

量子统计物理学

Ryelin

September 2024

目录

第一章 量子统计系综	5
1.1 量子理论与量子系综	5
1.2 宏观系统力学量的测量值	6
1.2.1 密度算符的引入	6
1.2.2 密度算符的性质	7
1.2.3 光子的密度算符	9
1.2.4 密度算符的时间演化	9
1.3 平衡态统计系综	10
1.3.1 微正则系综与统计力学基本假设	10
1.3.2 正则系综	11
1.3.3 巨正则系综	13
1.4 几种重要的统计物理模型	13
1.4.1 周期边界中的单粒子系统	13
1.4.2 一维谐振子势中的单粒子系统	16
1.4.3 磁场中单个 $1/2$ 自旋粒子	19
1.5 约化密度算符	20
1.5.1 子系统、偏迹运算与约化密度算符	20
1.5.2 从微正则分布导出正则分布	22
1.5.3 从正则分布导出巨正则分布	23
1.6 配分函数与宏观热力学量	24
1.6.1 正则系综与配分函数	24
1.6.2 巨正则系综与巨配分函数	26
1.7 涨落	26
第二章 理想全同粒子统计	29
2.1 二体系统统计与经典极限	29
2.2 正则系综下的量子理想气体	31
2.2.1 多体置换操作	31
2.2.2 全同玻色理想气体与经典极限判据	32
2.3 巨正则系综下的量子理想气体	35
2.3.1 Fock 表象与巨配分函数	36

2.3.2	BE 分布与 FD 分布	37
2.4	求和化积分与态密度	40
2.5	三维刚性箱中的理想 Bose 气体与 BEC 凝聚	46
2.5.1	BEC 判据	46
2.5.2	凝聚体的热力学性质	48
2.5.3	BE 函数与正常相的热力学性质	51
2.6	三维刚性箱中的有自旋理想费米气体	54
2.6.1	零温情形	55
2.6.2	非零温	56
2.7	理想电子气体的磁性质 Pauli 顺磁性	60
第三章	相互作用全同粒子统计	67
3.1	二次量子化回眸	67
3.1.1	Fock 态	67
3.1.2	力学量算符	70
3.2	正常二次型哈密顿量的对角化	72
3.2.1	双态系统的对角化	73
3.2.2	从氢分子势场到紧束缚模型	75
3.2.3	二次量子化下的统计平均值	77
3.3	反常二次型哈密顿量的对角化	79
3.3.1	双态费米系统	79
3.3.2	双态玻色系统	83
3.4	有相互作用系统的 Hatree-Fock 平均场方法	86
3.4.1	巡游铁磁理论与 Hubbard 模型	87
3.4.2	相互作用 Bose 系统与 Bogoliubov 平均场理论	90
3.4.3	BCS 平均场理论	93
3.5	附录: 超流现象与 BCS 理论简介 *	96
3.5.1	为什么有相互作用是形成超流相的必要条件	97
3.5.2	Cooper 问题与 BCS 近似的物理考虑	98
第四章	相变理论与晶格统计模型	103
4.1	相变与对称性	103
4.2	Landau 理论与单分量经典场论	104
4.2.1	均匀序参量	104
4.2.2	非均匀序参量情形的 Ginzburg-Landau 理论	105
4.2.3	涨落效应与临界维度	106
4.3	涨落耗散定理	109
4.3.1	序参量的涨落关联函数与响应函数	109
4.3.2	时间关联函数与推迟格林函数	110
4.4	Ising 模型	110

4.4.1	Ising 模型的哈密顿量	110
4.4.2	Ising 模型的平均场理论	112
4.4.3	Ising 模型的严格解	116
4.4.4	Ginzburg 判据—平均场成立的条件	117
4.5	标度理论	118

第一章 量子统计系综

1.1 量子理论与量子系综

为了引入量子系综的概念，我们首先需要对量子理论的概要进行简单回顾。在量子力学中，一个宏观系统在任意时刻的微观状态将用一个 Hilbert 空间中的态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 来描述。它的时间演化遵循薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle$ 。任意一个力学量由一个作用在 Hilbert 空间 \mathcal{H} 的态矢量上的厄米算符来表示，而整个 \mathcal{H} 可以由这一组力学量的本征态 $|n\rangle$ 展开。一般要求本征态之间彼此是正交归一的，即 $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ ，并且一定是完备的 $\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{I}$ 。在系统处在某一状态 $|\psi(t)\rangle$ 时，某一力学量的观测值应当是对应算符的量子力学平均

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_n |c_n(t)|^2 A_n = \text{Tr} \{ \rho(t) \hat{A} \}$$

这里我们定义了投影算符 $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$ ，由于算符可以写为 $\hat{A} = \sum_{m,n} \langle m | \hat{A} | n \rangle |m\rangle \langle n|$ ，因此对算符的求迹即为

$$\text{Tr} \{ \hat{A} \} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle$$

这里表象是任取的，迹运算应当是与表象无关的。一个较为特殊的力学量是向着 $|n\rangle$ 的投影算符 $\hat{\rho}_n = |n\rangle \langle n|$ ，它的测量值为

$$\langle \hat{\rho}_n \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho}(t) \hat{\rho}_n \} = \sum_m \langle m | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | n \rangle \langle n | m \rangle = |c_n(t)|^2$$

Homework1 求证：投影算符 $\hat{\rho}$ 满足幂等条件 $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ ，并且其本征值为 0 或 1，并计算其本征值为 1 的本征态

证明. 注意到

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi| = \hat{\rho}$$

因此立刻得证密度矩阵的幂等性，这里利用了 $|\psi\rangle$ 的归一性。我们假定它的本征值为 ρ ，对应的本征态为 $|\phi\rangle$ ，于是我们就有

$$\hat{\rho} |\phi\rangle = \rho |\phi\rangle \stackrel{!}{=} \hat{\rho}^2 |\phi\rangle = \rho^2 |\phi\rangle$$

这意味着本征值同样满足幂等性，即 $\rho^2 = \rho$ ，因此本征值为 $\rho = 0$ 或 $\rho = 1$ 。对于 $\rho = 1$ 的情形，我们将有

$$\hat{\rho}|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle \stackrel{!}{=} |\phi\rangle$$

这要求 $|\phi\rangle = |\psi\rangle$ 。因此 $|\psi\rangle$ 即为 $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ 的本征值为 1 的本征态。□

下面我们引入量子系综的概念。我们称由近无穷多个宏观约束条件相同且彼此独立的系统构成的集合为**统计系综**。一般而言，系综中的不同系统往往用来描述同一个物理实体，因而具有相同的宏观约束条件。但由于同一物理实体有可能处于不同的量子状态，这意味着在统计系综中的系统所处微观量子态允许不同。

我们可以假定系综中有 N_i 个系统样本处于量子态 $|\psi_i\rangle$ ，从而我们可以得到系综中的系统在量子态序列 $\{|\psi_i\rangle\}$ 上的一个分布 $\rho_i = N_i/N$ ，这里 N 是系综中的样本系统数目，而量子态序列中的每一个量子态，我们允许其含时，并且不要求彼此之间正交，仅仅要求它们都是归一的。作为一个分布，自然就应当满足分布列的基本条件

$$\rho_i \geq 0 \quad \sum_i \rho_i = 1$$

一个特例是在系综中的所有样本系统都处在同一个量子态 $|\psi\rangle$ ，即系综中的分布为 $\rho_{|\psi\rangle} = 1$ ，这一类系综被称为**纯系综**，或者称之为**纯态**。量子统计一般关心的则是混合系综，也就是**混态**。

1.2 宏观系统力学量的测量值

1.2.1 密度算符的引入

任意一个力学量的系综平均，就变成了对系综中每一个系统做量子平均以后所得到的序列，再做一次对测量值序列的统计平均。即

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \sum_i \rho_i \langle \hat{A} \rangle_i = \sum_i \rho_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \quad (1.1)$$

这里上划线代表了统计平均，而 $\langle \rangle$ 代表对某一个样本系统所处量子态所进行的量子平均。

举一个例子，如果有 N 个自旋 1/2 粒子全部处于叠加态 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$ ，那么测量每个粒子的自旋取向，平均将会有 $N/2$ 个粒子自旋朝下。而如果 N 个粒子中有 $2N/3$ 处于 $|\uparrow\rangle$ ，有 $N/3$ 个粒子处于 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$ ，那么平均自旋朝下的粒子数为

$$\langle \downarrow | \downarrow \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \right) |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) = \frac{1}{6}$$

为了将系综的信息也存储在算符中，我们尝试改造力学量系综平均的表达(1.1)

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \sum_i \rho_i \text{Tr} \{ |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{A} \} = \text{Tr} \left\{ \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{A} \right\}$$

于是我们定义一个密度算符

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i \rho_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$$

从而力学量的系综平均在这样的表达下可以被写为

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\}$$

1.2.2 密度算符的性质

密度算符对角元半正定 作为一个算符，在任意一个表象下，我们也可以将密度算符改造成一个密度矩阵的形式。其中对角元为

$$D_{nn}(\hat{\rho}) = \sum_i \rho_i \langle n|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|n\rangle = \sum_i \rho_i |\langle n|\psi(t)\rangle|^2 \geq 0$$

因此，密度矩阵的对角元一定是非负的，各个对角元的物理意义是整个宏观系统处于该表象下 $|n\rangle$ 本征态的几率。此外，非对角元为

$$D_{nm}(\hat{\rho}) = \sum_i \rho_i \langle n|\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)|m\rangle$$

它表征的是整个系统在该表象下 $|n\rangle$ 本征态和 $|m\rangle$ 本征态的相干性。

密度算符归一 对密度算符求迹，我们会得到

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = \sum_n \sum_i \rho_i \langle n|\psi_i\rangle \langle \psi_i|n\rangle = \sum_i \rho_i \sum_n \langle \psi_i|n\rangle \langle n|\psi_i\rangle = \sum_i \rho_i$$

于是按照统计分布的归一性，我们就要求密度算符也是归一的，即有

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1 \quad \sum_n D_{nn}(\hat{\rho}) = 1$$

密度算符厄米 可以看出，密度算符一定是厄米的，因为我们有

$$\hat{\rho}^\dagger = \left(\sum_i \rho_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right)^\dagger = \sum_i \rho_i (|\psi_i\rangle \langle \psi_i|)^\dagger = \sum_i \rho_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

显然对力学量的系综平均应当是表象无关的，我们可以做如下的表象变换

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} = \sum_i \langle \alpha_i|\hat{\rho}\hat{A}|\alpha_i\rangle = \sum_i \sum_{j_1, j_2} \langle \alpha_i|\beta_{j_1}\rangle \langle \beta_{j_1}|\hat{\rho}\hat{A}|\beta_{j_2}\rangle \langle \beta_{j_2}|\alpha_i\rangle$$

对某一量子态 $|\phi\rangle$ 的投影算符的系综平均为

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}|\phi\rangle \langle \phi|\} = \sum_i \rho_i \langle \psi_i|\phi\rangle \langle \phi|\psi_i\rangle = \sum_i \rho_i |\langle \psi_i|\phi\rangle|^2$$

此即为系统整体处于 $|\phi\rangle$ 的几率。

密度矩阵元有界 密度矩阵的矩阵元 $\hat{\rho}$ 是有界的，一方面，我们有

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = \sum_{n,m} |\rho_{nm}|^2$$

同时，我们可以取 $\hat{\rho}$ 的本征表象 $|\alpha\rangle$ 使得 $\hat{\rho}|\alpha\rangle = \rho_\alpha |\alpha\rangle$ ，从而矩阵元为 $\rho_{nm} = \rho_n \delta_{nm}$ ，于是我们就有

$$\text{Tr}\{\rho^2\} = \sum_{n,m} \rho_n^2 \delta_{nm} = \sum_{\alpha} \rho_\alpha^2 \leq \left(\sum_{\alpha} \rho_\alpha \right)^2 = (\text{Tr}\{\rho\})^2 = 1$$

从而我们立刻得到

$$\sum_{n,m} |\rho_{n,m}|^2 \leq 1$$

因此我们可以得知，每一个密度矩阵元都是有界的，即 $|\rho_{nm}| \leq 1$

从密度矩阵上，我们可以定义所谓的熵算符为 $\hat{S} = -k_B \ln \hat{\rho}$ ，从而 Von Neumann 熵值为熵算符的系综平均，即

$$S = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{S}\} = -k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\}$$

作为一个熵值，我们应当预期纯态的熵值为零，而任意的混态都应当有大于零的熵。我们可以选择密度算符本征表象得到证明

$$S = -k_B \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \alpha \rangle = -k_B \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha}$$

对于纯态，密度算符退化为投影算符 $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$ ，因此它的本征态为 $|\psi\rangle$ ，对应的本征值为 1。而由于密度矩阵对角元之和为 1，因此在纯态下，只有一个本征态的本征值非负，从而我们有

$$S = 0$$

对于混态，显然有 $0 \leq \rho_{\alpha} < 1$ ，从而一定有 $\rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha} < 0$ ，因此一定有 $S > 0$ 。

Homework1 自旋 1/2 粒子具有 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 两个正交、归一的基矢，其密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + \frac{1}{4} |\downarrow\rangle \langle \downarrow| + \frac{1}{4} (|\uparrow\rangle \langle \downarrow| + |\downarrow\rangle \langle \uparrow|)$$

求系统的熵。

解. 在 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 表象下，我们可以给出该密度算符的矩阵表示

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

可以求得它有两个本征值 $\rho_1 = \frac{1}{4}, \rho_2 = \frac{3}{4}$ 。于是，我们可以给出其熵值为

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\} = -k_B (\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2) = -k_B \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) \\ &= 2k_B \ln 2 - \frac{3}{4} k_B \ln 3 \end{aligned}$$

□

1.2.3 光子的密度算符

我们考察一个沿着 z 轴方向传播, 在 θ 方向振动的线偏振光。沿 x, y 轴偏振的偏振态记为 $|x\rangle, |y\rangle$, 彼此正交归一, 可以作为基底。于是任意的偏振态 $|\theta\rangle$ 就有

$$|\theta\rangle = \cos \theta |x\rangle + \sin \theta |y\rangle$$

这里我们要求 $\theta \in [0, \pi)$ 。假定所有光子都沿着 θ 方向偏振, 于是这些光子构成的系综的密度算符, 就可以被表达为

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= |\theta\rangle \langle\theta| = (\cos \theta |x\rangle + \sin \theta |y\rangle)(\cos \theta \langle x| + \sin \theta \langle y|) \\ &= \cos^2 \theta |x\rangle \langle x| + \sin^2 \theta |y\rangle \langle y| + \cos \theta \sin \theta |x\rangle \langle y| + \cos \theta \sin \theta |y\rangle \langle x|\end{aligned}$$

于是在 $|x\rangle, |y\rangle$ 表象下的密度矩阵为

$$D(\hat{\rho}) = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

其中如果处于 $|x\rangle, |y\rangle$ 等权叠加时, 密度矩阵即为 $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$ 。

现在, 我们考虑有一半的光子处于 $|x\rangle$ 偏振态, 另外一半光子处于 $|y\rangle$ 偏振态。此时构成的系综的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} |x\rangle \langle x| + \frac{1}{2} |y\rangle \langle y|$$

此时密度矩阵为

$$D(\hat{\rho}) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

这和所有光子处于 $|x\rangle, |y\rangle$ 等权叠加的纯态系综是不同的系综。

最后我们来考虑所有光子可能处在任何可能的偏振态上, 从而这些光子构成了自然光, 从而密度矩阵为

$$\hat{\rho} = \int_0^\pi \rho_\theta |\theta\rangle \langle\theta| d\theta = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi |\theta\rangle \langle\theta| d\theta$$

于是对应的密度矩阵为

$$D(\hat{\rho}) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} d\theta = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

因此, 自然光和一半一半的 x, y 偏振光子混合从统计宏观上是同一种系综, 没有办法设计实验来区分这两种系综。

1.2.4 密度算符的时间演化

由于密度算符的定义中包含含时态矢量, 因此密度算符本身也会随时间演化。由于态矢量的时间演化满足薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

在这里，我们假设系综中的每个系统的哈密顿量为 H ，即单独每一个系统所处的量子态 $|\psi_i\rangle$ 都会受到 \hat{H} 的驱动进行时间演化，于是我们就有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= \sum_i \rho_i \cdot i\hbar \frac{\partial |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)|}{\partial t} = \sum_i \rho_i \cdot i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|}{\partial t} - \sum_i \rho_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| (-i\hbar) \frac{\partial \langle \psi_i(t)|}{\partial t} \\ &= \sum_i \rho_i \hat{H} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \sum_i \rho_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned}$$

因此，密度算符的时间演化满足

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

这一方程被称为刘维尔方程。因此，如果我们已知某一时刻的密度算符 $\hat{\rho}_0$ ，那么以后任意时刻都会有一个相应的密度算符 $\hat{\rho}(t)$ ，可以由初态导出。

密度算符时间演化的情形时间复杂，我们一般只考虑密度算符不含时的情况，也就是所谓的**定态解**。根据刘维尔方程，此时的密度算符应当与哈密顿量对易。在定态中，任何不含时力学量的系综平均都应当保持不变。一般而言，系统处在定态时，要么意味着系统到达了热力学平衡态，要么意味着系统达到了非平衡态中的稳态。我们一般只讨论定态的这两种情形，而不考虑密度算符的时间演化。

当系统处于定态时，可以立刻得知哈密顿量和密度算符将有共同的本征态。若系统能谱无简并，那么 $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \hat{\rho} |n\rangle = \rho_n |n\rangle$ 。在无简并的情况下 E_n 与能级标记 n 一一对应，而 ρ_n 又由 n 来标记，那么一定可以将密度算符的本征值用能量本征值来标记 $\rho_n = \rho_n(E_n)$ ，从而密度算符本身也可以用哈密顿量算符来表出，即我们应当期待

$$\hat{\rho} = \hat{\rho} \sum_n |n\rangle \langle n| = \sum_n \rho(E_n) |n\rangle \langle n| = \rho(\hat{H}) \sum_n |n\rangle \langle n| = \rho(\hat{H})$$

若能级存在简并，即一个能级 E_n 对应于多个本征态，那么密度算符 $\hat{\rho}$ 可以是一组对易守恒量的函数 $\hat{\rho} = \rho(\hat{H}, \hat{A}, \hat{B}, \dots)$ 。对于一般的宏观系统，这些守恒量一般包括哈密顿量、总动量、总角动量、总粒子数。如果系统是静止的，即系统的质心速度为零并且不存在转动，则有 $\hat{\rho} = \rho(\hat{H}, \hat{N})$ 。如果追加条件系统是封闭的，那么退化回 $\hat{\rho} = \rho(\hat{H})$ 。

1.3 平衡态统计系综

在本节及以后各节中，如无特殊说明，我们都只讨论系统处于平衡态时的情形。平衡态是一种特殊的定态，密度算符在能量表象下是对角的，而具体的形式将由统计力学来回答。

在我们之后的讨论中会接触各种各样的系综类型。当我们需要完备定义一个系综时，需要明确：其一，组成系综的平衡态系统遵守哪些宏观约束条件，特别是系综中的所有系统哪些物理量是保持不变的；其二，系统有哪些可能的微观量子态；其三，系统在这些可能量子态上以怎样的分布函数来进行分布。

1.3.1 微正则系综与统计力学基本假设

由处在哈密顿量能量本征态 $|k\rangle$ 上的一系列孤立系统构成所谓的微正则系综，其上的分布 $\rho(k)$ 为微正则分布。显然，作为孤立系统，所有系统都应当满足于外界没有能量、物质交换的约束条件，我们要求宏观上其能量 E ，粒子数 N 和体积 V 保持不变。

统计力学给出了**等几率原理**的基本假设，即认为孤立系统达到平衡时，能量等于宏观约束能量 E 的任意能量本征态的几率都相等，而不等于 E 的任意能量本征态几率为零，即有

$$\rho_k = \begin{cases} C & \varepsilon_k = E \\ 0 & \varepsilon_k \neq E \end{cases}$$

