力学量较修正前是否有变化。

- **配分函数和巨势函数**

首先计算配分函数和巨势函数，只要把0动能项单独列出即可：

$$z = \Pi_{\vec{n}}\left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}} - \mu)}}\right] = \frac{1}{1 - Z}\Pi_{\vec{n} \neq 0}\left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}} - \mu)}}\right]$$

$$\begin{aligned}\Psi &= -k_B T \ln z = k_B T \ln(1 - Z) + \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right] \\ &= k_B T \ln(1 - Z) - k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(Z)\end{aligned}$$

对比修正前的巨势函数(11)，不难发现，前后只差了$k_B T \ln(1 - Z)$项。

- **压强**

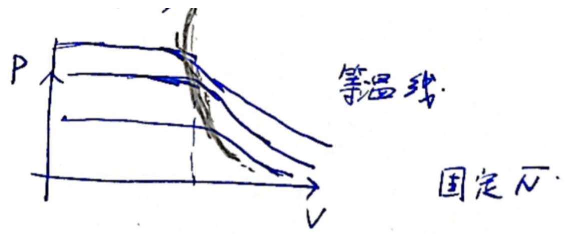
我们接着计算压强：

$$P = -\frac{\partial \Psi}{\partial V}\bigg|_{\mu, T} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(Z)$$

对比修正前的压强(12)，发现没有什么变化，这个结论符合物理直觉：修正前后只是增加了0动能项，但0动能项不会对压强产生贡献。我们知道，$T < T_c$时，$Z \to 1$，即有

$$P=\begin{cases}\dfrac{k_BT}{\lambda_T^3}g_{5/2}(Z) & T>T_c\\ \dfrac{k_BT}{\lambda_T^3}g_{5/2}(1). & T<T_c\end{cases}$$

因此，当 $T>T_c$时，P是T,N的函数$P(T,N)$；而当$T<T_c$时，P是T的函数$P(T)$. 我们固定$\overline{N}$，可以在$P-V$图上做出等温线：



为了更好地理解$P-V$图，我们可以计算$\left.\dfrac{\partial P}{\partial V}\right|_{N,T}$，分成两种情况讨论：

(1) $T>T_c$时[14]，

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{N,T}=\left.\frac{\partial P}{\partial \mu}\right|_{N,T}\times\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{N,T}&=\frac{1}{Z}Z\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{N,T}\left.\frac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}=\frac{k_BT}{\lambda_T^3}\left[Z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}g_{5/2}(Z)\right]\left(\frac{1}{Z}\left.\frac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}\right)\\&=\frac{k_BT}{\lambda_T^3}g_{3/2}(Z)\left(\frac{1}{Z}\left.\frac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}\right)=-\frac{Nk_BT}{V^2}\frac{g_{3/2}(Z)}{g_{1/2}(Z)}\end{aligned}$$

其中最后一步用到结论$\dfrac{1}{Z}\left.\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}=-\dfrac{N}{V^2}\dfrac{\lambda_T^3}{g_{1/2}(z)}$，推导过程如下：由(14)，有

$\dfrac{N}{V}\lambda_T^3=g_{3/2}(Z)$，固定$N,T$不变，等号两边对$V$求偏导

$$-\frac{N}{V^2}\lambda_T^3=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}g_{3/2}(Z)\left.\frac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}$$

运用关系$Z\frac{d}{dZ}g_\nu(Z)=g_{\nu-1}(Z)\ \ (\nu>1)$，再整理一下，即得到

$$\frac{1}{Z}\left.\frac{\partial Z}{\partial V}\right|_{N,T}=-\frac{N}{V^2}\frac{\lambda_T^3}{g_{1/2}(Z)}$$

注意$g_{1/2}(Z)$在Z趋近于0时是发散的，因此在相变临界点上有$\left.\dfrac{\partial P}{\partial V}\right|_{N,T}=0.$

