arXiv:2302.05480v2 [cond-mat.quant-gas] 2 Sep 2024

圆上自由电子气的热力学极限

Riccardo Fantoni*Università di Trieste, Dipartimento di Fisica, strada Costiera 11, 34151 Grignano (Trieste), Italy(日期：2024年9月4日)

我们证明，对于圆上的一维自由电子气基态，若假设热力学极限与动能本征函数展开的极限相一致，就可以很容易地从密度矩阵推导出正则系综配分函数的解析表达式。这种近似无法给出有限温度下的配分函数，因为这两个极限不能设为相同。

关键词：热力学极限、自由电子气、圆、密度矩阵、正则系综

I. 引言

在统计物理学教科书中，例如费曼，R P（1972）的《统计力学：一组讲义》[1] 第 2.8 节，推导自由费米子气体或玻色子气体配分函数解析表达式时，通常选择在巨正则系综中进行。本文简要说明，若坚持改用正则系综，会遇到哪些困难。为明确起见，我们将考虑极化费米子。

一些近期关于电子气或均匀电子气的研究涉及二维系统 [2–9] 或三维系统 [3, 10–15]。本文只考虑有限绝对温度下的一维理想电子气 T。

我们研究的核是哈密顿算符，算符 $\hat{\rho}/k_BT$ 且 k_B 为玻尔兹曼常数。我们只采用位置表象，因此 $\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}';\beta) = \langle \mathbf{r}|e^{-\beta H}|\mathbf{r}'\rangle$。

II. 一种简单推导

首先考虑一个质量为 m 的自由电子，它处于宽度为 L 的一维盒子中，并满足周期性边界条件；这等同于说电子处于一个圆上。其波函数 $\psi(x)$ 满足 $\psi(x+L) = \psi(x)$，并满足薛定谔方程，即

$$-\lambda\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x), \tag{2.1}$$

其中 $\lambda = \hbar^2/(2m)$。

方程（2.1）的解如下 [16]

$$E_n = \lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2, \quad n = 0,1,2,3,\ldots \tag{2.2}$$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(i\frac{2\pi}{L}nx\right), \quad 0 < x < L \tag{2.3}$$

其中 E_n 为特征值，ψ_n 为归一化特征向量。

在逆温度为 $\beta = 1/k_BT$ 时，周期性边界条件下其中一个费米子的精确密度矩阵 $\rho_1(x,y;\beta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\psi_n^\star(x)\psi_n(y)\exp(-\beta E_n)$ 为：

$$\begin{aligned}\rho_1(x,y;\beta) &= \frac{1}{L}\theta_3\left(\frac{\pi}{L}(x-y), \exp\left(-\beta\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\right)\right)\\ &= \lim_{q\to\infty}\frac{1}{L}\sum_{n=-q}^{q}\exp\left(-\beta\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2\right)\exp\left(-i\frac{2\pi}{L}n(x-y)\right)\\ &= \lim_{q\to\infty}k_q(x,y;\beta)\ ,\end{aligned} \tag{2.4}$$

* riccardo.fantoni@scuola.istruzione.it

其中， $\theta_3(z,q)$ 是一个 theta函数（其性质参见 Abramowitz和Stegun（1964年） [17], 第16章）。

现在考虑圆周长为 L 的圆上的 $N=2p+1$ （其中 $p=0$、1、2、3、.....）个自由极化费米子。对于电子气，通常更常采用 Hartree单位制，以 $a=L/N=1/\rho$ 为长度单位，其中 ρ 是气体的密度；能量则以里德伯为单位 $\hbar^2/(2ma_0^2)$ ，其中 $a_0=\hbar^2/(me^2)$ 是玻尔半径， e 是电子电荷。动能按 $1/r_s^2$ 的形式缩放，其中 $r_s=a/a_0$。但由于这里研究的是非相互作用气体，我们更倾向于不采用这些约定，因为它们只会让公式显得不够直观，也不利于教学。

现在， N 费米子的密度矩阵为 [1, 16],

$$\begin{aligned}\rho_N(\mathbf{x},\mathbf{y};\beta) &= \frac{1}{N!}\det\{\rho_1(x_i,y_j;\beta)\}_{i,j=1}^N \\ &= \lim_{q\to\infty}\frac{1}{N!}\det\{k_q(x_i,y_j;\beta)\}_{i,j=1}^N \\ &= \lim_{q\to\infty} K_q(\mathbf{x},\mathbf{y};\beta) \quad , \end{aligned} \tag{2.5}$$

其中， $\mathbf{x}=(x_1、x_2、.....、x_N)$ ， $\mathbf{y}=(y_1、y_2、.....、y_N)$ ，而 y_i、 x_j 是 N个费米子的初始位置和最终位置。注意，由于泡利不相容原理 [16] （见附录A），

$$K_q=0 \quad \text{when} \quad q<p \quad . \tag{2.6}$$

对于特定情形 $q=p$ ， K_q 有一个简单的表达式，即:

$$\begin{aligned}K_p(\mathbf{x},\mathbf{y};\beta)=\frac{1}{N!}\frac{2^{N(N-1)}}{L^N}\exp\left(-2\beta\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\sum_{n=1}^p n^2\right) \\ \prod_{1\le i<j\le N}\sin\left(\frac{\pi}{L}(x_i-x_j)\right)\sin\left(\frac{\pi}{L}(y_i-y_j)\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.7}$$

这个表达式 是基态的精确密度矩阵（当 $\beta\to\infty$ 时），属于 N 费米子 ns.