这一基本假设，相当于认为孤立系统出现能量为 E 的任意本征态 $|k, E\rangle$ 都为基本事件。这里常数 $C = \frac{1}{\Gamma}$ ，而 $\Gamma(E, N, V) = \sum_{\varepsilon_k = E} 1 = \sum_k \delta_{\varepsilon_k, E}$ 应当是能量为 E 的本征态简并度，注意粒子数 N 和体积 V 都会影响系统的能谱，所以本征态简并度 (即微观状态数) 也与粒子数和体积有关。由此我们得到密度算符的表达

$$\hat{\rho} = \sum_k \frac{\delta_{\varepsilon_k, E}}{\Gamma} |k\rangle \langle k| = \frac{1}{\sum_k \delta_{\varepsilon_k, E}} \sum_k \delta_{\varepsilon_k, E} |k\rangle \langle k| = \frac{\delta_{\hat{H}, E}}{\text{Tr}\{\delta_{\hat{H}, E}\}}$$

这里 $\delta_{\hat{H}, E}$ 并不是一个很自然的 Kronecker 记号，只是一个简记方法，只有在能量表象下才能给出具体含义。

现在我们考察微正则系综的熵值。熵算符 $\hat{S} = -k_B \ln \hat{\rho}$ ，从而

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= -k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\} = -k_B \sum_k \frac{\delta_{\varepsilon_k, E}}{\Gamma} \ln \frac{\delta_{\varepsilon_k, E}}{\Gamma} = -k_B \sum_{\varepsilon_k = E} \frac{1}{\Gamma} \ln \frac{1}{\Gamma} = k_B \frac{1}{\Gamma} \ln \Gamma \cdot \Gamma \\ &= k_B \ln \Gamma(E, N, V) \end{aligned}$$

熵函数是微正则系综的特性函数，于是从熵函数出发，我们可以得出其他热力学量。根据热力学基本微分方程 $dE = TdS - pdV + \mu dN$ ，得到

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$$

Homework1 能量为 E 的孤立系统由三个可分辨的自旋构成，每个自旋只有向上和向下两种状态，求只有一个自旋朝上的几率。

解. 显然可分辨的三个自旋可以有 $2^3 = 8$ 种位型，由于每个自旋都只有两种状态，因此一个自旋朝上就只有 3 种位型，因此几率为 $\frac{3}{8}$ □

1.3.2 正则系综

接下来我们考虑这样的一些系统：这些系统只要求封闭，即不与外界进行物质交换。但是允许和外界存在热量交换，使得在平衡下系统具有由外界所确定的温度 T ，从而这些系统的宏观约束条件为确定的温度 T ，粒子数 N 以及体积 V 。同样，我们要求系统允许处在的量子态为系统的能量本征态 $|k\rangle$ ，从而密度算符为

$$\hat{\rho} = \sum_k \rho_k |k\rangle \langle k|$$

这样的系统所构成的系综被称之为正则系综，而分布 ρ_k 为正则分布。我们将证明，正则分布的形式为

$$\rho_k = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta \varepsilon_k}} e^{-\beta \varepsilon_k} = \frac{1}{Z(\beta, N, V)} e^{-\beta \varepsilon_k}$$

这里归一化系数 $Z(\beta, N, V) = \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} = \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}$ 为归一化因子。当温度接近零温时，系统将处于能量最低状态，即基态。在得到正则分布以后，我们就可以给出正则系综的密度算符

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} |k\rangle \langle k| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}}$$

另外，正则系综的特性函数为自由能函数

$$F(\beta, N, V) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, N, V) = -k_B T \ln Z(\beta, N, V)$$

和自由能的基本微分方程 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ 相比，我们可以得到

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{E,V}$$

Homework2 求证：对于正则系综，有

$$-k_B T \ln Z = \langle \hat{H} \rangle - T \langle \hat{S} \rangle$$

其中 Z 是该正则系综的配分函数。

证明。 正则系综的密度算符为 $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}$ ，因此

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle - T \langle \hat{S} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{H}\} + \frac{1}{\beta} \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\} = \frac{1}{Z} \text{Tr}\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} + \frac{1}{\beta Z} \text{Tr}\left\{e^{-\beta \hat{H}} \ln \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}\right\} \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr}\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} + \frac{1}{\beta Z} \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}} (-\beta \hat{H}) - e^{-\beta \hat{H}} \ln Z\} \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr}\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} - \frac{1}{Z} \text{Tr}\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\} - \frac{k_B T}{Z} \ln Z \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\} = -k_B T \ln Z \end{aligned}$$

□

在正则系综中，系统的内能为

$$U = \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{H}\} = \frac{1}{Z} \sum_k E_k e^{-\beta E_k} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k e^{-\beta E_k} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (1.2)$$

这里的计算是在能量表象中进行的。

1.3.3 巨正则系综

对于一个与外界同时进行热量交换和粒子交换的开放系统，在平衡时具有确定的温度 T ，化学势 μ 以及体积 V 。此时系统的微观状态具有 N, k 两个量子数，使得

$$\hat{H} |N, k\rangle = E_{N,k} |N, k\rangle \quad \hat{N} |N, k\rangle = N |N, k\rangle$$

注意这里能谱也会和粒子数有关。巨正则系综中系统在各个 $|N, k\rangle$ 上的分布 $\rho(N, k)$ 被称为巨正则分布，不加证明地我们给出它的形式为

$$\rho_{N,k} = \frac{e^{-\beta(E_{N,k} - \mu N)}}{\Xi(\beta, \mu, V)}$$

这里 $\Xi = \sum_{N,k} e^{-\beta(E_{N,k} - \mu N)}$ 为巨配分函数。从而我们可以给出密度算符

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi(\beta, \mu, V)} \sum_{N,k} e^{-\beta(E_{N,k} - \mu N)} |N, k\rangle \langle N, k| = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\Xi} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}\}}$$

巨正则系综的特性函数为巨热力学势 $J = -k_B T \ln \Xi(\beta, \mu, V)$ 。

1.4 几种重要的统计物理模型

1.4.1 周期边界中的单粒子系统

在体积为 V 空间中，处于温度为 T 的质量为 m 的一个粒子作为系统，构成一个正则系综，它的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$

对于单粒子，因此系统的哈密顿量为 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$ 。在坐标表象下采用周期边界条件并考察自由粒子情形 $V(\mathbf{r}) = 0$ ，此时动量是好量子数，我们将得到行波本征解

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

对应的本征能量为

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

这里波矢 \mathbf{k} 的允许取值为 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}$ 。于是，我们可以给出密度算符的表达

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|$$

配分函数为

$$Z = \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) = \sum_{k_x, k_y, k_z} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\right)$$

不同 \mathbf{k} 格点占据 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ 的相体积。在 $L \rightarrow \infty$ 时，这一相格变为体积微元，从而我们可以将求和化为积分，给出

$$Z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) dk \right] = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \\ = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}$$

最后一个等号直接引用了高斯积分 $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+ibx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-b^2/4a}$ 。这里

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}} \quad (1.3)$$

是一个具有长度量纲的物理量，从而在连续极限下，配分函数为

$$Z = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^3 \quad (1.4)$$

接下来，我们给出密度算符在坐标表象下的矩阵表示。我们有

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{Z} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta\hat{H}} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')$$

前面已经给出 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ，因此我们得到

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{ZV} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}} + i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ = \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k_x^2}{2m} + ik_x(x-x')\right) dk_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k_y^2}{2m} + ik_y(y-y')\right) dk_y \\ \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2 k_z^2}{2m} + ik_z(z-z')\right) dk_z \\ = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{4(\beta\hbar^2/2\pi m)}\right) \\ = \frac{1}{V} \exp\left(-\pi \left[\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{\lambda}\right]^2\right)$$

其中，密度矩阵的对角元 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{V}$ 是粒子出现在空间点 \mathbf{r} 的几率。非对角元反映两个空间点 \mathbf{r}, \mathbf{r}' 的空间相干性，显然距离越远的两个点空间相干性越差，相干性会以高斯波包形式衰减，但是高斯波包的展宽与 λ 有关。这一长度量纲物理量称之为系统的热波长，它会反映该系统量子行为的强度。热波长越长，就意味着空间相干性越强。而热波长越小，就越接近经典物理中不同空间点不存在相干性的特征。

最后，我们利用(1.2)可以得到该系统的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} k_B T$$

这一结果给出经典物理中能均分定理的预言。

现在，我们考虑宏观条件为 T, N, V 的经典理想气体，所有粒子之间没有相互作用，并且全同可分辨，于是完整系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}$$

因此系统的守恒量为 $[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_i] = [\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{p}}_j] = 0$ ，从而能量本征态为

$$|\mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N\rangle = |\mathbf{k}_1\rangle \cdots |\mathbf{k}_N\rangle$$

而能量本征值为

$$E(\mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{k}_i^2$$

从而配分函数为

$$Z = \sum_{\mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_N)^2\right) = \left[\sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2\right)\right]^N$$

直接引用(1.4)的结果，我们就有

$$Z = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^{3N} = V^N \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3N/2} \quad (1.5)$$

Homework1 质量为 m 的单粒子处于长度为 L 的一维无限深方势阱中，根据量子力学，可知单粒子能级为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}n\right)^2 \quad n = 1, 2, \cdots$$

若气体处于温度为 T 的平衡态，在 $L \rightarrow \infty$ 下求该系统的配分函数 Z

解.

$$Z = \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}}\right\} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}n\right)^2\right)$$

在 $L \rightarrow \infty$ 时，若令 $x = \frac{n}{L}$ ，则 $\Delta x = \frac{1}{L} \rightarrow 0$ ，于是有求和化积分

$$Z = \frac{1}{\Delta n} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}n\right)^2\right) \Delta n \approx L \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\pi^2}{2m}x^2\right) dx = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta\hbar^2\pi^2}} = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2}}$$

□

Homework2 质量为 m 的 N 个粒子组成的气体，处在长度为 L 的一维无限深方势阱中。已知气体处于温度为 T 的平衡态，假定粒子之间可分辨并且可以忽略粒子之间的相互作用，在 $L \rightarrow \infty$ 极限下，求该气体的配分函数 Z 和熵值 S

解. 前面我们已经给出，单粒子处于 $L \rightarrow \infty$ 的一维无限深方势阱时，配分函数为

$$Z = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2}}$$

我们现在要考察无相互作用的 N 粒子。注意到，此时系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_0^{(1)} + \hat{H}_0^{(2)} + \dots + \hat{H}_0^{(N)}$$

这里 \hat{H}_0 是单粒子处于无限深方势阱时的哈密顿量，从而立刻就有

$$Z_0 = \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0}\right\} = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2}}$$

则多粒子情形，就有

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}}\right\} = \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0^{(1)}} e^{-\beta\hat{H}_0^{(2)}} \dots e^{-\beta\hat{H}_0^{(N)}}\right\} = \text{Tr}^{(1)}(e^{-\beta\hat{H}_0^{(1)}}) \text{Tr}^{(2)}(e^{-\beta\hat{H}_0^{(2)}}) \dots \text{Tr}^{(N)}(e^{-\beta\hat{H}_0^{(N)}}) \\ &= Z_0^N = \left(\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2}}\right)^N \end{aligned}$$

由此，我们可以立刻给出自由能

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta\hbar^2}} \right)$$

从而得到系统的熵值为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \ln \left(\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m k_B T}{\pi\hbar^2}} \right) + N k_B T \cdot \frac{1}{2T} = N k_B \left(\frac{1}{2} + \ln \left[\frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m k_B T}{\pi\hbar^2}} \right] \right)$$

□

1.4.2 一维谐振子势中的单粒子系统

仍然考虑一个单粒子系统，与温度为 T 的外界达到热平衡。该粒子处于一个谐振子势阱 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 中。根据量子力学，我们知道其能谱为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

从而其配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \end{aligned} \quad (1.6)$$

于是系统的内能为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] = \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{1}{\tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2}}$$

在低温极限 $\beta \rightarrow \infty$, 此时 $\tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \rightarrow 1$, 于是内能为

$$U(T \rightarrow 0) = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

这意味着系统处于基态, 符合量子物理的特性。在高温极限 $\beta \rightarrow 0$ 时, 我们有 $\tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \approx \frac{\beta \hbar \omega}{2}$, 从而有

$$U(T \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{1}{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

这符合经典物理中能均分定理的结果。

接下来考虑 N 个原子的情况。假设所有粒子都处在一个各向同性振子 $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)$, 并且所有粒子之间都可以分辨, 彼此之间无相互作用, 从而不同的自由度之间彼此对易。于是和单粒子情形(1.6)相比, 可以立刻得到

$$Z = \left[2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right]^{-3N}$$

从而立刻可以得到内能为

$$U = \frac{3N \hbar \omega}{2} \frac{1}{\tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2}}$$

这一情形可以应用于晶格原子。当这 N 个原子排列成三维晶格时, 我们就可以认为每个原子都受到来自三个方向各向同性谐振子势 (x, y, z 应当理解为原子各自偏离平衡位置的距离), 并且假定每个原子受到的谐振子势都是完全一致的, 圆频率均为 ω_0 , 从而这一谐振子势重整了其他原子给予它的相互作用。这一模型被称之为固体的 Einstein 模型。

Homework3 一维谐振子势阱中质量为 m 的单个粒子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

现粒子处于温度为 T 的平衡态, 求 $\langle x^2 \rangle$

解. 该系统构成正则系综, 因此我们得到

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{x}^2 \right\} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle$$

坐标算符可以利用升降算符表达为

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a})$$

因此我们有

$$\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{E_n}{m\omega^2}$$

因此我们就有

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{m\omega^2} \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{m\omega^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{m\omega^2} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

现在我们要求该系统的配分函数，我们立刻得到

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

从而

$$\ln Z = -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

因此我们得到

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = -\frac{1}{m\omega^2} \left(-\frac{1}{2} \hbar \omega - \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = \frac{1}{m\omega^2} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)$$

□

Homework4 二维各向异性谐振子势阱中质量为 m 的单个粒子，其势能为

$$V(x, y) = \frac{1}{2} m (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2)$$

当粒子处于温度为 T 的平衡态时，求粒子的熵

解. 前面我们已经给出了单自由度粒子处在谐振子势阱下的配分函数为

$$Z_1 = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

由于二维各向异性振子中 x, y 两方向自由度无耦合，因此我们立刻得到

$$Z = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}_x} e^{-\beta \hat{H}_y} \right\} = Z_x Z_y = \frac{e^{-\beta \hbar (\omega_1 + \omega_2) / 2}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1})(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2})}$$

从而可以得到自由能为

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar (\omega_1 + \omega_2) - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}) - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}) + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2}) \end{aligned}$$

因此我们得到

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}) + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2}) \right] \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left(-\frac{1}{\beta^2} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}) + \frac{\hbar \omega_1}{\beta(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1})} - \frac{\ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2})}{\beta^2} + \frac{\hbar \omega_2}{\beta(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2})} \right) \\ &= -k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1})(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2}) + \frac{1}{T} \left[\frac{\hbar \omega_1}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_1})} + \frac{\hbar \omega_2}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_2})} \right] \end{aligned}$$

□

1.4.3 磁场中单个 1/2 自旋粒子

考虑一个在磁场中 1/2 自旋粒子，记磁场方向为 z ，从而该自旋的哈密顿量为

$$\hat{H} = \mu_B B \hat{\sigma}_z$$

显然其本征系统为

$$\hat{H} |\uparrow\rangle = \mu_B B |\uparrow\rangle \quad \hat{H} |\downarrow\rangle = -\mu_B B |\downarrow\rangle$$

从而我们得到配分函数为

$$Z = \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\} = e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B} = 2 \cosh \beta\mu_B B$$

系统的平均磁矩为

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -\mu_B \langle \hat{\boldsymbol{\sigma}} \rangle = -\frac{\mu_B}{Z} \left[\langle \uparrow | e^{-\beta\hat{H}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | e^{-\beta\hat{H}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \downarrow \rangle \right]$$

由于 $\hat{\sigma}_x |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \hat{\sigma}_x |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle, \hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle = -i |\downarrow\rangle, \hat{\sigma}_y |\downarrow\rangle = i |\uparrow\rangle$ ，因此立刻有 $\langle \hat{\sigma}_x \rangle = \langle \hat{\sigma}_y \rangle = 0$ ，从而

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -\langle \hat{\sigma}_z \rangle \mathbf{e}_z [e^{-\beta\mu_B B} - e^{\beta\mu_B B}] = \frac{\sinh \beta\mu_B B}{\cosh \beta\mu_B B} \mathbf{e}_z = \tanh \beta\mu_B B \mathbf{e}_z$$

在低温极限下，就有 $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \mu_B \mathbf{e}_z$ ，即被磁场完全极化。在高温极限下，由于 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 几率几乎相等，从而 $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = 0$ ，整体不表现出磁性。

我们现在可以考虑有 N 个局域自旋，并且先假设自旋之间不存在相互作用，于是这 N 个自旋可以视为全同可分辨粒子，从而哈密顿量为

$$\hat{H} = \mu_B B (\sigma_1^z + \sigma_2^z + \cdots)$$

这个哈密顿量是可解的，力学量完全集为 $\hat{H}, \hat{\sigma}_1^z, \cdots, \hat{\sigma}_N^z$ 。由于不存在相互作用，因此密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mu_B B \hat{\sigma}_1^z} e^{-\beta\mu_B B \hat{\sigma}_2^z} \cdots e^{-\beta\mu_B B \hat{\sigma}_N^z}$$

从而总磁矩为

$$M = -\mu_B \langle \hat{\sigma}_1 + \cdots + \hat{\sigma}_N \rangle = -N \mu_B \tanh \beta\mu_B B \quad (1.7)$$

可以得到磁化率为

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial B} = \beta \mu_B^2 \text{sech}^2(\beta\mu_B B)$$

从而在高温弱场极限 $\mu_B B \ll k_B T$ 时，磁化率服从居里定律

$$\chi \sim \beta \mu_B^2 = \frac{\mu_B^2}{k_B T}$$

1.5 约化密度算符

1.5.1 子系统、偏迹运算与约化密度算符

在实际中，我们往往会关心（测量）的系统往往是一个复合系统的一部分子系统。例如，正则系综研究对象是封闭系统，而封闭系统和外界热源可以构成一个复合系统，这一复合系统是孤立的；同理，巨正则系综的研究对象是开放系统，而开放系统和外界粒子源可以共同构成一个封闭复合系统。一个比较典型的例子是由两个自旋 1/2 粒子所构成的复合系统，两个粒子各自可以视为一个子系统。从而作为子系统的两个粒子的基底分别为 $|\uparrow\rangle_1, |\downarrow\rangle_1$ 以及 $|\uparrow\rangle_2, |\downarrow\rangle_2$ 。于是复合系统的基底即为这二者的直积。

现在我们假设系统 A 和系统 B 共同构成复合系统，其密度算符为 $\hat{\rho}$ ，设 \hat{O}_A 是系统 A 的力学量，从而系综平均为

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{O}_A \}$$

问题是，我们是否可以给出子系统 A 的密度算符 $\hat{\rho}_A$ ，使得

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho}_A \hat{O}_A \}$$

现在假设 $|i\rangle_A$ 是系统 A 的一组正交完备基，从而有 $\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \hat{I}_A$ ，这里 \hat{I}_A 代表在 \mathcal{H}_A 空间中的单位算符。另记 $|\alpha\rangle_B$ 是系统 B 的一组正交完备基，从而有 $\langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \hat{I}_B$ 。于是整个复合系统的基底为 $[i, \alpha] = [i] \otimes [\alpha]$ 。于是，系综平均为

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{O}_A \} = \sum_{i, \alpha} \langle i, \alpha | \hat{O}_A | i, \alpha \rangle = \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \left\langle i \left| \sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle \hat{O}_A \right| i \right\rangle$$

注意到 $\sum_{i \in \mathcal{H}_A}$ 求和是在 \mathcal{H}_A 空间中进行迹运算，从而可以记为

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr}_A \left(\sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle \hat{O}_A \right) \quad (1.8)$$

称这种对于直积空间的一部分求迹运算为**偏迹运算**，即 $\text{Tr}_A (\hat{O}) = \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \langle i | \hat{O} | i \rangle$ 。一个算符如果将 \mathcal{H}_A 空间做偏迹运算，得到的结果将是一个在 \mathcal{H}_B 空间中的算符（如果 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ ）。这是因为

$$\hat{O} = \sum_{(i, \alpha), (j, \beta)} O_{i\alpha, j\beta} |i, \alpha\rangle \langle j, \beta|$$