(2)$T<T_c$时，根据先前的分析，$P(T)$只与T有关，显然有$\left.\dfrac{\partial P}{\partial V}\right|_{N,T}=0.$

- **相边界**

[14] 第四个等号用到了 $Z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}g_\nu(Z)=g_{\nu-1}(Z)\ \ (\nu>1)$；

当$T=T_c$时，有

$$P=\frac{k_BT_c}{\lambda_{T_c}^3}g_{5/2}(1) \tag{25}$$

$$n\lambda_{T_c}^3=g_{3/2}(1) \tag{26}$$

联立(25)(26)，消去T_c，由此可求得相边界方程

$$P\cdot\left(\frac{V}{N}\right)^{5/3}=\frac{h^2}{2\pi m}g_{5/2}(1)g_{3/2}^{-\frac{5}{3}}(1)=\frac{h^2}{2\pi m}\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^{\frac{5}{3}}}$$

- **内能和熵**

$$\overline{E}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=\frac{3}{2}k_BT\frac{V}{\lambda_T^3}g_{5/2}(Z)$$

$$S=\frac{U+PV-\mu\overline{N}}{T}=\frac{5}{2}k_B\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(Z)-Nk_B\ln Z$$

对比修正前的式子(13)和(19)，发现内能和熵没有变化，这也是符合物理直觉的。

- **比热C_V**

  对定容比热的讨论也分成两种情况：

(1) $T<T_c$[15]

$$C_V=\left.\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right|_{V,N}=\frac{3}{2}\times\frac{5}{2}k_B\frac{V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

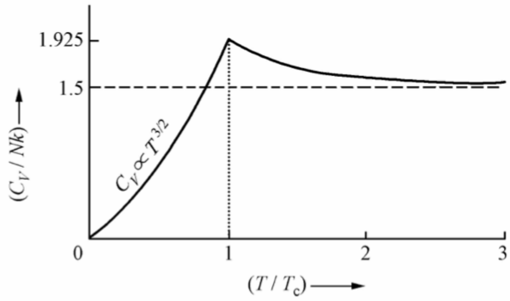
(2)$T>T_c$[16]

$$\begin{aligned}C_V=\left.\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right|_{V,N}&=\frac{15}{4}k_B\frac{V}{\lambda_T^3}g_{\frac{5}{2}}(Z)+\frac{3}{2}k_BT\frac{V}{\lambda_T^3}\left[Z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}g_{\frac{5}{2}}(Z)\right]Z^{-1}\left.\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T}\right|_{V,N}\\&=\frac{15}{4}k_B\left[\frac{V}{\lambda_T^3}\right]g_{\frac{5}{2}}(Z)-\frac{9}{4}Nk_B\frac{g_{3/2}(Z)}{g_{1/2}(Z)}\end{aligned}$$

---

[15] 如果你对结论中的$\frac{5}{2}$感到疑惑，请不要忘记λ_T里也是有T的。

[16] 如果你对最后一个等式怎么来的感到困惑，你最好回顾一下本节讨论压强的部分中对$\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{N,T}$的计算，用到的技术是类似的。



3. 理想费米气体

3.1. 费米狄拉克分布

这里采用巨正则系综导出fermi-Dirac分布：假设系统有N个粒子，L个单粒子能级：

$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \ldots \leq \varepsilon_L$.则一个微观状态可表示为$(n_1, n_2,\ldots, n_L)$, s.t.$\sum_i n_i = N$，$n_i \leq 1$.