例如，求热力学极限下费米子系统的配分函数 $Z(\beta) = \mathrm{tr}(\hat{\rho}_N) = \int \rho_N(\mathbf{x},\mathbf{x};\beta)\, d\mathbf{x}$。我们需要计算 $K_p(\mathbf{x},\mathbf{y};\beta)$ 的迹 $Z_p(\beta)$，然后令 p 趋于无穷大。

$$\begin{aligned}Z_p(\beta) &= \int_{-L/2}^{L/2} dx_1\cdots\int_{-L/2}^{L/2} dx_N\, K_p(\mathbf{x},\mathbf{x};\beta) \\ &= \exp\left(-2\beta\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\sum_{n=1}^p n^2\right)\frac{1}{N!}\frac{2^{N(N-1)}}{(2\pi)^N}I_N \quad , \end{aligned} \tag{2.8}$$

其中,

$$\begin{aligned}I_N &= \int_{-\pi}^{\pi} d\theta_1\cdots\int_{-\pi}^{\pi} d\theta_N \prod_{1\le i<j\le N}\sin^2((\theta_i-\theta_j)/2) \\ &= N!\frac{(2\pi)^N}{2^{N(N-1)}} \quad . \end{aligned} \tag{2.9}$$

因此，我们得到:

$$Z_p(\beta)=\exp\left(-2\beta\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\sum_{n=1}^p n^2\right) \quad . \tag{2.10}$$

或者对于亥姆霍兹自由能， $F=-\ln Z/\beta$,

$$\begin{aligned}F_p(\beta) &= 2\lambda\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\sum_{n=1}^p n^2 \\ &= \frac{\pi^2}{3}\rho^2\lambda\frac{N^2-1}{N} \quad . \end{aligned} \tag{2.11}$$

而在热力学极限下，

$$f(\beta) = \lim_{p\to\infty} F_p(\beta)/N = \frac{\pi^2}{3}\rho^2\lambda \quad . \tag{2.12}$$

正如预期，在热力学极限下，自由能与温度无关。此外，我们还得到了预期的基态能量结果

$$E_0 = \lambda L \int_{-k_F}^{k_F} k^2 \, \frac{dk}{2\pi} = \left(\frac{L}{2\pi}\right) \frac{2}{3}\lambda k_F^3 = N\left(\frac{\lambda\rho^2\pi^2}{3}\right), \tag{2.13}$$

其中费米波矢为 $k_F = \pi\rho$。

但由方程（2.5）可知，在热力学极限下（即 $p \to \infty$ 和 $\rho = N/L$ 为常数），该式无法给出费米子在有限逆温度 β 下的精确密度矩阵。为此，必须放宽约束 $q = p$，并遵循两个极限的先后顺序：先对 q 取极限，之后再对 p 取极限。

III. 结论

在热力学极限下，写出圆上自由电子气的正则配分函数时，必须处理两种极限：动能本征函数展开的极限和热力学极限。在这篇简短的论文中，我们表明，若将这两个极限视为同时取极限，就必然会落入基态情形，即 $\beta \to \infty$ 极限。事实上，在这种情况下，零温极限允许将这两个极限视为相同。但要得到正确的有限温度情形，就必须按正确的顺序分别取这两个极限。

利益冲突

作者没有需要披露的利益冲突。

Appendix A: A determinantal identity

给定三个二元函数 K(x,y)、L(x,y) 和 M(x,y)，满足：

$$K(x,y) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} L(x,n)M(n,y) \quad . \tag{A1}$$

取以下乘积：

$$\begin{aligned} &K(x_1,y_{\pi 1})K(x_2,y_{\pi 2})\cdots K(x_n,y_{\pi n}) = \\ &\quad \sum_{k_1,k_2,\ldots,k_n} [L(x_1,k_1)L(x_2,k_2)\cdots L(x_n,k_n)] \\ &\qquad\qquad [M(k_1,y_{\pi 1})M(k_2,y_{\pi 2})\cdots M(k_n,y_{\pi n})] \quad . \end{aligned} \tag{A2}$$

对所有排列求和，可得：

$$\begin{aligned} &\det\{K(x_i,y_j)\}_{i,j=1}^n = \\ &\quad \sum_{k_1,k_2,\ldots,k_n} L(x_1,k_1)L(x_2,k_2)\cdots L(x_n,k_n)\det\{M(k_i,y_j)\}_{i,j=1}^n \quad . \end{aligned} \tag{A3}$$