于是我们就有

$$\text{Tr}_B (\hat{O}) = \sum_{\gamma} \left\langle \gamma \left| \sum_{(i, \alpha), (j, \beta)} O_{i\alpha, j\beta} |i\rangle \langle j| |\alpha\rangle \langle \beta| \right| \gamma \right\rangle = \sum_{ij} O_{i\gamma, j\gamma} |i\rangle \langle j|$$

从而求 B 系统的偏迹运算，我们得到的是在 \mathcal{H}_A 中的算符。从而(1.8)中 $\sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle$ 是一个在 A 系统中的算符 $\hat{\rho}_A$ ，于是最终系综平均可以被改写为

$$\langle \hat{O}_A \rangle = \text{Tr}_A (\hat{\rho}_A \hat{O}_A)$$

接下来我们来验证 $\hat{\rho}_A$ 是否为一个严格的密度算符。可以证明，算符 $\hat{\rho}_A$ 是厄米的，并且在 \mathcal{H}_A 中是归一的，即 $\text{Tr}_A(\hat{\rho}_A) = \text{Tr}_A \text{Tr}_B(\hat{\rho}) = \text{Tr}\{\hat{\rho}\} = 1$ 。对于任意 $|x\rangle \in \mathcal{H}_A$ ，总是有 $\langle x|\hat{\rho}_A|x\rangle \geq 0$ ，这是因为

$$\langle x|\hat{\rho}_A|x\rangle = \sum_{\alpha} \langle x, \alpha|\hat{\rho}|x, \alpha\rangle \geq 0$$

上面不等式的成立来自于 $\hat{\rho}$ 作为密度算符的要求，因此 $\hat{\rho}_A$ 也满足密度算符半正定性的要求。因此， $\hat{\rho}_A$ 也是一个密度算符，称之为 A 系统的约化密度算符。

Homework1 由两个自旋 1/2 组成的系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = -J\sigma_1^z\sigma_2^z + B(\sigma_1^z + \sigma_2^z)$$

处于温度为 T 的平衡态，求系统的内能， σ_1^z 的系综平均，以及约化密度算符 $\hat{\rho}_1$ 。

解. 该系统构成正则系综，系统的本征态为

$$[|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle] \times [|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle] = [|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle]$$

我们首先给出配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \langle \uparrow\uparrow | e^{-\beta\hat{H}} | \uparrow\uparrow \rangle + \langle \uparrow\downarrow | e^{-\beta\hat{H}} | \uparrow\downarrow \rangle + \langle \downarrow\uparrow | e^{-\beta\hat{H}} | \downarrow\uparrow \rangle + \langle \downarrow\downarrow | e^{-\beta\hat{H}} | \downarrow\downarrow \rangle \\ &= e^{-\beta(-J+2B)} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta(-J-2B)} \\ &= 2e^{\beta J} (\cos 2\beta B + e^{-2\beta J}) \end{aligned}$$

于是我们就有

$$\ln Z = \ln 2 + \beta J + \ln(\cos 2\beta B + e^{-2\beta J})$$

从而系统的内能即为

$$U = \frac{1}{Z} \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}} \hat{H}\} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -J - \frac{2B \sin 2\beta B + 2J e^{-2\beta J}}{\cos 2\beta B + e^{-2\beta J}}$$

我们首先给出对于第一个粒子的约化密度算符

$$\hat{\rho}_1 = \text{Tr}_2(\hat{\rho}) = \frac{1}{Z} \text{Tr}_2(e^{-\beta\hat{H}}) = \frac{1}{Z} [\langle \uparrow_2 | e^{-\beta\hat{H}} | \uparrow_2 \rangle + \langle \downarrow_2 | e^{-\beta\hat{H}} | \downarrow_2 \rangle]$$

将 $e^{-\beta\hat{H}}$ 做完整空间的谱分解，我们得到

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{\beta J - 2\beta B} |\uparrow\uparrow\rangle \langle \uparrow\uparrow| + e^{-\beta J} (|\uparrow\downarrow\rangle \langle \uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle \langle \downarrow\uparrow|) + e^{\beta J + 2\beta B} |\downarrow\downarrow\rangle \langle \downarrow\downarrow|$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \uparrow_2 | e^{-\beta\hat{H}} | \uparrow_2 \rangle &= e^{\beta J - 2\beta B} |\uparrow_1\rangle \langle \uparrow_1| + e^{-\beta J} |\downarrow_1\rangle \langle \downarrow_1| \\ \langle \downarrow_2 | e^{-\beta\hat{H}} | \downarrow_2 \rangle &= e^{\beta J + 2\beta B} |\uparrow_1\rangle \langle \uparrow_1| + e^{-\beta J} |\downarrow_1\rangle \langle \downarrow_1| \end{aligned}$$

从而

$$\hat{\rho}_1 = \frac{1}{Z} (2e^{\beta J} \cos(2\beta B) |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + 2e^{-\beta J} |\downarrow\rangle \langle\downarrow|)$$

于是，我们就可以在粒子 1 的子空间中给出 $\hat{\sigma}_z^1$ 的系综平均

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}_1^z \rangle &= \text{Tr}_1 (\hat{\rho}_1 \sigma_1^z) = \langle \uparrow | \hat{\rho}_1 \sigma_1^z | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | \hat{\rho}_1 \sigma_1^z | \downarrow \rangle \\ &= \frac{1}{Z} [2e^{\beta J} \cos 2\beta B - 2e^{-\beta J}] = \frac{e^{\beta J} \cos(2\beta B) - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} \cos 2\beta B + e^{-\beta J}} \end{aligned}$$

□

1.5.2 从微正则分布导出正则分布

现在假设一个封闭系统 A 和热源 B 组成孤立系统，从而孤立系统的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Gamma(E)} \delta_{\hat{H}, E}$$

从而 A 系统的约化密度算符为

$$\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B(\hat{\rho}) = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \langle \alpha \in \mathcal{H}_B | \delta_{\hat{H}, E} | \alpha \rangle$$

于是我们有

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &= \sum_{ij} |i\rangle \langle i| \hat{\rho}_A |j\rangle \langle j| = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{ij} \sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \langle i, \alpha | \delta_{\hat{H}, E} | j, \alpha \rangle |i\rangle \langle j| \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \delta_{E_j + E_\alpha, E} |i\rangle \langle i| = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \delta_{E_\alpha, E - E_j} |i\rangle \langle i| \end{aligned}$$

从而 $\hat{\rho}_A$ 在 \hat{H}_A 的对角表象下是对角的，具有共同本征态 $|i\rangle$ 。注意到 $\sum_{\alpha \in \mathcal{H}_B} \delta_{E_\alpha, E - E_j}$ 是热源满足 $E_\alpha = E - E_j$ 的微观状态数 $\Gamma_B(E - E_j)$ ，从而

$$\hat{\rho}_A = \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \frac{\Gamma_B(E - E_i)}{\Gamma(E)} |i\rangle \langle i| = \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \frac{\exp\left(\frac{1}{k_B} S_B(E - E_i)\right)}{\exp\left(\frac{1}{k_B} S(E)\right)} |i\rangle \langle i|$$

如果假设 B 系统是大热源，从而使得 $E_i \ll E$ ，我们就有 $S_B(E - E_i) = S_B(E) + \frac{\partial S}{\partial E} \cdot (-E_i) + \dots = S_B(E) - \frac{1}{T} E_i + \dots$ ，从而

$$\hat{\rho}_A = \sum_{i \in \mathcal{H}_A} \frac{e^{-\beta E_i}}{\exp(S(E)/k_B)} |i\rangle \langle i| = \frac{1}{Z} \sum_{i \in \mathcal{H}_A} e^{-\beta E_i} |i\rangle \langle i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$

这里 $Z = \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}$ 作为归一化因子，即为正则系综的配分函数。

1.5.3 从正则分布导出巨正则分布

现在假设开放系统 A 和粒子源 B 构成封闭系统，从而完整封闭系统的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$

而约化密度算符为

$$\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B(\hat{\rho})$$

我们定义 $\mathcal{H}_A, \mathcal{H}_B$ 中的本征态分别为 $|N_A, i\rangle, |N_B, \alpha\rangle$ ，能量本征值分别为 $E_i(N_A), \varepsilon_\alpha(N_B)$ ，粒子数本征值分别为 N_A, N_B ，并且约束条件为 $N_A + N_B = N$ 。在 A 系统表象中，平衡态下 $\hat{\rho}_A$ 与哈密顿量共享本征态，因此可以将 $\hat{\rho}_A$ 用 $|N_A, i\rangle$ 进行谱展开，于是我们就有

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &= \sum_{N_A, N'_A} \sum_{i, j \in \mathcal{H}_A} \langle N_A, i | \text{Tr}_B(\hat{\rho}) | N'_A, j \rangle |N_A, i\rangle \langle N'_A, j| \\ &= \sum_{N_A, N'_A} \sum_{i, j \in \mathcal{H}_A} \frac{1}{Z} \left\langle N_A, i \left| \sum_{\alpha} \langle N - N_A, \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | N - N_A, \alpha \rangle \right| N'_A, j \right\rangle |N_A, i\rangle \langle N'_A, j| \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{N_A, N'_A} \sum_{i, j \in \mathcal{H}_A} \sum_{\alpha} \langle N_A, i | \langle N - N_A, \alpha | e^{-\beta \hat{H}_A} e^{-\beta \hat{H}_B} | N - N_A, \alpha \rangle | N'_A, j \rangle |N_A, i\rangle \langle N'_A, j| \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{N_A} \sum_{i \in \mathcal{H}_A} e^{-\beta E_i(N_A)} \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_\alpha(N - N_A)} |N_A, i\rangle \langle N_A, i| \\ &= \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_{N_A} \sum_{i \in \mathcal{H}_A} e^{-\beta E_i(N_A)} Z_B(\beta, N - N_A) |N_A, i\rangle \langle N_A, i| \end{aligned}$$

引入自由能 $F_B = -\frac{1}{\beta} \ln Z_B$ ，从而 $Z = e^{-\beta F}$ ，于是就有

$$\hat{\rho}_A = \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_{N_A, i} e^{-\beta E_i(N_A)} e^{-\beta F(N - N_A)} |N_A, i\rangle \langle N_A, i|$$

考虑到 $N_A \ll N$ ，因此就有

$$F_B(N - N_A) = F_B(N) - \frac{\partial F_B}{\partial N} N_A = F_B(N) - \mu N_A$$

因此我们就有

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &= \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_{N_A, i} e^{-\beta E_i(N_A)} e^{-\beta F(N)} e^{\beta \mu N_A} |N_A, i\rangle \langle N_A, i| = \frac{e^{-\beta F(N)}}{Z} \sum_{N_A, i} e^{-\beta [E_i(N_A) - \mu N_A]} |N_A, i\rangle \langle N_A, i| \\ &= \frac{e^{-\beta F(N)}}{Z} e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})} \end{aligned}$$

其中用于归一化的因子 $\Xi = \text{Tr}_A(e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})})$ 即为巨配分函数。因此我们得到了一个巨正则系综的密度算符为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

1.6 配分函数与宏观热力学量

1.6.1 正则系综与配分函数

A. 内能

内能是哈密顿量的系综平均，于是我们就有

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{H} \}$$

注意到

$$-\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \} = -\text{Tr} \left\{ \frac{\partial e^{-\beta \hat{H}}}{\partial \beta} \right\} = \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{H} \}$$

因此我们就有

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

B. 熵与配分函数

熵是熵算符的系综平均，于是有

$$S = \langle \hat{S} \rangle = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = k_B \ln Z + k_B \left(-\beta \langle \hat{H} \rangle \right) = k_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

倒数第二个等号利用了 $\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$ 的算符表达式。

C. 自由能

根据热力学中对自由能的定义，我们有

$$F = U - TS$$

代入内能和熵的表达式，我们就有

$$F = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - T \left[k_B \ln Z + \frac{U}{T} \right] = -k_B T \ln Z$$

自由能是正则系综的特性函数，因此原则上热力学量都可以从自由能得到。我们立刻注意到

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

而熵值则有

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

C. 广义力

一个系统的哈密顿量可能和若干更基本的力学量以及其他相关的参数组成，即

$$\hat{H} = H(\hat{x}, \hat{p}, \hat{\alpha}_1, \dots, a_1, a_2, \dots)$$

而系统的广义力算符，为哈密顿量关于参数的偏导

$$\hat{A}_i = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i}$$

在正则系综中，广义力的观测值即为

$$\langle \hat{A}_i \rangle = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \right\rangle = -\frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \right\}$$

对配分函数求偏导，则

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial a} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial a_i} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \right\}$$

因此我们就有

$$A = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial a} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial a_i} = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_T$$

例如对于压强算符，就有 $\hat{p} = - \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right)_{N,T}$ ，于是观测值就有

$$\langle \hat{p} \rangle = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Homework1 体积为 V 的容器内由 N 个全同可分辨粒子组成的理想气体处于温度为 T 的平衡态，其哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

求该气体的自由能 F 以及压强 P

解. 全同可分辨理想气体的配分函数为

$$Z = V^N \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

从而有

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left[V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \right]$$

于是我们就有

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}$$

□

1.6.2 巨正则系综与巨配分函数

A. 平均粒子数

一个巨正则系综的平均粒子数为

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{N} \right\}$$

考虑对化学势求偏导，就有

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \beta \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{N} \right\}$$

因此我们就有

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_T$$

B. 熵

对于巨正则系综，由于 $\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$ ，因此我们就有

$$\ln \hat{\rho} = -\ln \Xi - \beta(\hat{H} - \mu \hat{N})$$

于是熵值就有

$$S = \langle S \rangle = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = k_B \ln \Xi + \frac{1}{T} (U - \mu N)$$

在热力学中，我们定义开放系统的巨热力学势为

$$J = U - TS - \mu N$$

代入熵值以及粒子数 N 的表达式，我们得到

$$J = U - T \left[k_B \ln \Xi + \frac{1}{T} (U - \mu N) \right] - \mu N = -k_B T \ln \Xi$$

巨热力学势可以直接从巨配分函数中得出，是开放系统的特性函数，因此其他的热力学量都可以从巨热力学势中导出。

1.7 涨落

系统在某一时刻会处在系综中任意一个可能的量子态 $|\psi\rangle$ 的任意一个力学量 \hat{A} 的本征态上，因此不可避免地存在涨落。我们定义一个系统的力学量 \hat{A} 相对其系综平均 $\langle \hat{A} \rangle$ 的偏离程度为涨落。绝对涨落被定义为

$$\Delta A = \left\langle \left(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \right)^2 \right\rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$$

而相对涨落则被定义为

$$\frac{\Delta A}{\langle \hat{A} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}{\langle \hat{A} \rangle^2}$$

本节我们主要考虑正则系综中的能量涨落。由于

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{H}^2 \}$$

注意到

$$-\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{H} \} \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{H}^2 \}$$

于是我们就有

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(Z \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(Z \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z \langle \hat{H} \rangle) \\ &= -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \langle \hat{H} \rangle + Z \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \beta} \right) = \langle \hat{H} \rangle^2 - \frac{\partial U}{\partial \beta} \end{aligned}$$

于是我们就得到

$$\Delta U = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V$$

举例而言，对于经典理想气体，我们有 $U = \frac{3}{2} N k_B T$ ，从而相对涨落为

$$\frac{\Delta U}{U^2} = \frac{k_B T^2 \cdot \frac{3}{2} N k_B}{\frac{9 k_B^2 T^2 N^2}{4}} = \frac{2}{3N}$$

因此在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下，能量相对涨落可以忽略不计。

Homework1 求证巨正则系综的粒子数涨落 $\Delta N = \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\beta, V}$

证明. 我们有

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{N} \} = -\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \text{Tr} \{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$$

这里 Ξ 是巨配分函数。而

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}^2 \rangle &= \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \hat{N}^2 \} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \\ &= -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta \Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \langle N \rangle + \Xi \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right) = \langle N \rangle^2 - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \end{aligned}$$

因此我们得到

$$\Delta N = \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 = -k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu}$$

□

第二章 理想全同粒子统计

在本章中，我们将要考察理想全同粒子系统的统计性质。首先，作为理想气体，我们仍然会假定粒子之间不存在相互作用。但由于粒子之间是全同性的，因此交换对称和交换反称会引入额外的统计关联，这种统计关联会给出和经典可分辨理想气体不同的性质。

2.1 二体系统统计与经典极限

不妨先考虑最简单的多体系统。考虑一维势阱箱中的两个无自旋 Boson 所组成的理想气体，系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m}$$

守恒量为 \hat{p}_1, \hat{p}_2 ，从而可以得到

$$\hat{p}_1 |k_1\rangle = \hbar k_1 |k_1\rangle$$

$$\hat{p}_2 |k_2\rangle = \hbar k_2 |k_2\rangle$$

当两个粒子可分辨时，二体系统的本征态直接为两粒子基矢的直积。

值得注意的是，当我们交换粒子指标时，哈密顿量保持不变¹。为此，我们定义一个粒子交换算符 \hat{P} ，使得

$$\hat{P}\hat{p}_1\hat{P}^{-1} = \hat{p}_2 \quad \hat{P}\hat{p}_2\hat{P}^{-1} = \hat{p}_1$$

同时该算符具有 $\hat{P}^2 = 1$ 的性质，从而 \hat{P} 的本征值为 ± 1 。显然我们发现

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \hat{H}$$

即有 $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ ，从而二体 Boson 系统具有交换对称性。这意味着 \hat{P} 应当和哈密顿量具有共同的本征态。显然，如果是一般的直积态，并不是 \hat{P} 的本征态，因此我们需要将直积态对称化为

$$|k, k'\rangle \equiv \begin{cases} |k\rangle_1 \otimes |k\rangle_2 & k = k' \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|k\rangle_1 \otimes |k'\rangle_2 + |k'\rangle_1 \otimes |k\rangle_2) & k \neq k' \end{cases}$$

¹尽管这里和前面讨论可分辨粒子情形的哈密顿量是一致的，但这里才是正确的描述。可以认为前文人为地破缺了交换对称性

今后我们直接用 $|k, k'\rangle$ 表示已完成对称化的完整量子态。这样的量子态是交换对称的 $\hat{P}|k, k'\rangle = |k, k'\rangle$ ，并且有 $|k, k'\rangle = |k', k\rangle$ 。对所有对称化量子态的列举，可以额外要求 $k \geq k'$ 或者 $k \leq k'$ ，于是，满足 Boson 统计的能量表象的完备性应当改写为

$$\sum_{k \geq k'} |k, k'\rangle \langle k, k'| = \sum_{k \leq k'} |k, k'\rangle \langle k, k'| = \hat{I}_S$$

因此，满足 Boson 统计的态空间 \mathcal{H}_S 只是经典统计的一个子空间。完整的 \mathcal{H} 应当由这部分对称化的量子态的空间 \mathcal{H}_S 以及反对称的量子态 \mathcal{H}_A 直和而成。

现在，考虑玻色系统的密度算符，于是我们就有

$$\hat{\rho}_S = \frac{1}{Z_S} e^{-\beta \hat{H}} \sum_{k \geq k'} |k, k'\rangle \langle k, k'|$$

此时，玻色系统的配分函数为

$$Z_S = \sum_{k \geq k'} e^{-\beta E_{k, k'}} = \frac{1}{2} \left(\sum_{k \geq k'} + \sum_{k \leq k'} \right) e^{-\beta E_{k, k'}} = \frac{1}{2} \left(\sum_{k, k'} + \sum_{k = k'} \right) e^{-\beta E_{k, k'}} = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} e^{-\beta E_{k, k'}} + \frac{1}{2} \sum_k e^{-\beta E_{k, k}}$$

第二个等号的成立来自于 $E_{k, k'} = E_{k', k} = \varepsilon_k + \varepsilon_{k'}$ 的交换对称性，这里我们假定单体本征态能谱为 ε_k ，利用经典可分辨无相互作用自由理想气体的结果(1.5)，我们就得到

$$Z_S = \frac{1}{2} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} \sum_{k'} e^{-\beta \varepsilon_{k'}} + \frac{1}{2} \sum_k e^{-2\beta \varepsilon_k} = \frac{1}{2} [Z_C(\beta)]^2 + \frac{1}{2} Z_C(2\beta) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 + \frac{L}{\sqrt{2}\lambda} \right] \approx \frac{1}{2} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2$$