不难得到总能量 $E = \Sigma_i n_i \varepsilon_i$. 与Bose-Einstein分布的算法一致，有

$P(n_1, n_2, \cdots n_L) = \dfrac{e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)}}{Z}$和$\overline{n_i} = -\beta \dfrac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln Z$.略有不同的是Z的算法：

$$Z = \Sigma_{n_1 n_2 \ldots n_L} e^{-\beta \sum_i n_i(\varepsilon_i - \mu)} = \Pi_i \left[\Sigma_{n=0,1} e^{-\beta n(\varepsilon_i - \mu)} \right] = \Pi_i \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right] \tag{27}$$

由此可以计算第i个能级粒子数的期望:

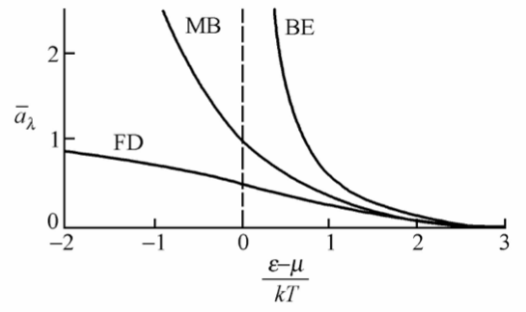
$$\overline{n_i} = -\beta \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \Pi_i \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right] = -\beta \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right] = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \tag{28}$$

(7)即为fermi-Dirac分布。低温极限下,$\beta \to \infty$,$\overline{n_i} = \begin{cases} 0 & \varepsilon_i \geq \mu \\ 1 & \varepsilon_i \leq \mu \end{cases}$

统计总结：我们分别在第二章的推导了麦克斯韦玻尔兹曼分布，在第三章的2.1推导了玻色爱因斯坦分布，在本节推导了费米狄拉克分布。这三个分布实际上可以总结为：

$$\bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\lambda} + \eta}, \quad \eta = \begin{cases} +1, & Fermi - Dirac \\ 0, & Maxwell - Boltzman \\ -1, & Bose - Einstein \end{cases}$$

可以发现在$\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \gg 1$的条件下，三种分布的差别消失。



3.2. 理想费米气体的配分函数与热力学函数

考虑一个$L\times L\times L$的盒子，波函数为$\psi(\vec{x})\sim e^{ik_xx}e^{ik_yy}e^{ik_zz}$,波矢为

$\vec{k}=\left(\frac{2n_x\pi}{L},\frac{2n_y\pi}{L},\frac{2n_z\pi}{L}\right)$,不同能级的能量为$\varepsilon_{\vec{n}}\equiv\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\vec{n}^2=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}n^2$,

微观状态可以由不同动量态的占据数组成的数组表示:$\{m_{\vec{n}}\}$. 上述分析与理想玻色气体相同，不同的地方有二：一是理想费米气体的自旋为$\frac{1}{2}$，有2个内禀自由度，理想费米气体的单粒子能级由$(n_x,n_y,n_z,\sigma=\pm1)$标定[17]；二是由于费米子受泡利不相容原理限制，$m_{\vec{n}}$的取值不再是$[0,+\infty]$间任意正整数，而是限制在0或1两个取值上。可以写出配分函数：

$$z\equiv\sum_{\{m_{\vec{n}},\sigma\}}e^{-\beta\left(\Sigma_{\vec{n}}m_{\vec{n}}\varepsilon_{\vec{n}}-\mu\Sigma_{\vec{n}}m_{\vec{n}}\right)}=\sum_{\{m_{\vec{n}},\sigma\}}e^{-\beta\Sigma_{\vec{n}}m_{\vec{n}}(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}=\Pi_{\vec{n},\sigma}\left[1+e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}\right]\tag{29}$$

巨势函数：

$$\Psi\equiv-k_BT\ln z=-2k_BT\Sigma_{\vec{n}}\ln\left[1+e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}\right]=-2k_BT\int\mathrm{d}\varepsilon D(\varepsilon)\ln\left[1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]\tag{30}$$

与(8)相同，$D(\varepsilon)=\Sigma_{\vec{n}}\delta(\varepsilon_{\vec{n}}-\varepsilon)=\frac{2\pi L^3}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}$，代入(30)，得

$$\begin{aligned}\Psi&=-2k_BT\frac{2\pi L^3}{h^3}(2m)^{3/2}\int\mathrm{d}\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\ln\left[1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]\\&=-2k_BT\frac{2\pi L^3}{h^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\beta\int\mathrm{d}\varepsilon\ \varepsilon^{\frac{3}{2}}\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\end{aligned}$$

定义[18]：$Z\equiv e^{\beta\mu},x\equiv\beta\varepsilon$，定义[19]

[17] 而理想玻色气体的单粒子能级由(n_x,n_y,n_z)标定，因此对于同一个能级$\varepsilon_{\vec{n}}$，玻色子简并度为1，而费米子则为2.

