Day 32-35.

首先讨论 Bose 气体：设 Boson 的自旋为 0，且能量不是很高，可采取非相对论近似。$\Rightarrow \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$。 对于宏观容器中的粒子能级间隔大约为 $\Delta\varepsilon \sim h^2/mL^2 \ll k_BT$。

从而，可以将巨配分函数中求和改为积分：$\Rightarrow \ln \Xi = -\sum_s \ln(1-\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_s)) = -\int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3} \ln(1-\exp(-\alpha-\beta\varepsilon(p))) = \int \frac{V\cdot d^3p}{h^3} \cdot \ln[1-\exp(-\alpha-\beta\varepsilon(p))]$

相空间中 h^3 的大小是一个"小格子"。

$\Rightarrow \int \frac{V\cdot d^3p}{h^3} = \int \frac{4\pi V\cdot p^2 dp}{h^3}$ $\rightarrow$ 动量在 $[p, p+dp]$ 中。 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow d\varepsilon = \frac{p}{m} dp \Rightarrow dp = \frac{m}{p} \cdot d\varepsilon$。

$\Rightarrow \frac{4\pi V\cdot p^2 dp}{h^3} = \frac{4\pi V\cdot p\cdot m\cdot d\varepsilon}{h^3} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\cdot\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$。 从而我们称能量在 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 内的态数量称为态密度 $\Rightarrow g(\varepsilon)\cdot d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot\varepsilon^{\frac{1}{2}}\cdot d\varepsilon$。

从而完成对配分函数的积分：$\ln \Xi = -\int g(\varepsilon)\cdot \ln[1-\exp(-\alpha-\beta\varepsilon)]d\varepsilon = -\frac{2\pi V}{h^3}(2\pi k_BT)^{3/2}\cdot\int_0^{+\infty} \ln(1-\exp(-\alpha-x))\, x^{1/2}dx$ $(\beta\varepsilon = x)$。

* 注意：由于积分有 $x^{1/2}$，所以 $\varepsilon = 0$ 态上的粒子数在积分中实际上是被忽略的。在 T 较高时 0 态上粒子可略，而在 T 低时，应单独处理。

另外，参数 α 必为 0 或正，否则，考虑 $\mathbb{E}[a_s] = \frac{1}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_s)-1}$，我们可以找一个态，使之有 $+\infty$ 粒子。

展开上面积分号内部分：$\ln(1-\exp(-\alpha-x)) = -\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp[-j(\alpha+x)]}{j}$ $\Rightarrow \ln \Xi = \frac{V}{h^3}(2\pi m k_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp(-j\alpha)}{j^{5/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$。 $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$，$z = \exp(-\alpha)$

称 $g_s(z) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^j}{j^s}$ 为 Bose 函数。 由以上，可以求出 Bose 气体的 $\mathbb{E}[N]$，U，pV，S。

考虑所谓弱简并情形：粒子间的距离远大于德布罗意波长。$\Rightarrow (\frac{N}{V})^{1/3} \ll \lambda_T$ $\Rightarrow$ 定义 $y = \frac{Nh^3}{V}(2\pi m k_B T)^{-3/2} = n\cdot\lambda_T^3 \ll 1$ 时是弱简并的。

可以求出物态方程 $\frac{pV}{Nk_BT} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}$。 将 z 改为用 y 表达 $\Rightarrow$ 我们有 $y = g_{3/2}(z) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^j}{j^{3/2}}$ 从而可以反解出 z 关于 y 的级数。

修正后的物态方程是 $\frac{pV}{Nk_BT} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}}y - (\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8})y^2 + \cdots$ 这与理想气体状态方程有偏差。

上面推导有问题，在 $T\to 0$ 或 $n\to+\infty$，y 可以无限大（从定义），但从配分算出的 $y = g_{3/2}(z)$ 却有而有限。这是由于忽略了 0 态上对配分的贡献。

在考虑修正后，$\ln \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^{+\infty}\ln(1-\exp(-\alpha-x))\,x^{1/2}dx - \ln(1-\exp(-\alpha))$

从而可以求出 $\mathbb{E}[N] = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N_{\varepsilon>0} + N_{\varepsilon=0}$。 在 $z=1$ 附近，$N_{\varepsilon>0}$ 对 z 不敏感，而后这一项将产生不可忽略的影响。

从而我们取 $N_{\varepsilon>0} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$。 基态上的粒子数 $N_{\varepsilon=0} = N - N_{\varepsilon>0}$。 显然基态上粒子密度可写作如下形式：$n_0(T) = n[1-(\frac{T}{T_c})^{3/2}]$。