最后一个约等于是考虑到了 $L \rightarrow \infty$ 的结果，从而 $k = k'$ 的量子态可以被近似忽略。可以看到 Z_S 是经典配分函数 Z_C 的一半，它将影响量子气体的熵值。

我们考虑坐标表象下的密度矩阵，它的对角元为

$$\rho_S(x_1, x_2; x_1, x_2) = \frac{1}{Z_S} \sum_{k \leq k'} e^{-\beta E_{k, k'}} |\psi_{k, k'}(x_1, x_2)|^2$$

由于

$$\begin{aligned} \psi_{k \neq k'}(x_1, x_2) &= \langle x_1 | \langle x_2 | \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|k\rangle |k'\rangle + |k'\rangle |k\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}L} \left[e^{i(kx_1 + k'x_2)} + e^{i(k'x_1 + kx_2)} \right] \\ \psi_{k = k'}(x_1, x_2) &= \langle x_1 | \langle x_2 | k \rangle |k\rangle = \frac{1}{L} e^{ik(x_1 + x_2)} \end{aligned}$$

因此我们就有

$$\begin{aligned} |\psi_{k = k'}|^2 &= \frac{1}{L^2} \\ |\psi_{k \neq k'}|^2 &= \frac{1}{2L^2} \left[2 + e^{i[(k-k')x_1 + (k'-k)x_2]} + e^{i[(k'-k)x_1 + (k-k')x_2]} \right] = \frac{1}{L^2} (1 + \cos(k - k')(x_1 - x_2)) \end{aligned}$$

于是我们得到

$$\begin{aligned}
\rho_S(x_1, x_2; x_1, x_2) &= \frac{1}{Z_S} \left[\sum_k e^{-\beta E_{k,k}} \frac{1}{L^2} + \sum_{k > k'} e^{-\beta E_{k,k'}} \frac{1}{L^2} (1 + \cos(k - k')(x_1 - x_2)) \right] \\
&= \frac{1}{Z_S L^2} \left[\sum_k e^{-\beta E_{k,k}} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} e^{-\beta E_{k,k'}} (1 + \cos(k - k')(x_1 - x_2)) \right] \\
&= \frac{1}{L^2} \cdot \frac{\sum_{k,k'} e^{-\beta E_{k,k'}} [1 + \cos(k - k')(x_1 - x_2)]}{\sum_k e^{-2\beta \varepsilon_k} + \sum_{k,k'} e^{-\beta E_{k,k'}}}
\end{aligned}$$

随着距离 $|x_1 - x_2|$ 变化, $\rho(x_1, x_2; x_1, x_2)$ 会迅速衰减。在 $x_1 = x_2$ 特殊位置, 我们有

$$\rho_S(x, x; x, x) = \frac{1}{L^2} \frac{2 \sum_{k,k'} e^{-\beta E_{k,k'}}}{\sum_k e^{-\beta E_{k,k}} + \sum_{k,k'} e^{-\beta E_{k,k'}}} \approx \frac{2}{L^2}$$

因此, 对于玻色子来说, 两个粒子在空间附近彼此靠近的几率会大于彼此远离的几率, 这是由于全同粒子交换对称性引起的“统计关联”, 对于玻色子来说, 这种统计关联相当于一个等效吸引。

类似地, 我们可以给出理想的三玻色子系统, 它的配分函数为

$$Z_S = \sum_{k_1 \geq k_2 \geq k_3} e^{-\beta E_{k_1, k_2, k_3}} = \left(\frac{1}{6} \sum_{k_1, k_2, k_3} + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2 = k_3} + \frac{1}{3} \sum_{k_1 = k_2 = k_3} \right)$$

在 $L \rightarrow \infty$ 极限下, 后面两个求和中 L 的阶数都低于 \sum_{k_1, k_2, k_3} , 从而有

$$Z_S = \frac{1}{3!} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^3 = \frac{1}{3!} Z_C$$

因此我们可以预期在 $L \rightarrow \infty$ 下, N 体玻色系统的配分函数就有

$$Z_S \approx \frac{1}{N!} Z_C \tag{2.1}$$

上述关系称之为配分函数的经典极限。

2.2 正则系综下的量子理想气体

2.2.1 多体置换操作

对于多体系统, 我们定义置换操作 $\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ P_1 & P_2 & \cdots & P_N \end{pmatrix}$, 它对波函数的操作为

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_{P_1}, \cdots, \mathbf{r}_{P_N})$$

在 Dirac 记号下, 相当于将粒子直积态做如下变化

$$\hat{P} |\mathbf{r}_1\rangle_1 \otimes \cdots \otimes |\mathbf{r}_N\rangle_N = |\mathbf{r}_{P_1}\rangle_1 \otimes \cdots \otimes |\mathbf{r}_{P_N}\rangle_N$$

我们考虑二体置换 $\hat{P}_{ij} = (ij)$ ，对于玻色子来说，所有的对换作用在波函数上，都是对换对称的，即

$$\hat{P}_{ij}\psi^S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi^S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

而对于费米子来说，所有的对换作用在波函数上，都是对换反称的，即

$$\hat{P}_{ij}\psi^A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi^A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

而由于任意的置换操作 \hat{P} 都可以表达为若干对换 \hat{P}_{ij} 的乘积，因此对于玻色子波函数，对任意置换都有

$$\hat{P}\psi^S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi^S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

而对于费米子波函数，对任意置换都有

$$\hat{P}\psi^A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (-1)^{\delta_P} \psi^A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

这里 δ_P 是置换 \hat{P} 的对换分解数。如果是奇置换，即置换 δ_P 是奇数时，那么在置换操作下多体波函数会多出一个负号。因此，从任意一个非对称的直积波函数出发，我们可以利用全体群元来作用这一波函数，从而得到

$$\psi^{S/A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\hat{P} \in S_N} (\pm 1)^{\delta_P} \hat{P} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

2.2.2 全同玻色理想气体与经典极限判据

考虑由 N 个全同玻色子组成的理想气体，从而整个系统的哈密顿量 \hat{H} 可以由各个单体哈密顿量 \hat{h} 来给出

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

并且有

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

单粒子本征方程为

$$\hat{h}_i |k\rangle = \varepsilon(k) |k\rangle$$

这里 k 指代一组量子数。于是 N 粒子的能量本征态为

$$|K\rangle = |k_1\rangle \otimes |k_2\rangle \otimes \dots \otimes |k_N\rangle$$

这里 $K = (k_1 \dots k_N)$ 。从而立刻有

$$\hat{H} |K\rangle = E_K |K\rangle \quad E_K = \sum_{i=1}^N \varepsilon(k_i)$$

于是 $|K\rangle$ 在整个 Hilbert 空间 \mathcal{H} 是完备的, 从而经典密度算符为

$$\hat{\rho}_C = \frac{1}{Z_C} \sum_K e^{-\beta E_K} |K\rangle \langle K|$$

对于玻色统计, 只有一部分基矢 $|K\rangle_S$ 满足交换对称的要求, 于是对于玻色统计的密度算符就应当有

$$\hat{\rho}_S = \frac{1}{Z_S} \sum_{|K\rangle_S} e^{-\beta E_K} |K\rangle_S \langle K|_S$$

可以证明的是, 我们可以利用向玻色子空间的投影算符 \hat{P}_S 将上面限制性求和转变为对全空间求和的形式

$$\hat{\rho}_S = \frac{1}{Z_S} \sum_K e^{-\beta E_K} \hat{P}_S |K\rangle \langle K|$$

投影算符可以被表达为

$$\hat{P}_S = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} P$$

类似地我们也可以构造向费米子空间的投影算符 \hat{P}_A , 有

$$\hat{P}_A = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} (-1)^{\delta_P} \hat{P}$$

回到玻色系统, 现在我们可以给出玻色系统的配分函数

$$\begin{aligned} Z_S &= \text{Tr} \left\{ \sum_K e^{-\beta E_K} \hat{P}_S |K\rangle \langle K| \right\} = \sum_K e^{-\beta E_K} \langle K | \hat{P}_S | K \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \sum_K e^{-\beta E_K} \langle k_{P_1}, \dots, k_{P_N} | k_1, \dots, k_N \rangle \end{aligned}$$

我们令

$$F_P(\beta, N) = \sum_K e^{-\beta E_K} \langle k_{P_1}, \dots, k_{P_N} | k_1, \dots, k_N \rangle$$

对于平凡置换 $E \in S_N$

$$F_E(\beta, N) = \sum_K e^{-\beta E_K} = Z_C$$

接下来考察对换, 不妨考察 \hat{P}_{12} , 于是

$$\begin{aligned} F_{(12)}(\beta, N) &= \sum_{k_1, k_2} e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \langle (k_2, k_1) | (k_1, k_2) \rangle \sum_{k_3, \dots, k_N} e^{-\beta(\varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N)} \\ &= Z(\beta, N-2) \sum_{k_1, k_2} e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \langle (k_2, k_1) | (k_1, k_2) \rangle \\ &= Z_C(\beta, N-2) \sum_k e^{-2\beta\varepsilon(k)} \\ &= Z_C(\beta, N-2) Z_C(2\beta, 1) \end{aligned}$$

由于粒子是全同的，因此所有二体对换 \hat{P}_{ij} 给出的 F 函数都有相同的结果，即

$$F_{ij}(\beta, N) = Z_C(\beta, N-2)Z_C(2\beta, 1)$$

我们先只保留平凡置换和二体对换，则玻色配分函数近似为

$$Z_S \approx \frac{1}{N!} \left(Z_C(\beta, N) + \binom{N}{2} Z_C(2\beta, 1) Z_C(\beta, N-2) \right)$$

这里 $\binom{N}{2}$ 来自于从 N 个粒子中任意选取两个进行对换都有这样的一个配分贡献。对于体积为 V 的势阱箱中的理想气体，经典配分函数为 $Z_C(\beta, N) = \left(\frac{V}{\lambda^3(\beta)} \right)^N$ ，于是我们有

$$Z_S = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{V}{\lambda^3(\beta)} \right)^N + \frac{N(N-1)}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3(2\beta)} \left(\frac{V}{\lambda^3(\beta)} \right)^{N-2} \right) \right]$$

考虑到 $\lambda(2\beta) = \sqrt{\frac{2\pi \cdot (2\beta)\hbar}{m}} = \sqrt{2}\lambda(\beta)$ ，直接记 $\lambda(\beta) = \lambda$ ，我们得到

$$\begin{aligned} Z_S &= \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N + \frac{N(N-1)}{2} \left[\frac{V}{2\sqrt{2}\lambda^3} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^{N-2} \right] \right] \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[1 + \frac{N^2\lambda^3}{4\sqrt{2}V} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left(1 + N \cdot \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}} \right) \end{aligned}$$

如果近似 $n\lambda^3 \ll 1$ 成立，上式就可以被改写为

$$Z_S(\beta, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}} \right)^N$$

对比经典极限(2.1)的结果，可以发现当 $n\lambda^3 \ll 1$ 时，上式就给出了经典极限的修正，修正因子即为 $n\lambda^3$ 。如果进一步近似，量子配分函数就直接回归经典极限

$$Z_S(\beta, N) = \frac{1}{N!} Z_C(\beta, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

可以看出，物理量 $n\lambda^3 = n \left(\frac{2\pi\hbar^2}{k_B m T} \right)^{3/2}$ 是量子效应，即全同粒子不可分辨性的判据。低温环境，高密度粒子数和轻粒子更容易实现量子效应。 $n\lambda^3 \ll 1$ 等价于 $\lambda \ll a = \frac{1}{n^{1/3}} = \frac{L}{N^{1/3}}$ ，即当热波长远远小于粒子间的平均间距 a 时，经典极限也可以实现。如果热波长远远大于粒子间的平均间距，量子效应就会很明显。

Homework1 一维简谐势阱中的两个有自旋电子组成的系统处在温度为 T 的平衡态。已知势阱的圆频率为 ω ，电子质量记为 m ，并忽略电子之间的相互作用，求系统的配分函数 Z_a 以及两个电子能量相等的几率。

解. 首先考虑单粒子情形，我们可以给出

$$\hat{H}_i |E_n, s^z\rangle = \varepsilon_n |E_n, s^z\rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |E_n, s^z\rangle$$

并且本征态可以直积分解为

$$|E_n, s_z\rangle = |E_n\rangle |s_z\rangle$$

因此，两电子系统的本征能量记为

$$E_{n_1, n_2} = \left(n_1 + n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

每一个 n_1, n_2 量子数组，本征子空间四重简并

$$\begin{cases} |n_1, n_2\rangle_A |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_1\rangle |n_2\rangle - |n_2\rangle |n_1\rangle) \otimes |\uparrow\uparrow\rangle \\ |n_1, n_2\rangle_A |\downarrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_1\rangle |n_2\rangle - |n_2\rangle |n_1\rangle) \otimes |\downarrow\downarrow\rangle \\ |n_1, n_2\rangle_A |\uparrow\downarrow\rangle_S = \frac{1}{2}(|n_1\rangle |n_2\rangle - |n_1\rangle |n_2\rangle) \otimes (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |n_1, n_2\rangle_S |\uparrow\downarrow\rangle_A = \frac{1}{2}(|n_1\rangle |n_2\rangle + |n_1\rangle |n_2\rangle) \otimes (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases}$$

因此在能量表象下，我们可以给出正则配分函数

$$\begin{aligned} Z_a &= \sum_{s_1^z=\pm 1, s_2^z=\pm 1} \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} e^{-\beta E\{|n_1, s_1^z; n_2, s_2^z\}\}} \\ &= \sum_{n_1 \neq n_2} 3e^{-\beta(n_1+n_2+1)\hbar\omega} + \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(2n+1)\hbar\omega} \\ &= 3 \sum_{n_1, n_2=1}^{\infty} e^{-\beta(n_1+n_2+1)\hbar\omega} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-2\beta(n+1/2)\hbar\omega} \\ &= 3Z_c(\beta)^2 - 2Z_c(2\beta) \end{aligned}$$

这里

$$Z_c(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

因此得到

$$Z_a = \frac{3}{4 \sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} - \frac{1}{\sinh(\beta\hbar\omega)}$$

两个电子能量相等对应于量子数组满足 $n_1 = n_2$ ，这一几率对应于

$$P(n_1 = n_2) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(2n+1)\hbar\omega}}{Z_a} = \frac{1}{Z_a} \cdot \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega)}$$

□

2.3 巨正则系综下的量子理想气体

前面已经介绍，如果希望在正则系综下计算配分函数，我们就需要计算形如 $\sum_{\hat{P} \in S_N} \sum_K \langle k_{\hat{P}_1} \cdots k_{\hat{P}_N} | k_1 \cdots k_N \rangle$ 的求和项，这些求和项随着粒子数的增大而急剧增多，一般只能得到近似值。因此，处理多粒子系统，我们必须诉诸于描述的新范式。

2.3.1 Fock 表象与巨配分函数

原则上，由于粒子是全同不可分辨的，因此只要知道单粒子能谱 $|k\rangle$ ，以及各个单粒子能级上粒子的占据数 n_k ，就完全确定了粒子的状态。我们记为 $|\cdots, n_k, \cdots\rangle = |\{n_k\}\rangle$ ，对于玻色系统有 $n_k = 0, 1, 2, \cdots$ ，对于费米系统则有 $n_k = 0, 1$ ，这一基矢所对应的表象为所谓的粒子数表象。

举一个简单的例子：我们考虑四个无自旋玻色子处在频率 ω 的一维简谐势阱中，单粒子能量本征态为 $|k\rangle$ ，则单粒子能谱为 $\varepsilon_k = \left(k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 。当处在某一个本征态时，四个玻色子中有两个占据 $|0\rangle$ ，有一个占据 $|1\rangle$ ，有一个占据 $|3\rangle$ ，则在占据数表象下这一本征态就被表达为

$$|2101000\cdots\rangle$$

Homework1 考虑一个一维简谐势阱中五个无相互作用无自旋全同玻色子组成的系统，用 Fock 表象给出系统的基态，第一激发态和第二激发态的态矢量，并给出第二激发态的简并度。

解. 在 Fock 表象下从基态开始从左向右排列，则显然基态为 $|500\cdots\rangle$ ，第一激发态为 $|41000\cdots\rangle$ ，第二激发态有二重简并，分别为 $|32000\cdots\rangle$ 和 $|40100\cdots\rangle$ \square

在粒子数表象下，基矢的正交性为

$$\langle\{n'_k\}|\{n_k\}\rangle = \prod_k \delta_{n'_k, n_k}$$

即只要有一个单体态占据的粒子数不同，对应的基矢就彼此正交。而完备性则对应于

$$\sum_{\{n_k\}, \sum_k n_k = N} |\{n_k\}\rangle \langle\{n_k\}| = \hat{P}_N$$

这里 \hat{P}_N 为向 N 粒子 Hilbert 子空间的投影算符。对于理想气体来说，占据数表象基矢是哈密顿量 \hat{H} 和粒子数算符 \hat{N} 的共同本征态，有

$$\hat{H}|\{n_k\}\rangle = \left(\sum_k \varepsilon_k n_k\right)|\{n_k\}\rangle \quad \hat{N}|\{n_k\}\rangle = \left(\sum_k n_k\right)|\{n_k\}\rangle$$

因此， N 粒子系统的配分函数为

$$Z = \sum_{n_1 + \cdots + n_k = N} e^{-\beta E(\{n_k\})} = \sum_{\{n_k\}} \delta\left(N - \sum_k n_k\right) e^{-\beta E(\{n_k\})} \quad (2.2)$$

现在我们考虑巨配分函数的关系，我们有

$$\Xi(\beta, \mu) = \text{Tr}\left\{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}\right\} = \sum_{N,i} e^{-\beta(E_{N,i} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N)$$

因此，一个不确定粒子数，仅确定系统的化学势 μ 的系统的巨配分函数 $\Xi(\beta, \mu)$ ，和确定粒子数的系统的配分函数 $Z(\beta, N)$ 之间满足

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(\beta, N) e^{\beta\mu N}$$

接下来，代入配分函数的表达(2.2)

$$\begin{aligned}
\Xi(\mu) &= \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta E(\{n_k\})} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \delta\left(N - \sum_k n_k\right) = \sum_{\{n_k\}} \exp\left(-\beta E(\{n_k\}) + \beta \mu \sum_k n_k\right) \\
&= \sum_{\{n_k\}} \exp\left(-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k\right) = \prod_k \sum_{n_k} \exp(-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k) \\
&= \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k} = \prod_k \Xi_k
\end{aligned}$$

从而多体系统的巨配分函数变为了单态的配分函数的简单乘积。对于费米系统，一定有 $n_k = 0, 1$ ，于是

$$\Xi_k = \sum_{n_k=0,1} e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu)}$$

对于玻色系统，有

$$\Xi_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k} = \frac{1}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu)}}$$

上式的收敛条件是 $\varepsilon_k - \mu > 0$ ，这需要对于任意的 k 都成立，从而玻色系统的化学势 μ 必须有

$$\mu < \min\{\varepsilon_k\} = \varepsilon_{GS} \quad (2.3)$$

这一对于化学势 μ 的约束是玻色系统独有的。

我们可以将玻色系统和费米系统的单态巨配分函数 Ξ_k 整理为如下形式

$$\Xi_k = (1 - \eta e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu)})^{-\eta}$$

这里对于玻色系统和费米系统分别有 $\eta = \pm 1$ ，从而完整系统的巨配分函数为

$$\Xi = \prod_k (1 - \eta e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu)})^{-\eta}$$

因此对于一个多体系统，只要我们能找到描述其全部能谱 ε_k 以及对应的各个 Fock 表象本征态 $|k\rangle$ ，就能得到巨配分函数，从而得到系统的全部热力学信息。

2.3.2 BE 分布与 FD 分布

对于巨正则系综，巨热力学势是系统的特性函数，从我们得到的巨配分函数形式出发，可以得到

$$J = -k_B T \ln \Xi = \eta k_B T \sum_k \ln (1 - \eta e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k})$$