[18] 这个操作在算理想玻色气体的时候就有了。

[19] 这是$f_\nu(Z)\equiv\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\frac{x^{\nu-1}}{Z^{-1}e^x+1}\mathrm{d}x$，和计算玻色气体中定义的$g_\nu(Z)=\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x-1}\mathrm{d}x$是不一样的。

$$f_\nu(Z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\frac{x^{\nu-1}\mathrm{d}x}{Z^{-1}e^x+1} \tag{31}$$

代入$\lambda_T = \dfrac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$，整理上述表达式，有

$$\Psi = -\frac{8}{3}k_B T\frac{L^3}{\sqrt{\pi}}\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}\int \mathrm{d}x\, x^{\frac{3}{2}}\frac{1}{Z^{-1}e^x+1} = -L^3 2k_B T\lambda_T^{-3}f_{5/2}(Z)$$

$$\frac{\Psi}{V} = -2k_B T\lambda_T^{-3}f_{5/2}(Z)$$

压强很好计算：

$$P = -\left.\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right|_{T,\mu} = \frac{2k_B T}{\lambda_T^3}f_{5/2}(z) \tag{32}$$

自然推出$\dfrac{PV}{k_B T} = \dfrac{2V}{\lambda_T^3}f_{5/2}(z)$. 再算一下平均能量[20]：

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z = -2\frac{\partial}{\partial\beta}\lambda_T^{-3}f_{5/2}(Z) = 3k_B T V\lambda_T^{-3}f_{5/2}(Z) \tag{33}$$

我们可以发现一个普适性的式子，对经典理想气体，理想玻色气体和理想费米气体都成立

$$\frac{PV}{\overline{E}} = \frac{2}{3} \tag{34}$$

再来计算一下平均粒子数[21] [22]

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln z = -2V\lambda_T^{-3}\frac{\partial Z}{\partial\alpha}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Z}f_{5/2}(Z) = 2V\lambda_T^{-3}f_{3/2}(Z) \tag{35}$$

定义粒子数密度$n \equiv \dfrac{\overline{N}}{V}$，有

$$\frac{1}{2}n\lambda_T^3 = f_{3/2}(Z) \tag{36}$$

3.3. 高温展开与量子修正

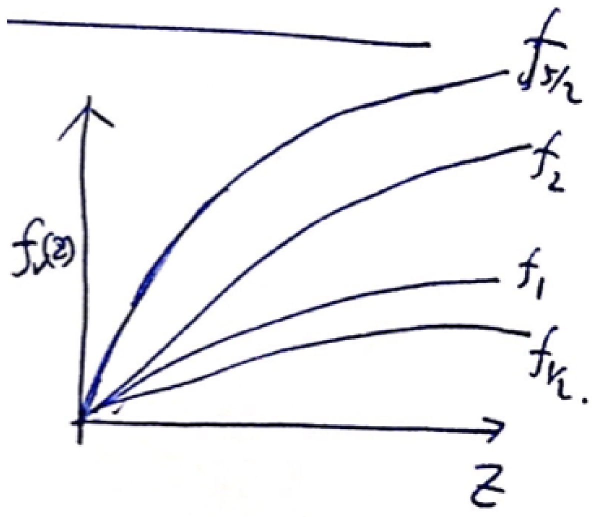
定义$y \equiv \dfrac{1}{2}n\lambda_T^3 = f_{3/2}(Z)$. 考虑高温情况，当$T\to\infty$时，$\lambda_T\to 0$，$y = f_{3/2}(Z)\to 0$. 又根据$f_\nu(Z)$的性质可知，此时$Z\to 0$.