相变临界：$\frac{V}{\lambda_{T_c}^3} g_{3/2}(1) = N \Rightarrow n\cdot\lambda_{T_c}^3 \sim 2.612$。 *在 $T\to 0$ 时，$\mu\to 0$，$z = \exp(\mu/k_BT)\to 1$（直观上，在 $z=1$ 附近，基态上出现粒子的时候正是相变点）。

下面解决黑体辐射问题。将空腔中电磁场展开。对于电磁波我们有 $\omega_{\vec{k}} = c\|\vec{k}\|$。周期性边界条件：$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}$。$\vec{n}$ 是一个各分量取整数的矢量。

对于每一个给定的波矢，可以有两个独立的偏振方向 $s = 1, 2$。 因此，电磁场是一个由无穷多个 k，且对于每个 k 有 $s=1,2$ 两个偏振模式。 这就是一堆谐振子（它们彼此独立）。

$\Rightarrow E = \sum_{\vec{k},s} (n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_{\vec{k}}$ 从而对于由 $(\vec{k}, s)$ 标定的量子态，配分函数是 $Z_{\vec{k},s} = \sum_{n_{\vec{k},s}} \exp[-\beta(n_{\vec{k},s}+\frac{1}{2})\hbar\omega_{\vec{k},s}] \xlongequal[\text{求和}]{\text{等比}} \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_s(k)/2)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_s(k)/2)}$

从而，正则配分 $Z = \prod_{\vec{k},s} Z_{\vec{k},s}$ 从而系统的内能 $U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \sum_{\vec{k},s} -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{\vec{k},s}$

对 s 求和只贡献因子 2，由于 ω 依赖 k，所以看波矢长度在 $k \sim k+dk$ 的那些 ⇒，由于简正模是被 $\vec{k}$ 参数化的，所以这其中的总共有 $\frac{4\pi V k^2 dk}{(2\pi)^3}$ 个。

$\Rightarrow U(\omega, T)\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T})-1} d\omega$

我们还有另一个做法：将光子视为 Bose 子。$p = \hbar k$，$\varepsilon = \hbar\omega = c|p|$。由于在能级上的平均光子数是 $E[a_l] = \frac{\omega_l}{\exp(\beta\varepsilon_l)-1}$

简并度 ω_l ⇒ 不只在能级 l 上的态有多少个 $\Rightarrow \omega_l = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega$ $\Rightarrow U(\omega, T)\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T})-1} d\omega$

$\begin{cases} \text{高频} & U(\omega,T)\,d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\hbar\omega^3 \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})\, d\omega \\ \text{低频} & U(\omega,T)\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 k_B T\, d\omega \end{cases}$ $\Rightarrow U \propto T^4$

按经典 M-B 统计理论，固体的热容应为一常值。但实际上随 T↓，固体热容下降，这主要是量子效应影响。爱因斯坦模型假定系统中有 3N 个独立简正模，每一个都有 $\varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ 能量。

由于原子只做小幅振动 ⇒，所有简正模都是定域的 ⇒，$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})) = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}$ $U = -3N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = 3N\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$

$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1]^2}$ 这个热容的变化完全来自于我们将经典振子换成了量子谐振子。

这个模型的问题是假定所有振子的振动频率一致，然而这并不正确。固体中的振动与固体中声波相对应，振动的频率也有一个分布，对于给定波矢，三维固体中声波有三个不同的偏振方向（两横一纵）。

对在 $(\omega, \omega+d\omega)$ 之间的量子态数目为：$g(\omega)\,d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\omega^2 d\omega$ （c_l、c_t 分别为两种波的波速）。

然而，模在固体中一共只有 3N 个，因此有 $\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega = 3N$。而不会有无限自由度。

这里的声子也是一种玻色子，于是，固体 $U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega)\frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T})-1} d\omega$ → 一种"准粒子"，有相应的能量。将积分换元，令 $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$，以及 $x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$，其中 θ_D 称为德拜温度，

$\Rightarrow D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3 dy}{\exp(y)-1}$ $\Rightarrow U = U_0 + 3Nk_B T \cdot D(x)$

在温度很高时，我们有 $D(x) \approx 1$，于是回到经典情形。而在温度很低时，$D(x)$ 的积分上限可以到 $+\infty$，从而有：

$U \approx U_0 + 3Nk_B \cdot \frac{\pi^4}{5} \cdot \frac{T^4}{\theta_D^3}$ $C_V \propto T^3$