从特性函数出发，可以得到系统的粒子数平均为

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\eta k_B T \sum_k \frac{-\eta e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k} \cdot \beta}{1 - \eta e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu) n_k}} = \sum_k \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_k - \mu)} - \eta} \quad (2.4)$$

系统的内能为

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{H} \right\} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} (\hat{H} - \mu\hat{N}) \right\} + \mu N = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} + \mu N \\
&= \eta \sum_k \frac{-\eta e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \cdot (-1)(\varepsilon_k - \mu) + \mu N = \sum_k \frac{(\varepsilon_k - \mu)}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \eta} + \mu \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \eta} \\
&= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \eta} \tag{2.5}
\end{aligned}$$

观察上述平均粒子数和平均能量的表达式。对于一个确定粒子数为 N 的系统，(2.4) 相当于将所有占据单体态 $|k\rangle$ 的粒子数求和，因此每一个求和项就相当于占据每一个单体态的粒子数。而系统的内能应当来自于所有粒子的能量加和，于是(2.5)就相当于将每个单体态 $|k\rangle$ 上的全部粒子数 $\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \eta}$ 的能量贡献 ε_k 加和。因此，(2.4) 中每一个求和项，都对应着在单体态 $|k\rangle$ 上的粒子几率分布，即

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \eta}$$

此时，

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle \quad U = \sum_k \varepsilon_k \langle n_k \rangle$$

对于费米系统，总是有

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \leq 1$$

这符合泡利不相容原理的要求，即每一个单体态上粒子数平均下来不能多于一个。而对于玻色分布，如果我们至少要求每个单体态上平均占据的粒子数不能是负数，那么

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \geq 0$$

因此对于任意单体态 $|k\rangle$ ， $\varepsilon_k > \mu$ 是基本的要求，从而必须有 $\mu < \varepsilon_{GS}$ ，这和我们前面给出的结论是一致的，它限制系统的化学势必须要小于单粒子的基态能量，后面我们会看到这一约束会带来一些全同玻色子系统特有的量子现象。举例而言，由于自由粒子的基态能量为零，因此全同自由玻色子的化学势必须是负值，即 $\mu < 0$ 。对于三维无穷深方势阱，由于基态能量为 $\varepsilon_{GS} = \varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2$ ，因此化学势 μ 就应当满足 $\mu < \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi}{L} \right)^2$ 。

Homework2 对于理想玻色气体，证明有关单粒子能态上粒子数涨落与分布的关系式

$$\langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2 = \langle n_k \rangle (1 + \langle n_k \rangle)$$

证明. 对于巨正则系综，我们已经证明其粒子数涨落为

$$\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 = -k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu}$$

这一结论对每个单体态上的粒子数占据同样成立 (为什么?), 因此我们就有

$$\begin{aligned}\langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k + \mu)} - 1} = -\frac{1}{\beta} \frac{-1 \cdot \beta e^{\beta(\varepsilon_k + \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon_k + \mu)} - 1)^2} = \frac{e^{\beta(\varepsilon_k + \mu)}}{e^{\beta(\varepsilon_k + \mu)} - 1} = \frac{\langle n_k \rangle^{-1} + 1}{\langle n_k \rangle^{-2}} \\ &= \langle n_k \rangle (\langle n_k \rangle + 1)\end{aligned}$$

□

当 $e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}$ 很大, 满足 $e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \gg 1$ 时, 分布退化为

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu) - \eta}} \approx \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}$$

这是经典的麦克斯韦分布, 因此经典极限的成立条件是

$$e^{\beta\mu} \equiv z \ll e^{\beta\varepsilon_k}, \quad \forall k$$

这里 z 为逸度因子, 或写为

$$z \ll e^{\beta \min\{\varepsilon_k\}}$$

例如对于三维量子理想气体, 这就意味着 $z \ll 1$ 。前面讨论正则系综时, 我们已经说明三维量子理想气体的经典极限成立条件为 $n\lambda^3 \ll 1$, 事实上它和 $z \ll 1$ 是等价的。这是因为如果 $z \ll 1$ 成立, 就有

$$N = \sum_k \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta\varepsilon_k} - \eta} \approx z \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} \stackrel{*}{=} z \frac{V}{\lambda^3}$$

这里 $*$ 用到了三维理想气体的配分函数表达(1.5), 从而就有

$$z \approx \frac{N\lambda^3}{V} = n\lambda^3 \quad (2.6)$$

即在满足经典条件的情况下, 正则系综中的 $n\lambda^3$ 即为此时的逸度因子 z 。

Homework3 已知理想玻色气体的压强体积乘积满足

$$pV = -k_B T \sum_k \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)})$$

给出在经典极限条件下玻色理想气体的物态方程

解. 在经典极限下我们有 $e^{\beta\mu} \ll \min e^{\beta\varepsilon_k} = 1$, 因此我们就有

$$pV = -k_B T \sum_k \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}] = -k_B T \sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}$$

在经典极限下, 玻色分布退化为玻尔兹曼分布, 因此

$$\sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu) - 1} = N$$

从而我们得到

$$pV = Nk_B T$$

即在经典极限下, 玻色理想气体也满足经典理想气体的物态方程。

□

可以证明，对于满足 $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \sum_{i=1}^d n_i^2$ 的自由粒子来说，总是有

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (2.7)$$

这一点是不依赖于粒子所满足的统计的。这是因为

$$p = \sum_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} \langle n_k \rangle$$

而

$$\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} = -\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} = -\frac{(2\pi)^2 \hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^d n_i^2 \cdot \frac{\partial V^{-2/3}}{\partial V} = \frac{2}{3V} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(2\pi)^2}{V^{2/3}} \sum_{i=1}^d n_i^2 = \frac{2}{3V} \varepsilon_k$$

因此

$$pV = \frac{2}{3} \sum_k \varepsilon_k \langle n_k \rangle = \frac{2}{3}U$$

2.4 求和化积分与态密度

在讨论全同多体系统的统计热力学性质时，我们多次涉及到对于单体态 $|k\rangle$ 的求和，例如在解析求解系统的巨配分函数 Ξ 时，需要直接对所有单体态指标 k 进行求和。而给出系统的粒子数约束 N ，以及给出内能 U 时，需要依赖于 BE 分布或者 FD 分布，然后再对 $|k\rangle$ 进行求和。这一求和数值上可以给出严格解，但是在解析上很难求解。为此，我们期望能够寻求一种方式，将对所有离散单体态的求和转化为对单体态的能谱取值 E 取连续极限以后的积分。

我们考虑一维简谐振子的配分函数，它的严格解为

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{1}{2 \sinh \beta\hbar\omega/2}$$

如果将求和指标化为积分变量，我们有

$$Z' = \int_0^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} dn = \frac{1}{\beta\hbar\omega} e^{-\beta\hbar\omega/2}$$

注意到，如果 $\beta\hbar\omega \ll 1$ ，即能谱间隔 $\hbar\omega$ 远远小于热能 $k_B T$ ，我们有

$$Z = \frac{1}{2 \sinh \beta\hbar\omega/2} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \approx \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - (1 - \beta\hbar\omega)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{\beta\hbar\omega} = Z'$$

此时求和化积分得到的近似解回归严格解。

第二个例子，考虑一维刚性箱中的单粒子配分函数，严格解为

$$Z_1 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2mL^2} n^2\right)$$

而在连续极限下，我们有

$$Z'_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} n^2\right) dn = \frac{L}{\lambda} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_0}}$$

这里 $\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ 为一维无限深势阱的最小能级间隔，我们可以预估求和化积分成立的条件是 $\varepsilon_0 \ll k_B T$ 。接下来我们来说明这一点，注意到

$$Z_1 = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2}$$

而连续近似有

$$Z' = 2 \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2} dn$$

$\sum_{n=-\infty}^{\infty}$ 相当于对一系列步长为 1 的阶梯求积分，并且 $n = -1, -2, \dots$ 和 $n = 1, 2, \dots$ 所对应的阶梯是对称的。我们注意到，如果将 $n = -1, -2, \dots$ 所对应的阶梯直接复制到正半轴，得到的线下面积为

$$2 \sum_{n=-1}^{-\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2} = Z_1 - 1$$

而如果将 $n = 1, 2, \dots$ 所对应的阶梯直接复制到负半轴，得到的线下面积为

$$2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2} = Z_1 + 1$$

这两种图像会将求和化积分对应的连续函数图像完全包住，从而有

$$Z_1 - 1 \leq Z'_1 \leq Z_1 + 1$$

或者

$$Z'_1 - 1 \leq Z \leq Z'_1 + 1$$

因此，只要能够保证

$$Z'_1 = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\pi \beta \hbar^2}} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_0}} \gg 1$$

那么就可以认为 $Z_1 = Z'_1$ ，这对应于要求

$$k_B T \gg \varepsilon_0$$

即只要当温度引起的热涨落远远高于量子系统的能级间距，使得热激发能够保证粒子激发到相当高的激发态时，求和化积分总是能够成立。本质上，这一成立相当于在给出经典极限，当求和化积

分失效时，意味着多体系统的量子效应起到关键作用。注意到只有满足以下条件时，求和化积分才会失效

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \sim k_B T$$

$$T \sim \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

在 cm 量级的空间尺度内，电子系统对应的温度为 10^{-10}K ，而氦原子系统对应的温度为 10^{-14} 。因此在我们考虑的问题范围内，求和化积分总是能够一般性的成立的。

Homework1 $N = 10^{23}$ 个无自旋电子在边长为 1cm 的三维势阱箱中运动，热波长为 λ_0 ，保留一位小数计算温度 T 为多大时 λ_0 为箱子的波长，而温度 T 为多大时 λ_0 等于电子之间的有效距离？

解. 热波长 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ ，从而我们有

$$T = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_B\lambda^2}$$

代入 $\lambda_0 = 10^{-2}\text{m}$ 计算时，得到 $\lambda_0 = 6 \times 10^{-11}\text{K}$ 。

对于这一体系，分子平均间距为

$$a = \frac{L}{N^{1/3}}$$

将 $\lambda = a$ ，于是得到 $T = 1 \times 10^5\text{K}$

□

为了将对离散的依赖于多指标的单体态改造为只依赖于能量这单一变元的积分形式，需要引入所谓态密度的概念。注意到一个一般的对单体态求和的级数，有

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = \sum_i \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon$$

我们定义态密度

$$D(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (2.8)$$

从而对单体态求和的级数就改写为

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

可以看出

$$D(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) = \sum_i \frac{d}{d\varepsilon_0} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\varepsilon_0} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_i) d\varepsilon' = \frac{d}{d\varepsilon_0} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\varepsilon_0} \sum_i \delta(\varepsilon' - \varepsilon_i) d\varepsilon'$$

上式代表在 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon_0$ 范围内能量为 ε_i 的个数，从而具有对单体态进行计数的物理意义。

Example1 刚性箱中无自旋粒子的态密度 一维刚性箱能谱为

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad n = 1, 2, \dots$$

当 $L \rightarrow \infty$ 时, 可以认为动量 k_n 变为连续变量, 直接将这一能谱形式代入到态密度的表达(2.8)

$$D_1(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) dk = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\varepsilon - k^2) dk$$

利用符合 Delta 函数的如下结论

$$\delta[f(x)] = \sum_{x_i}^{f(x_i)=0} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}$$

我们得到

$$D_1(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\delta(k - \sqrt{\varepsilon})}{2\sqrt{\varepsilon}} + \frac{\delta(k + \sqrt{\varepsilon})}{2\sqrt{\varepsilon}} \right) dk = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \Theta(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon}} \Theta(\varepsilon)$$

这里我们记自由粒子的一个典型能量尺度为

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (2.9)$$

更一般的只在空间上受约束的自由无自旋粒子的态密度具有经典的幂律关系, 这是因为

$$\begin{aligned} D_d(\varepsilon) &= \left(\frac{L}{2\pi} \right)^d \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) dk_1 \cdots dk_d \propto \left(\frac{L}{2\pi} \right)^d \int_0^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) k^{d-1} dk \\ &= \left[\frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \right]^d \int_0^{\infty} \delta(\varepsilon - k^2) k^{d-1} dk = \varepsilon_0^{-d/2} \varepsilon^{d/2-1} \Theta(\varepsilon) \end{aligned}$$

因此不同维数的自由无自旋粒子态密度具有如下形式

$$D_d(\varepsilon) \sim L^d \varepsilon^{d/2-1} \Theta(\varepsilon)$$

我们列出二维、三维系统的态密度表达式, 读者可以自行验证

$$\begin{aligned} D_2(\varepsilon) &= \frac{\pi}{\varepsilon_0} \varepsilon \Theta(\varepsilon) \\ D_3(\varepsilon) &= \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon^{1/2} \Theta(\varepsilon) \end{aligned}$$

Example2 简谐势阱中单粒子的态密度 一维简谐势阱中的单粒子能谱为 $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$, 从而态密度为

$$\begin{aligned} D_1(\varepsilon) &= \sum_n \delta\left(\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega\right) = \int_0^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega\right) dn = \frac{1}{\hbar \omega} \int_0^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{1}{2} \hbar \omega - x\right) dx \\ &= \frac{1}{\hbar \omega} \Theta\left(\varepsilon - \frac{1}{2} \hbar \omega\right) \end{aligned}$$

类似地，二维各向异性简谐势阱的能谱为

$$\varepsilon_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2$$

此时，态密度为

$$\begin{aligned} D_2(\varepsilon) &= \sum_{n_1, n_2} \delta\left[\varepsilon - \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 - \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2\right] = \iint_0^\infty \delta\left[\varepsilon - \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 - \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2\right] dn_1 dn_2 \\ &= \frac{1}{\hbar\omega_2} \int_0^\infty \Theta\left[\varepsilon - \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_2\right] dn_1 = \frac{1}{\hbar^2\omega_1\omega_2} \int_0^\infty \Theta\left[\varepsilon - \frac{1}{2}\hbar\omega_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_2 - x\right] dx \\ &= \frac{\Theta\left(\varepsilon - \frac{1}{2}\hbar\omega_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_2\right)}{\hbar^2\omega_1\omega_2} \int_0^{\varepsilon - \hbar\omega_1/2 - \hbar\omega_2/2} dx = \frac{\Theta(\varepsilon - \hbar\omega_1/2 - \hbar\omega_2/2)}{\hbar^2\omega_1\omega_2} (\varepsilon - \hbar\omega_1/2 - \hbar\omega_2/2) \end{aligned}$$

相比于一维，二维谐振子势下的态密度计算相当于需要再对阶跃函数 $\Theta(\varepsilon - (n_1 + 1/2)\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$ 进行一次积分，积分会给出一个关于两个振子零点能的阶跃因子，以及一个关于 ε 的一次因子 $(\varepsilon - \hbar\omega_1/2 - \hbar\omega_2)$ 。由此可以归纳得到， d 维谐振子势阱如果每个自由度上的振子频率为 ω_i ，那么态密度为

$$D_d(\varepsilon) = \frac{\Theta(\varepsilon - \varepsilon_0^{(d)})}{(d-1)!\hbar^d \prod_{i=1}^d \omega_i} (\varepsilon - \varepsilon_0^{(d)})^{d-1}$$

这里 $\varepsilon_0^{(d)} = \sum_{i=1}^d \frac{1}{2}\hbar\omega_i$ 为各个自由度上振子的零点能之和，也就是系统的整体零点能。容易看出如果重新选择势能零点，那么 d 维谐振子的态密度形式就可以和 $d+1$ 维的无自旋自由粒子态密度对应。

Example3 一维晶格中运动电子的态密度 紧束缚近似下，一维晶格中电子的能谱为

$$E(k) = -2t \cos ka$$

这里 $t > 0$ 为跃迁振幅， $a > 0$ 为晶格常数。波矢 k 满足 $ka = \frac{2\pi}{N}n, n = 0, 1, \dots, N-1$ 并且 $N \gg 1$ 。于是态密度为

$$D(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{N-1} \delta\left[\varepsilon + 2t \cos \frac{2\pi}{N}n\right] = \int_0^{N-1} \delta\left[\varepsilon + 2t \cos \frac{2\pi}{N}n\right] dn = \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi(N-1)/N} \delta[\varepsilon + 2t \cos x] dx$$

考虑到 $N \gg 1$ ，因此我们就有

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &\approx \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \delta(\varepsilon + 2t \cos x) dx = \frac{N}{\pi} \int_0^{2\pi} \delta(\varepsilon + 2t \cos x) dx = \frac{N}{\pi} \sum_{0 \leq x_i \leq 2\pi}^{\varepsilon + 2t \cos x_i = 0} \int_0^{2\pi} \frac{\delta(x - x_i)}{2t \sin x} dx \\ &= \frac{N}{\pi} \sum_{0 \leq x_i \leq 2\pi}^{\varepsilon + 2t \cos x_i = 0} \frac{1}{2t \sin x_i} \end{aligned}$$

在 $0 \leq x \leq 2\pi$ 的范围内，求和 \sum_{x_i} 在 $|\varepsilon| \leq |2t|$ 时有且仅有一个非零项，这一项的 x_i 满足 $\varepsilon + 2t \cos x_i = 0$ ，从而有

$$2t \sin x_i = 2t \sqrt{1 - \cos^2 x_i} = 2t \sqrt{1 - \frac{\varepsilon^2}{(2t)^2}} = \sqrt{(2t)^2 - \varepsilon^2}$$

于是我们最终得到态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{N}{\pi\sqrt{(2t)^2 - \varepsilon^2}} \Theta(\varepsilon < 2t)$$

Homework2 在体积为 V 的三维空间中, 由于某种限制, 粒子运动的哈密顿量可以被写为

$$\hat{h} = c\sqrt{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m}$$

这里 c, m 都是正常数, 对应的本征系统为

$$\hat{h} |\mathbf{k}\rangle = \left(c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) |\mathbf{k}\rangle$$

求态密度 $D(\varepsilon)$

解. 根据态密度的定义, 我们就有

$$D(\varepsilon) = \sum_{k_x, k_y, k_z} \delta\left(\varepsilon - c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2} - \frac{\hbar k_z^2}{2m}\right)$$

由于存在体积为 V 的限域条件, 因此求和化积分就有

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\varepsilon - c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2} - \frac{\hbar k_z^2}{2m}\right) dk_x dk_y dk_z$$

选取柱坐标 k, θ, k_z 进行积分, 就有

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{V}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} k dk \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\varepsilon - c\hbar k - \frac{\hbar k_z^2}{2m}\right) dk_z \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \int_0^{\infty} k dk \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\varepsilon - c\hbar k - k_z^2) dk_z \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \int_0^{\infty} \frac{k \Theta(\varepsilon - c\hbar k)}{\sqrt{\varepsilon - c\hbar k}} dk \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \int_0^{\varepsilon/c\hbar} \frac{k}{\sqrt{\varepsilon - c\hbar k}} dk \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} \frac{1}{c^2 \hbar^2} \int_0^{\varepsilon} \frac{k}{\sqrt{\varepsilon - k}} dk \end{aligned}$$

积分结果为 $\int_0^{\varepsilon} \frac{k dk}{\sqrt{\varepsilon - k}} = \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2}$, 于是我们就有

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2 c^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2} = \frac{V \sqrt{2m}}{3\pi^2 c^2 \hbar^3} \varepsilon^{3/2}$$

□

2.5 三维刚性箱中的理想 Bose 气体与 BEC 凝聚

本节我们研究由若干全同玻色子所组成的多体系统。假设该系统由 N 个玻色子组成，它们约束在一个体积为 V 的刚性势箱中，并且维持温度为 T 的平衡态这一系统的宏观状态为 T, N, V ，单粒子本征方程记为

$$\hat{h} |\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$$

这里单粒子能谱为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m}$$

2.5.1 BEC 判据

我们定义一个和化学势 μ 以及温度 T 有关的粒子数函数 $I(\mu, T)$

$$I(\mu, T) = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon \quad (2.10)$$

这里自由粒子的态密度为 $D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon^{1/2}$, $\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$ 。显然这一积分函数随着 T, μ 均是单调增。对于自由玻色粒子系统要求 $\mu < \varepsilon_{GS} = 0$ ，因此一定有

$$I(\mu, T) \leq I(0, T)$$

当 $\mu = 0$ 时，我们就有

$$I(0, T) = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon \propto \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1} \propto \beta^{-3/2} \propto T^{3/2}$$