---

[20] 我其实不是很懂这里，我觉得应该是$\overline{E} = \dfrac{3}{2}\times 2k_B T V\lambda_T^{-3}f_{5/2}(Z) - 2\lambda_T^{-3}f_{3/2}(Z)$

[21] 怕你忘了，$\alpha = -\beta\mu$.

[22] 这里用到了$Z\dfrac{\mathrm{d}f_\nu(Z)}{\mathrm{d}V} = f_{\nu-1}(Z)$ $(\nu > 1)$，这与$g_\nu(Z)$是类似的。



我们又知道，当Z是一个小量的时候，$f_\nu(Z)$可以展开为[23]

$$f_\nu(Z)=\sum_{\lambda=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\lambda-1}}{\lambda^\nu}Z^\lambda=Z-\frac{Z^2}{2^\nu}+\frac{Z^3}{3^\nu}+\cdots$$

代到状态方程里算一下

$$\frac{E}{\frac{3}{2}\overline{N}k_BT}=\frac{PV}{\overline{N}k_BT}=\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}=\frac{z-\frac{z^2}{2^{5/2}}+\cdots}{z-\frac{z^2}{2^{3/2}}}=1+\frac{1}{2^{5/2}}y+O\left(y^2\right)$$

再算一算熵

$$S=\frac{U+PV-\mu\overline{N}}{T}=\frac{5}{2}\overline{N}k_B\frac{f_{5/2}(Z)}{f_{3/2}(Z)}-\overline{N}k_B\ln(Z)$$
$$=\frac{5}{2}\overline{N}k_B\left(1+\frac{1}{2^{5/2}}y\right)-\overline{N}k_B\ln y+\frac{1}{2^{7/2}}\overline{N}k_By+O\left(y^2\right)$$

其中$\dfrac{1}{2^{7/2}}\overline{N}k_By+O\left(y^2\right)$是量子修正项。对比玻色气体的熵，发现区别仅在于$y$的一阶项的正负号。这表明在压强相等的条件下，玻色子的量子效应使体积增大，产生排斥作用，这与费米子的量子效应恰恰相反。

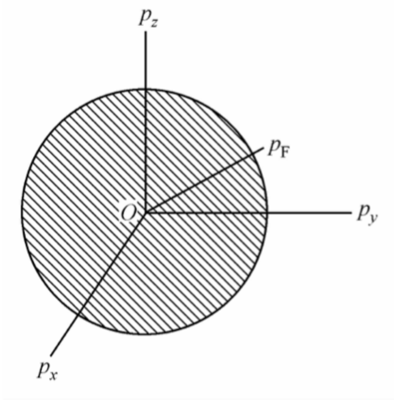
3.4. 零温下的费米面与费米简并压

当$T\to 0$时，$\beta\to\infty$，则

$$\overline{m}_{\vec{n},\sigma}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{n}}-\mu)}+1}=\begin{cases}1 & \varepsilon_{\vec{n}}<\mu\\ 0 & \varepsilon_{\vec{n}}>\mu\end{cases}$$

然后发现在零温下费米气体在动量空间的分布为一个球，球内全是费米气体，球外没有费米气体，这个球叫费米球，球面叫费米面。

[23] 对比$g_\nu(Z)$的展开式，发现差别无非是偶次项前多了个负号。



由$m(\varepsilon)=\dfrac{2D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$，可知在零温下，且$\varepsilon<\mu$时，有$m(\varepsilon)=2D(\varepsilon)$. 由此可以计算总粒子数[24]

$$N=\int_0^{\varepsilon_F}\mathrm{d}\varepsilon\ m(\varepsilon)=2\int_0^{\varepsilon_F}\mathrm{d}\varepsilon\ D(\varepsilon)=2\times\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F}d\varepsilon\sqrt{\varepsilon}=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{3/2}$$