以上讨论的光子、声子（尽管是一种准粒子）均为玻色子，下面我们研究费米子。与玻色子类似，假定能级是准连续的，从而自旋为 s 的费米子所构成气体的巨配分函数为：

$\ln \Xi = \frac{2\pi(2s+1)\cdot V}{h^3}(2mk_B T)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}\ln(1+\exp(-\alpha-x))\, x^{\frac{1}{2}} dx$ 引入变量 $y = \frac{N h^3}{(2s+1)\cdot V\cdot(2\pi m k_B T)^{3/2}}$ $\Rightarrow \frac{pV}{Nk_B T} = \frac{\ln \Xi}{N} = 1 + \frac{1}{2^{5/2}}y - (\quad)\cdot y^2 + \cdots$

看起来，Fermi 气体似乎压强"变大"了，这是由 Pauli 不相容原理导致的。在实际中，很多费米气是弱简并的，于是我们用强简并费米气。

在下费米分布的平均粒子数：$E[a_l] = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon_s)-1} = \frac{\omega_l}{\exp(-\frac{\mu}{k_B T}+\frac{\varepsilon}{k_B T})+1}$ 在 $T\to 0$ 时，若 $\varepsilon_s < \mu \to \exp(\cdot)\to 0$ → 每个量子态上有 1 粒子。若 $\varepsilon_s > \mu$ → 每态上 0 粒子。

而在温度比较低时，在 $|\varepsilon-\mu| \sim k_B T$ 的范围内分布函数从 1 快速变为 0。

下面来研究零温时的情形，由于此时在 $\mu_0=\varepsilon_F$ 下所有态均被占满，而 μ_0 之上全部不占据。

$N=\int_0^{\mu_0}\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\,d\varepsilon$（这里没考虑电子的自旋）。 $\Rightarrow$ 解出零温化学势 $\mu_0=\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$

类似地，可以定义费米速度、波矢、动量 $\Rightarrow \varepsilon_F=\frac{p_F^2}{2m}=\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}=\frac{1}{2}mv_F^2$。 而系统平均能量 $U=\int_0^{\mu_0}\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\cdot\varepsilon\,d\varepsilon=\frac{3}{5}N\varepsilon_F$.

写出巨配分函数后，可以给出 $p=\frac{2}{3}\frac{U}{V}=\frac{2}{5}n\varepsilon_F$. 而在极低温的时候，我们可以做一个展开。 令 $I=\int_0^\infty\frac{\eta(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT})+1}$ $c=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}$ 对于 N 和 U，有 $\eta(\varepsilon)=c\varepsilon^{\frac{1}{2}}$，$c\varepsilon^{\frac{3}{2}}$

从中可以看出巡游电子对热容量的贡献。 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=N\cdot k_B\cdot\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)$.

下面考虑磁场中的泡利顺磁性。向 $+z$ 方向加强度为 B_0 的磁场，考虑电子有 1/2 自旋向上，另 1/2 自旋向下，则有两类的态密度 $g_+(\varepsilon)=g_-(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$.

而能量发生劈裂： $\varepsilon_\pm=\frac{p^2}{2m}\pm\mu_B\cdot B_0$. 由于系统已达到平衡，故 $\uparrow\downarrow$ 粒子必有相同化学势。在零温时，有：$N_\pm=\int_0^{\mu\mp\mu_B B_0}g_\pm(\varepsilon)\,d\varepsilon$ $\Rightarrow N=N_\uparrow+N_\downarrow=\frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{3h^3}\left[(\mu+\mu_B B_0)^{3/2}+(\mu-\mu_B B_0)^{3/2}\right]$.

从而可以解出： $M=\mu_B\cdot(N_--N_+)=\frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}\cdot B_0$. 这是所谓"泡利顺磁性"。但它未考虑轨道磁矩。现在我们仔细看看。对于在外场中的粒子有，$H=\frac{1}{2m}\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2$.

且粒子有回旋频率 $\omega_B=\frac{|e|B_0}{mc}$. 把这个代入能量可以化有 $\varepsilon=\frac{p_z^2}{2m}+(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_B$. 则 $\chi=\frac{1}{V}\frac{\partial^2}{\partial B_0^2}(k_BT\ln\Xi)$. 详细的计算可以给出轨道磁矩引起的效应为抗磁的。 $\chi=-n\cdot\frac{\mu_B^2}{2\varepsilon_F}$.