不妨记为

$$I(0, T) = CT^{3/2}$$

于是，一定存在一个温度 T_c ，使得 $I(0, T_c) = N$ 。如果求和化积分是始终正确的，我们就应当有

$$N = I(\mu, T) \leq I(0, T)$$

那么当 $T < T_c$ 时，我们就会意识到

$$N = I(\mu, T) \leq I(0, T) < I(0, T_c) = N$$

这是不成立的。

现在的问题是，为什么在这里会出现匪夷所思的矛盾？注意到，在求和化积分时，由于考虑了连续极限，因此在 $\varepsilon \approx 0$ 附近由于态密度过小，导致对粒子数的求和没有考虑到基态的贡献。显然这是不对的，因为当态密度归零时，意味着量子态的能级分布已经不再连续，这时的求和化积分显然已经失效，基态的粒子数贡献在 $I(\mu, T)$ 函数中被忽略了。为此，我们在给出粒子数表达时，将

基态上占据的粒子数 N_0 占据单独列出来，而粒子数函数(2.10)则代表所有占据各种激发态的粒子数，于是我们得到

$$N = N_0 + N_{ex} = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + I(\mu, T)$$

因此在 $T < T_c$ 时，我们有

$$\frac{I(0, T)}{I(0, T_c)} = \frac{I(0, T)}{N} \stackrel{!}{=} \frac{CT^{3/2}}{CT_c^{3/2}} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

因此在小于这一特征温度时 T_c 时，零化学势下的粒子数函数就有

$$I(0, T) = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

此时，基态的粒子数 N_0 就有

$$N_0 = N - I(\mu, T) \geq N - I(0, T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

当取热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 时，立刻发现 $N_0 \approx N \rightarrow \infty$ ，并且发散行为

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} > 0$$

因此在热力学极限下，基态上占据的粒子数将和激发态上的粒子数同阶，从而具有宏观数量的粒子占据。我们称在 $T < T_c$ 时的这一现象为 BEC 凝聚。在 $T < T_c$ 的凝聚温度区间，系统的化学势可以被表达为

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \ln \left(1 + \frac{1}{N_0}\right)$$

由于在热力学极限下基态粒子数 N_0 也无穷大，因此可以认为在 BEC 区域化学势 $\mu \rightarrow 0^-$ 。因此在 BEC 区域内，热力学极限下我们将有 $I(\mu, T) = I(0, T)$ ，从而基态占据粒子数为

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

随着温度趋于零温，所有的粒子都会凝聚到基态上。而随着温度逐渐升高，将会有越来越多的粒子向激发态占据，基态粒子数在热力学极限下逐渐变为一个可以忽略的量级。最后，在 $T < T_c$ 时，由于 $z = e^{\beta\mu} \sim 1$ ，因此在这一区域经典极限 $z \ll 1$ 并不被满足，因此 BEC 相将具有很强烈的量子效应。

下面我们考察 $T > T_c$ 是否出现 BEC。我们假设此时也出现 BEC，即在 $N \rightarrow \infty$ 时也有 $N_0 \rightarrow \infty$ ，意味着 $\mu \rightarrow 0^-$ ，从而

$$N_{ex} = I(0, T) > I(0, T_c) = N$$

显然激发态的数目是不能大于总粒子数的。因此在 $T > T_c$ 时，基态上占据的粒子数一定是有限值，在热力学极限下可以视为零占据。从而我们可以断言这一特殊的温度 T_c 是 BEC 相和正常相的转变温度。通过之前的讨论，转变温度 T_c 可以通过 $I(0, T_c) = N$ 条件来确认，从而

$$\int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta_c\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \beta_c^{-3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x + 1} dx = \left(\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \stackrel{!}{=} N$$

这里 $\zeta(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} dx$ 是所谓的 Riemann-zeta 函数，此数值可以查表。最终可以化简得到

$$T_c = \frac{\varepsilon_0}{\pi k_B} \left(\frac{N}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} = \frac{1}{\pi k_B} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{N}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{2/3}$$

得到 T_c 表达式后，我们注意到 $T < T_c$ 区域的经典极限判据物理量有

$$n\lambda^3 \leq n\lambda_c^3 = n\sqrt{\frac{2\pi\beta_c\hbar^2}{m}} = n\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \right)^{-1/2}} = \zeta(3/2) \sim 1$$

同样也说明在 BEC 相下经典极限失效。

2.5.2 凝聚体的热力学性质

我们来讨论在 BEC 相中的一些典型热力学量。首先，我们有

$$N = I(0, T_c) = \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{-\beta_c\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta_c\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2} \beta_c^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

现在我们考察 BEC 相的内能，我们有

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{e^{-\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2} \beta^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \propto T^{5/2} \quad (2.11)$$

于是我们得到热容量为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi k_B^{5/2}}{\varepsilon_0^{3/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \cdot \frac{5}{2} T^{3/2} = \frac{5\pi k_B^{5/2}}{\varepsilon_0^{3/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) T^{3/2} \propto T^{3/2}$$

可以验证

$$C_V = \frac{5}{2} N_{ex} \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

从而以 k_B 为单位的粒子平均比热为

$$c_V = \frac{C_V}{k_B N_{ex}} = \frac{5}{2} \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

有意思的是，在 $T \rightarrow T_c$ 时，粒子平均比热将趋于一个有限值

$$\lim_{T \rightarrow T_c} c_V = \frac{5\Gamma(5/2)\zeta(5/2)}{2\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}$$

我们重新审视 BEC 相的内能(2.11)，注意到我们有

$$U = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2} \beta^{3/2}} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)} k_B T = N_{ex} k_B T \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)} = \frac{3}{2} N_{ex} k_B T O(1)$$

因此可以认为占据激发态的每个粒子按照纯粹经典统计，给出了能均分定理的 $\frac{3}{2} k_B T$ 的内能，这个图像和实际计算结果在同一量级，是一个好的估计。可以认为，系统的内能完全由处于激发态的粒子所贡献。

我们可以看到，占据基态的 N_0 个粒子具有独特的性质。它们不贡献压强，不贡献内能，也不贡献熵，是理想玻色气体中完全有序的处于量子态的部分。而处于激发态的粒子贡献压强、内能和熵值，是处于经典态的无序部分。完整的理想玻色气体由这两部分共同构成，分别称之为凝聚体和正常流体。随着温度的变化，二者的成分会出现变化。这一模型被称之为二流体模型。

Homework1 质量为 m 的单个无自旋玻色子在二维空间运动，在 x 方向受到 ω 圆频率的简谐势阱， y 方向自由运动，从而单个玻色子哈密顿量为

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m}$$

(1) 给出单粒子基态能量

解. 哈密顿量可以视为由 x 自由度 $\hat{h}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 以及 y 方向自由度 $\hat{h}_y = \frac{\hat{p}_y^2}{2m}$ 无耦合组合而成。记

$$\begin{aligned}\hat{h}_x |n_x\rangle &= \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega |n_x\rangle & n_x = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{h}_y |k_y\rangle &= \frac{\hbar k_y^2}{2m} |k_y\rangle & k_y = \frac{2\pi\mathbb{Z}}{L}\end{aligned}$$

于是单粒子系统的能谱为

$$E_{n,k_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}$$

从而基态能量为

$$E_g = E_{0,0} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

□

(2) 给出该玻色子的态密度 $D(\varepsilon)$

$$D(\varepsilon) = \sum_n \sum_{k_y} \delta\left[\varepsilon - \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}\right]$$

进行求和化积分近似，我们有

$$\begin{aligned}D(\varepsilon) &= \frac{L}{2\pi} \int_0^\infty dn_x \int_{-\infty}^\infty \left[\varepsilon - \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}\right] dk_y = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\hbar\omega} \int_0^\infty \frac{\Theta[\varepsilon - 1/2\hbar\omega - n_x]}{\sqrt{\varepsilon - 1/2\hbar\omega - n_x}} dn_x \\ &= \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\hbar\omega} \Theta(\varepsilon - 1/2\hbar\omega) \int_0^{\varepsilon+1/2\hbar\omega} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega/2 - n_x}} dn_x \\ &= \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\hbar\omega} \cdot 2\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega/2} \Theta(\varepsilon - \hbar\omega/2) \\ &= \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2\omega} \sqrt{\varepsilon - \hbar\omega/2} \Theta(\varepsilon - \hbar\omega/2)\end{aligned}$$

(3) 现在假设共有 $N \gg 1$ 个全同玻色子，组成理想玻色气体

(3-A) 求气体化学势的上限

解. 作为玻色子, 至少应当有

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \geq 0$$

对所有单体态都成立, 即应当有 $\mu \leq \varepsilon_k \leq \varepsilon_g$ 。因此我们得到化学势的上限为

$$\mu = \varepsilon_g = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

□

(3-B) 当发生 BEC 时, 给出气体化学势的值

解. 由于 $N \gg 1$, 可以认为热力学极限已经成立。此时在发生 BEC 时, 就有 $\mu = \varepsilon_g$

□

(3-C) 给出 BEC 的转变温度 T_c

解. 在 BEC 的转变温度上, 应当有

$$N = I(\mu_{max}, T_c) = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta_c(\varepsilon_k - \mu_{max})} + 1} d\varepsilon$$

将上式积分求解, 暂时记 $A = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2\omega}$

$$N \stackrel{!}{=} A \int_{\hbar\omega/2}^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega/2}}{e^{\beta_c(\varepsilon - \hbar\omega/2)} - 1} d\varepsilon = A \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta_c\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{A}{\beta_c^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = Ak_B^{3/2} T_c^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2)$$

因此

$$T_c = \frac{N}{Ak_B^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2)} = \frac{N}{k_B^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2)} \frac{\pi\hbar^2\omega}{L\sqrt{2m}}$$

□

(4) 现在考虑 $T < T_c$ 的温度区间

(4-A) 求单粒子基态上平均粒子数随温度的变化

解. 在基态上, 我们有

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

□

(4-B) 求气体内能随温度变化关系 $U(T) = CT^\alpha$ 中的系数 C 和常数 α 。

证明. 内能为

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} N_0 \hbar \omega + \int_{\hbar\omega/2}^\infty \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon + \hbar\omega/2)} - 1} d\varepsilon = \frac{1}{2} N_0 \hbar \omega + A \int_0^\infty \frac{(\varepsilon + \hbar\omega/2)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2} N \hbar \omega + Ak_B^{5/2} T^{5/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2) \end{aligned}$$

第一项是可以选为能量零点，于是我们就有

$$U = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2\omega} k_B^{5/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2) T^{5/2}$$

因此常数 $\alpha = 5/2$ ，而系数为

$$C = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2\omega} k_B^{5/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2)$$

□

2.5.3 BE 函数与正常相的热力学性质

为了考察在 $T > T_c$ 区域的性质，我们定义所谓的玻色爱因斯坦函数

$$g_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

这里作为逸度因子的 z 取值范围为 $z \in [0, 1]$ ，可以看出， $g_\alpha(z)$ 在 $[0, 1]$ 区间内单调递增。在 $z = 0$ 附近，这一积分可以给出 BE 函数的一个级数形式

$$\begin{aligned} g_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x - 1} \cdot \frac{1}{1 - ze^{-x}} dx = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^\infty \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x} (ze^{-x})^k dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=1}^\infty z^k \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-kx} dx = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^\alpha} \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-kx} dx = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^\alpha} \end{aligned}$$

BE 函数等价于一个级数形式

$$g_\alpha(z) = z + \frac{z^2}{2^\alpha} + \frac{z^3}{3^\alpha} + \cdots = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^\alpha}$$

因此在 $z = 0$ 附近时，我们也偶尔采用上述级数的某几阶截断。另外，通过级数表达，立刻可以得到

$$\frac{\partial g_\alpha(z)}{\partial \ln z} = z \frac{\partial g_\alpha}{\partial z} = z \sum_{k=1}^\infty \frac{kz^{k-1}}{k^\alpha} = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^{\alpha-1}} = g_{\alpha-1}(z)$$

最后，当取 $z = 1$ 时，BE 函数退化为 Zeta 函数

$$g_\alpha(1) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^\alpha} = \zeta(\alpha)$$

利用 BE 函数，在正常相区域内，系统总粒子数 N 可以被表达为

$$N = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} (k_B T)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) g_{3/2}(z) = \left(\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} g_{3/2}(z)$$

注意到

$$\frac{L}{\lambda} = L \sqrt{\frac{k_B m T}{2\pi\hbar^2}} = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \sqrt{\pi k_B T} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_0}}$$

因此我们就有

$$N = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^3 = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$

从而我们得到

$$n\lambda^3(T) = g_{3/2}(z)$$

可以看出粒子数密度 n 和化学势 μ 是对偶的，从而在特定的温度 T 下，通过系统的粒子数密度可以确定系统的化学势。

接下来考察系统的内能。按照定义，我们有

$$U = \int_0^\infty \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = Nk_B T \frac{\Gamma(5/2)\zeta(5/2)}{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)} = \frac{3}{2} Nk_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{3}{2} Nk_B T \cdot \frac{z + 2^{-5/2}z^2 + \dots}{z + 2^{-3/2}z^2 + \dots}$$

在高温极限下， z 接近于零，因此将 BE 函数展开到一阶，就有

$$U \approx \frac{3}{2} Nk_B T \frac{1 + 2^{-5/2}z}{1 + 2^{-3/2}z} = \frac{3}{2} Nk_B T \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}}\right) \left(1 - \frac{z}{2^{3/2}}\right) = \frac{3}{2} Nk_B T \left(1 - \frac{z}{4\sqrt{2}}\right)$$

考虑到

$$n\lambda^3 = g_{3/2}(z) \approx z$$

于是我们得到

$$U \approx \frac{3}{2} Nk_B T \left(1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right)$$

显然第一项是能均分定理给出的结果，第二项为由量子效应所导致的一阶修正。

比热的严格结果可以从内能的表达中给出

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} + \frac{3}{2} Nk_B T \left[\frac{g'_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}^2} g'_{3/2} \right]$$

由于 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{k_B T m}}$ ，于是有 $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\frac{\lambda}{2T}$ ，从而得到

$$g'_{3/2}(z) = \frac{\partial g_{3/2}}{\partial T} = n \frac{\partial \lambda^3}{\partial T} = 3n\lambda^2 \cdot -\frac{\lambda}{2T} = -\frac{3n\lambda^3}{2T} = -\frac{3g_{3/2}}{2T}$$

以及

$$g'_{5/2} = \frac{\partial g_{5/2}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial g_{3/2}} \frac{\partial g_{3/2}}{\partial T} = \frac{\partial g_{5/2}}{\partial \ln z} \left(\frac{\partial g_{3/2}}{\partial \ln z} \right)^{-1} \frac{\partial g_{3/2}}{\partial T} = \frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} \cdot -\frac{3g_{3/2}}{2T} = -\frac{3g_{3/2}^2}{g_{1/2}T}$$

因此我们得到

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} - \frac{9}{4} Nk_B T \left(\frac{g_{3/2}}{g_{1/2}} - \frac{g_{5/2}}{g_{3/2}} \right) = \left(\frac{15g_{5/2}}{4g_{3/2}} - \frac{9g_{3/2}}{4g_{1/2}} \right) Nk_B$$

则以 k_B 为单位的比热为

$$c_v = \frac{15g_{5/2}}{4g_{3/2}} - \frac{9g_{3/2}}{4g_{1/2}}$$

从高温区域趋近转变温度 T_c 时, 逸度因子为 $z = 1$, 从而 $g_{1/2}(z) \rightarrow \infty$, 因此

$$c_v = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

这一结果和从低温趋向于相变点的情况一致, 从而比热是一阶连续的。而比热的导数在两边是不连续的, 经过复杂的计算¹

$$\frac{T_c}{Nk_B} \left[\left. \frac{\partial c_V}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c^-} - \left. \frac{\partial c_V}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c^+} \right] = \frac{27}{16} \frac{[\zeta(3/2)]^2}{\pi}$$

按照这一行为, 说明 BEC 转变是一种三级相变。

Homework2 有 N 个无自旋全同玻色子组成的理想气体束缚在二维简谐势阱中, 每个玻色子的单体哈密顿量为

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$$

(1) 用 BE 函数描述 BEC 转变温度 T_c

解. 二维谐振子的态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{\Theta(\varepsilon - \hbar\omega)}{\hbar^2\omega^2}(\varepsilon - \hbar\omega)$$

根据 BEC 转变温度判定条件, 我们有

$$N \stackrel{!}{=} I(\mu_{max}, T_c) = I(\hbar\omega, T_c) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta_c(\varepsilon - \hbar\omega)} - 1} = \frac{1}{\hbar^2\omega^2\beta_c^2} g_2(1) = \frac{k_B^2 T_c^2}{\hbar^2\omega^2} g_2(1)$$

因此我们得到

$$T_c = \frac{\hbar\omega}{k_B} \sqrt{\frac{N}{g_2(1)}}$$

□

(2) 用 BE 函数表示粒子数和逸度因子 z 的关系

解. 在 $T < T_c$ 时逸度因子固定, 我们只考虑正常相, 此时我们可以忽略基态上占据的粒子, 从而有

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon + \hbar\omega - \mu)} - 1}$$

令 $z' = e^{\beta(\mu - \hbar\omega)} = e^{-\beta\hbar\omega} z$, 于是我们得到

$$N = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{z'^{-1} e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{\Gamma(2)}{\hbar^2\omega^2\beta^2} g_2(z'^{-1}) = \frac{1}{\hbar^2\omega^2\beta^2} g_2(e^{-\beta\hbar\omega} z)$$

□

¹这里只给出结果

(3) 求内能 U 的经典极限与一阶量子修正

解. 我们有

$$\begin{aligned}
 U &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{\varepsilon(\varepsilon - \hbar\omega) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = \left[\frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega)^2}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon + \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \right] \\
 &= N\hbar\omega + \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon+\hbar\omega-\mu)} - 1} = N\hbar\omega + \frac{\Gamma(3)}{\hbar^2 \omega^2 \beta^3} g_3(e^{-\beta\hbar\omega} z) = N\hbar\omega \left(1 + \frac{2g_3(e^{-\beta\hbar\omega} z)}{\hbar^2 \omega^2 \beta^3 N} \right) \\
 &= N\hbar\omega \left(1 + \frac{2}{\hbar\omega\beta} \frac{g_3(e^{-\beta\hbar\omega} z)}{g_2(e^{-\beta\hbar\omega} z)} \right)
 \end{aligned}$$

考虑到

$$\frac{g_3(z')}{g_2(z')} \approx \frac{1 + z'/8}{1 + z'/4} \approx \left(1 + \frac{z'}{8} \right) \left(1 - \frac{z'}{4} \right) \approx 1 - \frac{z'^2}{8}$$

从而我们就有

$$U = N\hbar\omega + 2Nk_B T \left(1 - \frac{1}{8} e^{-2\beta\hbar\omega} z^2 \right)$$

由于

$$g_2(z') = \hbar^2 \omega^2 \beta^2 N \approx z'$$

因此我们有

$$U = N\hbar\omega + 2Nk_B T \left[1 - \frac{1}{8} (\hbar^2 \omega^2 \beta^2 N) \right] = N\hbar\omega + 2Nk_B T - \frac{N^2 \hbar^2 \omega^2}{4k_B T}$$

□

2.6 三维刚性箱中的有自旋理想费米气体

考虑 N 个处于体积为 V 的刚性箱中, 处于温度为 T 平衡态的理想有自旋费米气体, 单体哈密顿量为 $\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, 自旋 $\hat{\sigma}$ 是守恒量。于是我们有 \hat{h} 和 \hat{S}_z 的共同本征态 $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$, 有

$$\hat{h} |\mathbf{k}, \sigma\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}, \sigma\rangle \quad \hat{S}_z |\mathbf{k}, \sigma\rangle = \sigma |\mathbf{k}, \sigma\rangle$$

这里 σ 有自旋简并度 g 个取值。我们立刻可以得到

$$N = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1} = g \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon \equiv g \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f_T(\varepsilon) d\varepsilon$$