由此可算出费米能ε_F，它由粒子数密度n完全决定

$$\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$
$$P_F^2/2m=\varepsilon_F$$

其中 $h=2\pi\hbar$. 在零温极限下，$\mu\equiv\varepsilon_F$，由粒子数密度n完全决定。接下来计算零温总能量：

$$\overline{E}_0\equiv 2\int_0^{\varepsilon_F}d\varepsilon\ \varepsilon D(\varepsilon)=\frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

推出：

$$\varepsilon_0\equiv\frac{E_0}{N}=\frac{3}{5}\varepsilon_F$$

计算压强有两种方法，按照常规做法比较繁琐：

$$P=-\left.\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right|_{T,\mu}=\left.\frac{2k_BT}{\lambda_T^3}f_{5/2}(Z)\right|_{T\to 0}=\left.\frac{2}{3}\left(\frac{U}{V}\right)\right|_{T\to 0}=\frac{2}{5}\left(\frac{N}{V}\right)\varepsilon_F.$$

更简便的方法是利用(34)：

$$PV=\frac{2}{3}\overline{E}_0=\frac{5}{5}N\varepsilon_F$$

这就是**费米简并压**，可以发现它并不小：$P\propto n^{5/3}$，粒子数密度越大，费米简并压越大。事实上，费米简并压是保持中子星不塌缩成黑洞的主要力量。

---

[24] 这里用到了$D(\varepsilon)=\Sigma_{\vec{n}}\delta(\varepsilon_{\vec{n}}-\varepsilon)=\dfrac{2\pi L^3}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}$.

3.5. 低温极限

根据3.4节的讨论，我们可以得到低温极限[25]的一种定义：$k_BT \ll \varepsilon_F$，这与$n\lambda_T^3 \gg 1$是等价的。我们在$T \neq 0$的低温下，n不变，当$T \to 0$，$\lambda_T \to \infty$，则根据(36)，$f_{3/2}(Z) \to \infty$，因此$Z \to \infty$. $f_\nu(Z)$在$Z \to \infty$时有以下渐进行为：

$$f_{5/2}(Z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\ln Z)^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}(\ln Z)^{-2} + \cdots\right]$$

$$f_{3/2}(Z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln Z)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\ln Z)^{-2} + \cdots\right]$$

$$f_{1/2}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\ln Z)^{1/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{24}(\ln Z)^{-2} + \cdots\right]$$

代入(32)，计算P和$\overline{E}$

$$\frac{PV}{k_BT} = \frac{2V}{\lambda_T^3}\frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\beta\mu)^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}(\ln Z)^{-2} + \cdots\right]$$

结合(35)，整理得

$$PV = \frac{2}{5}N\mu\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 + \cdots\right]$$

$$\overline{E} = \frac{3}{5}N\mu\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 + \cdots\right]$$

再计算一下S:

$$S = \frac{5}{2}\overline{N}k_B\frac{f_{5/2}(Z)}{f_{3/2}(Z)} - \overline{N}k_B\ln Z = \overline{N}k_B\ln Z\left(1 + \frac{1}{2}\pi^2(\ln Z)^{-2} + \ldots\right) - \overline{N}k_B\ln z$$
$$= \frac{1}{2}\pi^2\overline{N}k_B(\ln Z)^{-1} + O\big((\ln Z)^{-2}\big) = \frac{1}{2}\pi^2Nk_B\left(\frac{k_BT}{\mu}\right) + O\big((\ln Z)^{-2}\big)$$

发现当$T \to 0$时，$S \to 0$，符合热力学第三定律。再计算N:

$$N = 2\frac{V}{\lambda_T^3}f_{3/2}(Z) = \frac{2V}{\lambda_T^3}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln Z)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\ln Z)^{-2} + \cdots\right]$$

粒子数密度n:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_1T}{\mu}\right)^2 + \cdots\right]$$

---

[25] 不是零温极限