求和区域可以分解为由不等式 $k_{\nu 1} <$ 表征的不重叠区域 Δ_ν $k_{\nu 2} < \cdots < k_{\nu n}$, 其中 ν 是一个将集合 (1, 2, . . . , n) 映射到自身的任意置换。

通过变量替换 $k_{\nu i} \to k_i\,(i = 1, 2, \ldots, n)$ 对区域 Δ_ν 进行变换，并汇总所得的各项，我们得到 (A3) 右端的表达式：

$$\begin{aligned} &\sum_{k_1<k_2<\ldots<k_n} \sum_\nu (-)^{|\nu|} L(x_1,k_{\nu^{-1}1})L(x_2,k_{\nu^{-1}2})\cdots L(x_n,k_{\nu^{-1}n}) \\ &\qquad\qquad \det\{M(k_i,y_j)\}_{i,j=1}^n \quad , \end{aligned} \tag{A4}$$

其中，每一项中的符号 $(-)^{|\nu|}$ 是由重新排列 det M 的各行而产生的。因此，我们推导出以下复合公式 [18],

$$\det\{K(x_i,y_j)\}_{i,j=1}^{n} = \sum_{k_1<k_2<\ldots<k_n} \det\{L(x_i,k_j)\}_{i,j=1}^{n} \det\{M(k_i,y_j)\}_{i,j=1}^{n} \quad . \tag{A5}$$

应用于式 (2.4) 中定义的函数 k_q ,

$$k_q(\theta,\phi) = \sum_{n=-q}^{q} \mu_n e^{in\theta} e^{-in\phi} \quad , \tag{A6}$$

我们看到，对于 $q \geq (N-1)/2$,

$$\det\{k_q(\theta_i,\phi_j)\}_{i,j=1}^{N} = \mu_0 \prod_{n=1}^{q} |\mu_n|^2 \sum_{-q\leq k_1<k_2<\ldots<k_n\leq q} \det\{e^{ik_j\theta_i}\}_{i,j=1}^{N} \det\{e^{-ik_i\phi_j}\}_{i,j=1}^{N} \quad . \tag{A7}$$

因此，当 $q = (N-1)/2$ 时，该和只有一项，由式 (2.7) 给出。而对于 $q < (N-1)/2$, $\det\{k_q\} = 0$。

---

[1] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*, 《物理学前沿》第 36 卷（W. A. Benjamin, Inc., 1972），R. Kikuchi 和 H. A. Feiveson 的课堂笔记，Jacob Shaham 编。[2] R. Fantoni 和 M. P. Tosi, 《层状经典等离子体中的关联衰减及相关求和规则》, Nuovo Cimento 17D, 155 (1995)。[3] R. Fantoni 和 M. P. Tosi, 《d 维均匀电子气相互作用参考响应函数的坐标空间形式》, Nuovo Cimento 17D, 1165 (1995)。[4] R. Fantoni、B. Jancovici 和 G. T´ellez, 《伪球面上单组分等离子体的压强》, J. Stat. Phys. 112, 27 (2003)。[5] R. Fantoni 和 G. T´ellez, 《弗拉姆抛物面上的二维单组分等离子体》, J. Stat. Phys. 133, 449 (2008)。[6] R. Fantoni, 《弗拉姆抛物面上的双组分等离子体》, J. Stat. Mech. , 04015 (2012)。[7] R. Fantoni, 《有限温度下球面上的单组分费米子等离子体》, Int. J. Mod. Phys. C 29, 1850064 (2018)。[8] R. Fantoni, 《在某一特殊温度下存在于曲面上的等离子体》, Physica A 177, 524 (2019)。[9] R. Fantoni, 《有限温度下球面上的单组分费米子等离子体：路径构象中的各向异性》, J. Stat. Mech. , 083103 (2023)。[10] R. Fantoni, 《理想气体与均匀电子气模型之间的费米子流体扩散蒙特卡罗模拟中的径向分布函数》, Eur. Phys. J. B 86, 286 (2013)。[11] A. Alastuey 和 R. Fantoni, 《双组分经典等离子体电荷关联的四阶矩求和规则》, J. Stat. Phys. 163, 887 (2016)。[12] R. Fantoni, 《有限温度下的双组分玻色子-费米子等离子体》, Int. J. Mod. Phys. C 29, 1850028 (2018)。[13] R. Fantoni, 《使用受限蠕虫算法研究有限温度下的均匀电子气》, Eur. Phys. J. B 94, 63 (2021)。[14] R. Fantoni, 《加入对势短程项后均匀电子气矩求和规则的形式不变性》, Indian J. Phys. 95, 1027 (2021)。[15] R. Fantoni, 《有限温度下的均匀电子气》, Mol. Phys. 120, 4 (2021)。[16] L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory.*, 第 3 版, 第 3 卷（Pergamon Press, 1977）, 《理论物理学教程》。[17] M. Abramowitz 和 I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*（Dover Pubblications, 1972）。[18] 用积分替换求和后，该结论仍然成立。