这里求和化积分不会出现忽略了基态的问题, 因为 Pauli 不相容原理限制在基态上最多只能占据 g 个粒子, 它和热力学极限下的粒子数 N 不可能是同一量级。另外这里的态密度 $D(\varepsilon)$ 是单自旋态密度, 自旋部分已经放置在因子 g 中。这里 f_T 为费米分布函数

$$f_T(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

2.6.1 零温情形

在零温条件下，费米分布 $f_T(\varepsilon)$ 退化为阶跃函数

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\infty(\varepsilon-\mu)} + 1} = \Theta(\mu(0) - \varepsilon) \equiv \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$$

这里我们记零温的化学势 $\mu(0)$ 为所谓的费米能 ε_F 。从这一分布形式可以看出，在零温下所有能量低于费米能 ε_F 的单体态全部被占据，而能量高于 ε_F 的单体态全部是空态。零温下这一现象是可以理解的，因为零温下系统保持内能最小，因此粒子对单体态的占据严格从低到高进行，填充的最大能量即为费米能量。此时，粒子数方程退化为

$$N = g \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon$$

由于

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon^{1/2}$$

于是我们得到

$$N = \frac{2\pi g}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi g}{3\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon_F^{3/2}$$

从而我们得到

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{4\pi g} \right)^{2/3} \varepsilon_0 = \left(\frac{3N}{4\pi g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6n\pi^2}{g} \right)^{2/3}$$

从上式我们还可以得到费米波矢

$$k_F = \left(\frac{6n\pi^2}{g} \right)^{2/3}$$

Homework1 二维四方晶格上运动的理想电子气系统，单电子能谱为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

这里 a 是晶格常量， $t > 0$ ，零温下电子气化学势刚好为零。在第一布里渊区中给出电子气的费米面和费米海

解. 零温化学势即为费米能，因此费米面满足

$$\cos k_x a + \cos k_y a = 0$$

费米面和费米海的位置如图 2.1 所示

□

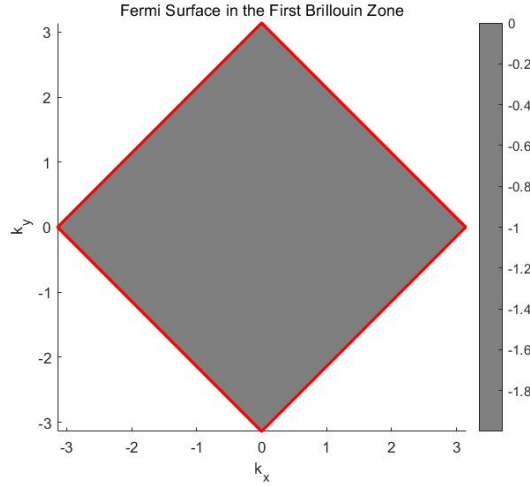


图 2.1: Homework1 解答图

Homework2 金属铜的价电子数密度为 $n = 8.5 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$ ，电子质量为 $m_e \approx 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 。如果铜的价电子可以视为理想气体，考虑电子自旋，请给出费米能级 ε_F ，费米温度 T_F 以及费米波长 λ_F ，要求能量单位选用 eV ，长度单位选为电子之间平均距离 a

解. 直接代入公式计算即可

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6n\pi^2}{g} \right)^{2/3} = 7.1 \text{eV}$$

费米温度为

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = 8.2 \times 10^4 \text{K}$$

费米波长为

$$\lambda_F = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\varepsilon_F}} \cdot a^{-1} \cdot a = \frac{2\pi\hbar n^{1/3}}{\sqrt{2m\varepsilon_F}} a = 2.0a$$

□

2.6.2 非零温

A. 费米狄拉克函数

现在考虑非零温情形。在非零温下，注意到

$$\begin{aligned} \frac{n\lambda^3}{g} &= \frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{3V} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \right]^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{3V} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \varepsilon_F \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right]^{3/2} \\ &= \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1}{\pi} \varepsilon_F \frac{1}{k_B T} \right]^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right)^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{2/3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

由于费米温度很高，因此在室温附近，总是有

$$\frac{n\lambda^3}{g} \gg 1$$

因此电子气系统一般都是强简并的。有限温下，费米分布函数不是严格的阶跃函数，但是分布的变化在 $\varepsilon_F \pm k_B T$ 的范围内较为剧烈，远离 ε_F 的变化不明显。

为了研究粒子数 N 和内能 U 等涉及到积分 $\int \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx$ 的热力学量，我们定义所谓的费米-狄拉克函数

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

对于费米系统，这里只要求 $z \geq 0$ 。利用这一函数，费米系统的粒子数可以被表达为

$$N = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \frac{2\pi}{\varepsilon_0 \beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x + 1} dx = \frac{2\pi\Gamma(3/2)}{(\beta\varepsilon_0)^{3/2}} f_{3/2}(z) = \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

¹ 从而粒子数和化学势之间存在对偶关系

$$\frac{n\lambda^3}{g} = f_{3/2}(z)$$

在 $z = 0$ 附近，我们有

$$\begin{aligned} g_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x} \cdot \frac{1}{1 + ze^{-x}} dx = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^\infty \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1}e^x} (-ze^{-x})^k dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=1}^\infty (-1)^{k-1} z^k \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-kx} dx = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1} z^k}{k^\alpha} \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-kx} dx \\ &= \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1} z^k}{k^\alpha} \end{aligned}$$

即可以对 FD 函数级数展开为

$$f_\alpha(z) = \sum_{n=0}^\infty (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^\alpha} \quad (2.14)$$

这一展开项的前几阶截断近似，可以用来描述在经典极限 $z \ll 1$ 附近的性质。除此以外，通过这一级数形式，我们也可以得到和 BE 函数类似的递推关系

$$\frac{df_\alpha(z)}{d \ln z} = f_{\alpha-1}(z)$$

如果 $\ln z \gg 1$ ，则 FD 函数存在一个渐近展开，称之为**索末菲展开**

$$f_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} (\ln z)^\alpha \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \alpha(\alpha-1) (\ln z)^{-2} + \dots \right]$$

这一展开区域为强简并极限，对应于 $\mu \gg k_B T$ ，亦即 $T \ll T_F$ 。

¹ 这里忽略了一些我们在前面已多次推导的步骤，即 $\beta\varepsilon_0 = \beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 = \frac{2\pi^2 \hbar^2 \beta}{mL^2} = \frac{\pi}{L^2} \lambda^2$ ，因此就有

$$\frac{2\pi\Gamma(3/2)}{(\beta\varepsilon_0)^{3/2}} = \frac{L^3 \pi^{3/2}}{\pi^{3/2} \lambda^{3/2}} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.13)$$

B. 弱简并极限

接下来我们考虑 $T \gg T_F$ 的经典极限区域。粒子数 N 此时有

$$N = g \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon = g \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{2\pi g \Gamma(3/2)}{(\beta\varepsilon_0)^{3/2}} f_{3/2}(\alpha) \stackrel{*}{=} \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

* 利用了(2.13)。内能则有

$$\begin{aligned} U &= g \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{2\pi g}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{2\pi g}{\beta(\beta\varepsilon_0)^{3/2}} \Gamma(5/2) f_{5/2}(z) = \frac{gV}{\beta\lambda^3} \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} f_{5/2}(z) \\ &= \frac{3N}{2\beta} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned}$$

于是物态方程为

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{2U}{3Nk_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \quad (2.15)$$

这里第一个等号的成立已经在(2.7)中有所讨论。保留到一阶近似，我们就有

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \frac{z - \frac{z^2}{2^{5/2}}}{z - \frac{z^2}{2^{3/2}}} = \frac{1 - \frac{z}{2^{5/2}}}{1 - \frac{z}{2^{3/2}}} \approx \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}}\right) \left(1 + \frac{z}{2^{3/2}}\right) \approx 1 + \frac{z}{4\sqrt{2}}$$

利用粒子数方程

$$\frac{n\lambda^3}{g} = f_{3/2}(z) \approx z$$

代入物态方程(2.15)，得到

$$\frac{pV}{Nk_B T} \approx 1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}g}$$

借助 $U = \frac{3}{2}pV$ 以及 $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\frac{\lambda}{2T}$ ，可以得到

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{Nk_B} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{\partial pV}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}g}\right) T = \frac{3}{2} \left[\left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}g}\right) + \frac{nT}{4\sqrt{2}g} \cdot 3\lambda^2 \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right] \\ &= \frac{3}{2} \left[\left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}g}\right) - \frac{3nT\lambda^2}{4\sqrt{2}g} \frac{\lambda}{2T} \right] = \frac{3}{2} \left[1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}g} - \frac{3n\lambda^3}{8\sqrt{2}g} \right] = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{8\sqrt{2}} \frac{n\lambda^3}{g} \right) \end{aligned}$$

显然第一项是纯粹经典的结果，而第二项即为由于费米统计所造成的修正。

C. 强简并极限

接下来考虑极低温下的强简并极限。在低温下，可对 f_α 做索末菲展开(2.14)，从而

$$\frac{n\lambda^3}{g} \approx f_{3/2}(z) = \frac{1}{\Gamma(5/2)} (\ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} (\ln z)^{-2} \right] = \frac{1}{\Gamma(5/2)} (\ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8(\ln z)^2} \right)$$

考虑到 $\ln z = \beta\mu$ 以及(2.12)，我们有

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\beta\varepsilon_F)^{3/2} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Gamma(5/2)}(\beta\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2\mu^2}\right)$$

从而得到¹

$$\varepsilon_F = \mu \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k_B T}{\mu}\right)^2\right]^{-3/2} \approx \mu \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{\mu}\right)^2\right] \quad (2.16)$$

从而可以得到一个关于 μ 的方程

$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_F}{1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{\mu}\right)^2} \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{\mu}\right)^2\right]$$

我们可以将其视为一个迭代方程，在右侧代入零级近似 $\mu = \varepsilon_F$ ，从而

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

因此随着温度的升高，化学势 μ 将略有下移。

在强简并极限下，物态方程代入索末菲展开，有

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \approx \frac{\frac{1}{\Gamma(7/2)}(\ln z)^{5/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{15}{4}(\ln z)^{-2}\right]}{\frac{1}{\Gamma(5/2)}(\ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{3}{4}(\ln z)^{-2}\right]} \\ &\approx \frac{2}{5} \ln z \left[1 + \frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}\right] \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}\right] \\ &\approx \frac{2}{5} \ln z \left[1 + \frac{\pi^2}{2}(\ln z)^{-2}\right] \end{aligned}$$

考虑到

$$\ln z = \beta\mu = \beta\varepsilon_F \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

我们得到

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_B T} &\approx \frac{2}{5} \beta\varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2\varepsilon_F^2}\right] \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\beta^2\varepsilon_F^2} \left(1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2\varepsilon_F^2}\right)^{-2}\right] \\ &\approx \frac{2}{5} \beta\varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2\varepsilon_F^2}\right] \left[1 + \frac{\pi^2}{2\beta^2\varepsilon_F^2} \left(1 - \frac{\pi^2}{6\beta^2\varepsilon_F^2}\right)\right] \\ &\approx \frac{2}{5} \beta\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12\beta^2\varepsilon_F^2}\right] \end{aligned}$$

因此我们得到内能为

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

¹ $\Gamma(5/2) = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma(1/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$

可以得到热容量为

$$C_V = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \cdot \frac{5\pi^2 k_B^2}{12\varepsilon_F^2} \cdot 2T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)$$

和经典理想气体的热容 $C_V = \frac{3}{2} N k_B T$ 相比，量子费米理想气体的热容远远小于经典理想气体。这一现象也可以从二流体模型中来解释。占据能量为 0 到 $\varepsilon_F - k_B T$ 范围内的费米子，可以认为处于“冻结”状态，它们在能量上几乎没有涨落，从而对熵值的贡献为零，对热容没有贡献。而能量在费米能级附近 $\pm k_B T$ 范围内的费米子是混乱的，可以视为经典理想气体。其数量约为 $gD(\varepsilon_F) k_B T$ ，从而对热容的贡献约为 $gD(\varepsilon_F) k_B T \cdot \frac{3}{2} k_B$ 。

2.7 理想电子气体的磁性质 Pauli 顺磁性

考虑一个具有 N 个电子系统处于恒定温度 T ，约束在体积 V 的空间中。与上一小节不同的是，这次我们对电子气加一个大小为 B 的外场。在磁场中，单电子的哈密顿量为

$$\hat{h} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (2.17)$$

我们假定外场是均匀恒场，不妨将其方向取为 z 轴的正方向，并且先只考虑自旋磁矩与磁场的耦合，从而

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \mu_B B \sigma_z$$

于是单粒子的能量本征态为

$$|\mathbf{k}, \sigma\rangle = |\mathbf{k}\rangle \otimes |\sigma\rangle$$

对于电子系统， $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 。于是本征能量为¹

$$\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \sigma \mu_B B \equiv \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \sigma \Delta \quad (2.18)$$

粒子数方程为

$$N = \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}} + 1} \equiv N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$$

这里将 $\sum_{\sigma=\pm 1}$ 显式地给出，即电子数的统计可以分为自旋向上的电子 N_{\uparrow} 和自旋向下的电子 N_{\downarrow} 。系统的巨热力学势为

$$J(T, \mu, V, B) = -k_B T \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + z e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}}) \equiv J_{\uparrow} + J_{\downarrow}$$

系统的总磁矩为

$$m_z = - \left(\frac{\partial J}{\partial B} \right)_{T, \mu, V} = - \frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial B} - \frac{\partial J_{\downarrow}}{\partial B}$$

¹这里记 $\Delta = \mu_B B$

可以看到，自旋向上电子提供的磁矩为

$$m_{z,\uparrow} = -\frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial B} = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln(1 + ze^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}) = k_B T \sum_{\mathbf{k}} \frac{-\beta z e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}}{1 + ze^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}{\partial B} = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{ze^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}}{1 + ze^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow}}} = -\mu_B N_{\uparrow}$$

类似地，可以得到

$$m_{z,\downarrow} = \mu_B N_{\downarrow}$$

于是我们有总磁矩为

$$m_z = m_{z,\uparrow} + m_{z,\downarrow} = \mu_B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow})$$

从而得到磁化强度为

$$M_z = \frac{m_z}{V} = \frac{nm_z}{N} = n\mu_B \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}}$$

定性地，由于 $\varepsilon_{\mathbf{k},\downarrow} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \Delta < \varepsilon_{\mathbf{k},\uparrow} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \Delta$ ，因此从分布函数 $f_{\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}} + 1}$ 上看，一定有 $N_{-} > N_{+}$ ，这就意味着 $M_z > 0$ 。

由于费米能级总是 eV，而一般 1T 的磁场只对应 10^{-5} eV，所以一般情况都是满足弱场条件，即 $\Delta \ll \varepsilon_F$ 。因此定量的讨论总是可以考虑弱场极限。各种自旋方向的粒子数可以求和化积分得到

$$N_s = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_s(\varepsilon)}{z^{-1}e^{-\beta \varepsilon} + 1} d\varepsilon \quad (2.19)$$

这里各个自旋方向的态密度为

$$D_s(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}) = \sum_{\mathbf{k}} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \sigma \Delta\right)$$

令 $\varepsilon' = \varepsilon - \sigma \Delta$ ，从而就有

$$D_s(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta\left(\varepsilon' - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon'^{1/2} \Theta(\varepsilon') = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} (\varepsilon - \sigma \Delta)^{1/2} \Theta(\varepsilon - \sigma \Delta)$$

这里倒数第二个等号引用了自由理想气体态密度的结果。有自旋的情形，相当于态密度整体偏移了一个 Zeeman 能量。从态密度可以看出，对 N_s 积分的积分下限应当改为 $\sigma \Delta$ ，即

$$N_s = \int_{-\sigma \Delta}^{\infty} \frac{D_s(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta \varepsilon} + 1} d\varepsilon = \int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta(\varepsilon + \sigma \Delta)} + 1} d\varepsilon = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f_T(\varepsilon + \sigma \Delta) d\varepsilon$$

这里 $D(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \varepsilon^{1/2} \Theta(\varepsilon)$ 是无自旋态密度。零温情形下，我们有 $f_T(\varepsilon + \sigma \Delta) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon - \sigma \Delta)$ ，从而

$$N_s(T=0) = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon - \sigma \Delta) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F - \sigma \Delta} D(\varepsilon) d\varepsilon$$

这相当于不同自旋方向的粒子在磁场下具有不同高度的费米能。于是我们就有

$$N_s(T=0) = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^{\varepsilon_F - \sigma \Delta} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{\pi}{3\varepsilon_0^{3/2}} (\varepsilon_F - \sigma \Delta)^{3/2}$$

因此零温磁化强度就可以被表达为

$$\frac{M_z(T=0)}{n\mu_B} = \frac{N_- - N_+}{N_- + N_+} = \frac{(\varepsilon_F + \Delta)^{3/2} - (\varepsilon_F - \Delta)^{3/2}}{(\varepsilon_F + \Delta)^{3/2} + (\varepsilon_F - \Delta)^{3/2}} = \frac{\varepsilon_F^{3/2} + \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_F^{1/2} - \varepsilon_F^{3/2} + \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_F^{1/2}}{\varepsilon_F^{3/2} + \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_F^{1/2} + \varepsilon_F^{3/2} - \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_F^{1/2}} = \frac{3\Delta}{2\varepsilon_F}$$

现在考虑 ε_F 与磁场 B 的关系，注意到

$$\begin{aligned} N = N_- + N_+ &= \frac{\pi}{3\varepsilon_0^{3/2}} [(\varepsilon_F + \Delta)^{3/2} + (\varepsilon_F - \Delta)^{3/2}] = \frac{\pi\varepsilon_F^{3/2}}{3\varepsilon_0^{3/2}} \left[\left(1 + \frac{\Delta}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} + \left(1 - \frac{\Delta}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} \right] \\ &= \frac{\pi\varepsilon_F^{3/2}}{3\varepsilon_0^{3/2}} \left[1 + \frac{3}{2}\frac{\Delta}{\varepsilon_F} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_F}\right)^3 + 1 - \frac{3\Delta}{2\varepsilon_F} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_F}\right)^3 \right] \approx \frac{2\pi\varepsilon_F^{3/2}}{3\varepsilon_0^{3/2}} \left[1 + \frac{3}{8} \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_F}\right)^2 \right] \end{aligned}$$

上式对于零温下的任何磁场强度都应当成立，因此就有

$$N \stackrel{!}{=} \frac{2\pi\varepsilon_F^{3/2}}{\varepsilon_0^{3/2}} \left(1 + \frac{3\Delta^2}{8\varepsilon_F^2} \right) = \frac{2\pi\varepsilon_{F,B=0}^{3/2}}{\varepsilon_0^{3/2}}$$

因此我们就有

$$\varepsilon_F(B) = \varepsilon_{F,B=0} \left(1 + \frac{3\Delta^2}{8\varepsilon_F^2} \right)^{-2/3} \approx \varepsilon_{F,B=0} \left(1 - \frac{\Delta^2}{4\varepsilon_F^2} \right) \approx \varepsilon_{F,B=0} \left(1 - \frac{\Delta^2}{4\varepsilon_{F,B=0}^2} \right)$$

在处理磁化强度时，我们可以直接近似认为费米能 ε_F 保持不变，从而磁化强度为

$$\frac{M_z}{n\mu_B} = \frac{3\Delta}{2\varepsilon_F(B)} \approx \frac{3\Delta}{2\varepsilon_{F,B=0}} = \frac{3\mu_B B}{2\varepsilon_{F,B=0}}$$

于是可以得到磁化率的线性阶为

$$\chi = \left(\frac{\partial M_z}{\partial B} \right)_{T,N,V} = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_{F,B=0}}$$

从而电子系统呈现顺磁性，并且费米子的全同性使得磁化强度远远小于同等情况下的零温经典定域系统顺磁(1.7)。这是因为在零温下去，定域系统所有格点的自旋都顺磁排列，从而 $M_z = n\mu_B$ 。而对于自由电子系统，由于电子服从费米统计，为了使得电子气的内能最小，电子只能从低能级向高能级依次占据，并且由于 Zeeman 劈裂能很小，因此大体上这个占据顺序不会优先占据某一方自旋的单体态。这导致顺磁和抗磁的电子几乎一样多，导致顺磁性很弱。顺磁的电子仅仅比抗磁的电子多了 $D(\varepsilon_F) \cdot 2\mu_B B$ ，因此大致有

$$M_z = D(\varepsilon_F) \cdot 2\mu_B B = \frac{3}{2}n\mu_B \frac{\mu_B B}{\varepsilon_{F,B=0}}$$

在非零温情形，我们有

$$N_\sigma = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon + \sigma\Delta - \mu)} + 1} = \frac{2\pi}{\varepsilon_0^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{z_s^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}(z_s)$$

这里我们将 Zeeman 能吸收进了化学势中，即

$$z_\sigma = e^{\beta(\mu - \sigma\Delta)}$$

于是我们就有

$$\frac{M_z}{n\mu_B} = \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N_\downarrow + N_\uparrow} = \frac{f_{3/2}(z_\downarrow) - f_{3/2}(z_\uparrow)}{f_{3/2}(z_\downarrow) + f_{3/2}(z_\uparrow)}$$

在经典极限下，可以对 $f_{3/2}(z_\sigma)$ 展开领头阶，于是就有

$$\left. \frac{M_z}{n\mu_B} \right|_{T \rightarrow \infty} \approx \frac{z_\downarrow - z_\uparrow}{z_\downarrow + z_\uparrow} = \frac{e^{\beta\Delta} - e^{-\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta}} = \tanh \beta\Delta \approx \beta\Delta$$

即有

$$M_z(T \rightarrow \infty) \approx \frac{n\mu_B^2 B}{k_B T}$$

此时磁化率服从顺磁体系的居里定律

$$\chi = \frac{\partial M_z}{\partial B} \approx \frac{n\mu_B^2}{k_B T}$$

Homework1 考虑由 N 个质量为 m 的有自旋电子组成的理想电子气，它们被束缚在圆频率为 ω 的二维简谐势阱中，单电子哈密顿量为

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$$

(1) 求系统的费米能量

解. 系统的单粒子能谱为

$$\varepsilon_{n_x, n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \quad n_x, n_y = 0, 1, 2, \dots$$

态密度被表达为

$$D(\varepsilon) = 2 \times \frac{\Theta(\varepsilon - \hbar\omega)}{\hbar^2\omega^2}(\varepsilon - \hbar\omega)$$

因此我们有

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) D(\varepsilon - \hbar\omega) d\varepsilon = \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \hbar\omega) d\varepsilon = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} (\varepsilon_F - \hbar\omega)^2$$

于是我们就有

$$\varepsilon_F = \hbar\omega(1 + \sqrt{N})$$

□

(2) 用 FD 函数表达内能 U 与逸度因子 z 的关系

解. 内能有

$$\begin{aligned} U &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{\varepsilon(\varepsilon - \hbar\omega)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega)^2}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon + \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon \\ &= \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2}{z^{-1}e^{\beta\hbar\omega}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon + \frac{2}{\hbar\omega} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\hbar\omega}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = \frac{2f_3(ze^{-\beta\hbar\omega})}{\hbar^2\omega^2} + \frac{2f_2(ze^{-\beta\hbar\omega})}{\hbar\omega} \end{aligned}$$

□

(3) 给出零温附近化学势 μ 随温度 T 近似到 T^2 的变化行为

解. 在有限温下, 我们有

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \hbar\omega)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{2}{\hbar^2\omega^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\hbar\omega}e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = \frac{2f_2(e^{-\beta\hbar\omega}z)}{\hbar^2\omega^2\beta^2} \\ = \frac{2f_2(e^{\beta(\mu - \hbar\omega)})}{\hbar^2\omega^2\beta^2}$$

在零温附近, 可以对 FD 函数做索末菲渐近展开, 得到

$$f_2(z') \approx \frac{1}{\Gamma(3)} [\ln(z')]^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \times 2[\ln z]^{-2} \right] = \frac{1}{2} \beta^2 (\mu - \hbar\omega)^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \beta^{-2} (\mu - \hbar\omega)^{-2} \right]$$

因此我们得到

$$N = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} (\mu - \hbar\omega)^2 \left[1 + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3(\mu - \hbar\omega)} \right]$$

得到

$$\mu = \hbar\omega + \hbar^2\omega^2 N \left(1 + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3(\mu - \hbar\omega)} \right)^{-1} \approx \hbar\omega + \hbar\omega \left(1 + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3(\varepsilon_F - \hbar\omega)} \right)^{-1/2} \\ \approx \hbar\omega \left[2 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6(\varepsilon_F - \hbar\omega)} \right]$$

□

(4) 设想再给系统加以外磁场 B , 给出零温弱场下费米能 ε_F

解. 加入外磁场以后, 电子的自旋自由度参与到能谱中, 即有

$$\varepsilon_{n_x, n_y, s_z} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega + s_z\Delta = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega + s_z\mu_B B$$

此时两种自旋粒子的态密度均为

$$D_{s_z}(\varepsilon) = \sum_{n_x, n_y} \delta[\varepsilon - (n_x + n_y) - s_z\Delta] = \frac{\Theta(\varepsilon - s_z\Delta - \hbar\omega)}{\hbar^2\omega^2} (\varepsilon - s_z\Delta - \hbar\omega)$$

粒子数方程就有

$$N = \sum_{s_z=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} D_{s_z}(\varepsilon) \Theta(\mu - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \sum_{s_z=\pm 1} \int_{s_z\Delta + \hbar\omega}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - s_z\Delta - \hbar\omega) d\varepsilon \\ = \frac{1}{2\hbar^2\omega^2} \sum_{s_z=\pm 1} (\varepsilon_F - s_z\Delta - \hbar\omega)^2 = \frac{1}{2\hbar^2\omega^2} \sum_{s_z=\pm 1} [(\varepsilon_F - \hbar\omega)^2 + s_z^2\Delta^2 - 2s_z\Delta(\varepsilon_F - \hbar\omega)] \\ = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} [(\varepsilon_F - \hbar\omega)^2 + \Delta^2]$$

上式不依赖于磁场大小, 因此有

$$(\varepsilon_F - \hbar\omega)^2 + \Delta^2 = (\varepsilon_{F, B=0} - \hbar\omega)^2$$

从而得到

$$\begin{aligned}\varepsilon_F &= \hbar\omega + \sqrt{(\varepsilon_{F,B=0} - \hbar\omega)^2 - \Delta^2} = \hbar\omega + (\varepsilon_{F,B=0} - \hbar\omega) \left[1 - \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_{F,B=0} - \hbar\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \varepsilon_{F,B=0} - \frac{\Delta^2}{2(\varepsilon_{F,B=0} - \hbar\omega)}\end{aligned}$$

□

第三章 相互作用全同粒子统计

3.1 二次量子化回眸

本节主要用于阐述在相互作用多体统计所必要的二次量子化语言，仅用作符号说明。

3.1.1 Fock 态

粒子数可以任意取值的完整 Hilbert 空间称之为所谓的 Fock 空间 \mathcal{H} ，它是各种可能粒子数系统量子态所处的空间直和而来

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 \oplus \mathcal{H}^1 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}^N \oplus \dots \quad (3.1)$$

这里 \mathcal{H}^N 是通过 N 个单粒子 Hilbert 空间直积并对称化或反对称化而来

$$\mathcal{H}^N = \hat{S}_\eta(\mathcal{H}^1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^1)$$

考虑单粒子态 \mathcal{H}^1 中的一组基矢 $|i\rangle$ ，通过统计占据各个单体态上的粒子数，占据数表象基矢可以记为 $|\{N_i\}\rangle$ 。

为了描述多体系统的相互作用，我们引入单体态上的产生湮灭算符 $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$ ¹，对于玻色子系统，产生湮灭算符对粒子数表象基矢的作用为

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |N_i\rangle &= \sqrt{N_i + 1} |N_i + 1\rangle \\ \hat{a}_i |N_i\rangle &= \sqrt{N_i} |N_i - 1\rangle \end{aligned}$$

对于费米子系统，产生湮灭算符对粒子数表象基矢的作用为

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |\dots N_i \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{j<i} N_j} \delta_{N_i,0} |\dots N_i + 1 \dots\rangle \\ \hat{a}_i |\dots N_i \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{j<i} N_j} \delta_{N_i,1} |\dots N_i - 1 \dots\rangle \end{aligned}$$

从而产生湮灭算符满足如下的对易关系

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger]_{\pm} = \delta_{ij} \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_{\pm} = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_{\pm} = 0$$

¹本讲义中，一般而言会尽力地遵循以下的符号使用：不强调是玻色型还是费米型的裸粒子算符用 a 表示，必要时也会用 c 表示。强调是费米型裸粒子算符时用 f 表示，例如电子系统。强调是玻色型裸粒子算符时用 b 表示。强调是费米型 Bogliubov 准粒子时用 γ 表示，强调是玻色型 Bogliubov 准粒子时用 β 表示，只强调是准粒子但无关玻色还是费米型时用 α 表示

这里 $-$ 为玻色子系统产生湮灭算符满足的对易关系，而 $+$ 为费米子系统产生湮灭算符满足的对易关系。粒子数表象就可以被表达为

$$|\{N_i\}\rangle = \prod_i \frac{1}{\sqrt{N_i!}} \left(\hat{a}_i^\dagger \right)^{N_i} |0\rangle$$

注意这里的连乘具有 $i = 1, 2, \dots$ 从左到右排列的顺序。例如一个三维刚性箱中由 N 个玻色子组成的理想气体，在零温下基态的粒子数表象形式为

$$|GS\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}=0}^\dagger \right)^N |0\rangle$$

即在零温基态下，所有粒子都占据能量最低的单体态，从而所有粒子都占据 $|\mathbf{k} = 0\rangle$ 单体态上。如果改为电子系统，零温下的基态则变为

$$|GS\rangle = \prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \prod_{\mathbf{k}}^{\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_F} \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger |0\rangle$$

即在每一个 $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ 单体态上占据一个电子，从低能向高能占据，直到达到费米面 ε_F 。

Homework1 现在有玻色子产生湮灭算符 \hat{a}^\dagger, \hat{a}

(1) 求证: $\hat{N}^2 = \hat{N}$

证明. 费米子的对易代数为

$$\left\{ \hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger \right\} = 1$$

因此我们就有

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 - \hat{a}^\dagger\hat{a}$$

从而我们就有

$$\hat{N}^2 = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}^\dagger\hat{a} - (\hat{a}^\dagger)^2(\hat{a})^2 = \hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{N}$$

□

(2) 求证: $[\hat{a}, \hat{N}] = \lambda\hat{a}$, 这里 λ 是一个实数, 求出之。

证明. 我们有

$$[\hat{a}, \hat{N}] = \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a} - \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}$$

因此 $\lambda = 1$, 我们有 $[\hat{a}, \hat{N}] = \hat{a}$

□

Homework2 设玻色子产生湮灭算符为 \hat{a}, \hat{a}^\dagger

(1) 求证: $[\hat{a}, \hat{N}] = \lambda \hat{a}$, 这里 λ 是一个实数, 求出之

证明. 我们有

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}$$

因此 $\lambda = 1$ □

(2) 设 c 是一个复数, 我们令 $\hat{b} = \hat{a} + c, \hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger + c^*$, 求证 $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$

证明. 直接代入验证

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = [\hat{b} + c, \hat{b}^\dagger + c^*] = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger + c^*] = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$$

这意味着产生湮灭算符事实上有一个常数平移的任意规范。 □

Homework3 一维简谐势阱中有六个无相互作用无自旋全同玻色子, 单粒子本征态记为

$$\hat{h} |j\rangle = \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega |j\rangle \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

用 \hat{a}_j^\dagger 代表在 $|j\rangle$ 上产生一个玻色子的算符

(1) 写出基态和第二激发态的所有归一化二次量子化形式

解. 处在基态上时, 所有粒子都处在 $|0\rangle$ 上, 因此基态为

$$|GS\rangle = \frac{1}{\sqrt{6!}} (\hat{a}_0^\dagger)^6 |VAC\rangle$$

第二激发态能量为 $3\hbar\omega + 2\hbar\omega$, 即应当有两个 $\hbar\omega$ 的能量。因此第二激发态可能是有一个粒子激发到 $|2\rangle$ 上, 也可能是两个粒子被激发到 $|1\rangle$ 上。两种情况的二次量子化形式分别为

$$\begin{aligned} |2nd - Excite - 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{5!}} (\hat{a}_2)^\dagger (\hat{a}_0^\dagger)^5 |VAC\rangle \\ |2nd - Excite - 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4!2!}} (\hat{a}_1^\dagger)^2 (\hat{a}_0^\dagger)^4 |VAC\rangle \end{aligned}$$

□

(2) 在算符 $\hat{A} = \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_0^2$ 的作用下, 系统从基态 $|GS\rangle$ 跃迁到了另一个量子态 $|\phi\rangle = \hat{A} |GS\rangle$

(2-1) 给出 $|\phi\rangle$ 的二次量子化形式

解. 直接代入即可

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6!}} \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_0^2 (\hat{a}_0^\dagger)^6 |VAC\rangle = \frac{1}{\sqrt{4!}} \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger (\hat{a}_0^\dagger)^4 |VAC\rangle = \frac{1}{\sqrt{4!}} |411000\dots\rangle$$

□

(2-2) 给出 $\langle\phi|\phi\rangle$

解. 我们有

$$\langle\phi|\phi\rangle = \frac{1}{4!} \left\langle VAC \left| (\hat{a}_0)^4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger (\hat{a}_0^\dagger)^4 \right| VAC \right\rangle = 1$$

□

3.1.2 力学量算符

在二次量子化下，考虑一个 N 体系统中的单体算符

$$\hat{F} = \sum_{n=1}^N \hat{f}_n$$

并假设 \hat{f} 的本征系统为 $\hat{f}|i\rangle = f_i|i\rangle$ 。对 $|i\rangle$ 的产生湮灭算符为 $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$ ，我们就有单体算符的表达

$$\hat{F} = \sum_i f_i \hat{N}_i = \sum_i f_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$$

在更一般的表象 $[[b_j]]$ 中，我们就有

$$\hat{F} = \sum_i f_i \left(\sum_j \hat{b}_j^\dagger \langle b_j | a_i \rangle \right) \left(\sum_k \langle a_i | b_k \rangle \hat{a}_k \right) = \sum_{jk} \left(\sum_i f_i \langle b_j | a_i \rangle \langle a_i | b_k \rangle \right) \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k$$

一种最常见的单体算符是所谓的坐标表象算符，又被称为场算符。记在各个坐标本征态上产生一个粒子和消灭一个粒子对应的产生湮灭算符为 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}), \hat{\psi}(\mathbf{r})$ ，可以验证它们也满足玻色子与费米子的对易代数

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')]_{\pm} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}(\mathbf{r}')]_{\pm} &= [\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')]_{\pm} = 0 \end{aligned}$$

在坐标表象下，外势场算符可以被写为本征形式

$$\hat{V} = \int V(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

与之对偶的动量算符，具有和一次量子化类似的微分算符形式

$$\hat{p} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

为了给出多体系统的哈密顿量，我们先来考察原先系统的动能算符 \hat{T} 。由于不同粒子的动能是互相独立的，因此粒子的波矢 \mathbf{k} 和 \hat{T} 具有共同本征态，从而动量表象是动能算符 \hat{T} 的本征表象，可以写为

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}$$

在坐标表象下，就有

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

接下来考虑两个粒子之间相互作用对应的力学量，即所谓的二体算符。在一次量子化下，二体算符应该被写为

$$\hat{D}_N = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N d(\hat{f}_n, \hat{f}_m) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N d_{mn}$$

这里 \hat{f}_m 为某一种单粒子力学量的第 m 个粒子项, 因此我们取 \hat{f}_m 的本征表象为 $|f_i\rangle$, 满足 $\hat{f}|f_i\rangle = f_i|f_i\rangle$, 从而在粒子数表象下

$$\hat{D}_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} d_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j + \frac{1}{2} \sum_i d_{ii} \hat{N}_i (\hat{N}_i - 1) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} d_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i$$

这是在本征基组下的表示。如果是在一般的基组下, 二体算符的形式就为

$$\hat{D} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \hat{d}_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l$$

这里系数 d_{ijkl} 为

$$d_{ijkl} = \langle i | \langle j | d(\hat{f}_i, \hat{f}_j) | k \rangle | l \rangle$$

它描述了一个双粒子相互作用的过程。

一个典型的二体算符是电子系统的库伦相互作用, 一次量子化形式为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|}$$

对应的二体算符项为

$$u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

因此它的本征基组为 $|\mathbf{r}, \sigma\rangle$, 这里 σ 标记自旋 z 分量量子数, 因此在坐标基组下的二次量子化形式为

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2 = \uparrow, \downarrow} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \hat{\psi}_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1)$$

我们将其表象变换到动量基组 $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ 下, 形式上就应当有

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \hat{f}_{\mathbf{k}_1, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}_2, \sigma'}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}_3, \sigma'} \hat{f}_{\mathbf{k}_4, \sigma}$$

这里系数

$$u_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} = \langle \mathbf{k}_1 | \langle \mathbf{k}_2 | u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) | \mathbf{k}_3 \rangle | \mathbf{k}_4 \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_3 \mathbf{r}_4 \rangle \langle \mathbf{r}_3 \mathbf{r}_4 | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \rangle$$

这里我们简记 $|AB\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle = |A\rangle |B\rangle$ 以及 $\langle AB| = \langle A| \otimes \langle B| = \langle A| \langle B|$ ¹。于是得到

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_3 \mathbf{r}_4 | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \rangle \\ &= \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}_1} \\ &= \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \exp(i[\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2]) \end{aligned}$$

¹注意顺序, 特别是左矢的顺序。

引入 $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, 可以得到

$$u_{\mathbf{k}_1, 2, 3, 4} = \frac{1}{V^2} \int u(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}/2} d\mathbf{R} d\mathbf{r}$$

将质心坐标 \mathbf{R} 部分积掉, 这一部分给出了 $\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3}$ 的动量守恒条件, 得到

$$u_{\mathbf{k}_1, 2, 3, 4} = \frac{1}{V} \int u(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \equiv \frac{1}{V} \delta_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} u_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}$$

这里我们记 $u_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}$ 是对 $u(\mathbf{r})$ 做傅里叶变换的结果, 即¹

$$u_{\mathbf{q}} = \int u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

于是我们得到

$$\hat{U} = \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2} \hat{f}_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}_2, \sigma'}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}_3, \sigma'} \hat{f}_{\mathbf{k}_4, \sigma}$$

更改指标, 记 $\mathbf{k}_4 \rightarrow \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_3 \rightarrow \mathbf{k}'$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2$, 于是库伦势场的二次量子化形式成为

$$\hat{U} = \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} \hat{f}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \sigma'}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}', \sigma'} \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma} = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \hat{f}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \sigma'}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}', \sigma'} \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}$$

这一形式说明, 库伦势场的效果相当于使得处于 $|\mathbf{k}\rangle, |\mathbf{k}'\rangle$ 的两个粒子经过 $u_{\mathbf{q}}$ 的散射, 互相交换了动量 \mathbf{q} 。

3.2 正常二次型哈密顿量的对角化

一般的单体哈密顿量总是形如

$$\hat{H} = \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha\beta} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta$$

在本节我们先考虑这种一个产生和一个湮灭给出正规乘积的哈密顿量类型, 这种类型的哈密顿量总是与粒子数算符对易。我们希望找到一组新的本征基组, 使得上述哈密顿量变为形式

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$$

这种对角的哈密顿形式, 相当于是在各个能量本征态上统计粒子数, 因此 ε_i 就给出了系统的能谱。在这组新的本征基组下, 我们唯一的要求是新的算符 \hat{c} 也构成对应粒子的产生湮灭算符。

记 $\hat{A} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1 & \cdots & \hat{a}_n \end{pmatrix}^T$, 原始的哈密顿量就有

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1^\dagger & \cdots & \hat{a}_n^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{11} & \cdots & h_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ h_{n1} & \cdots & h_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \vdots \\ \hat{a}_n \end{pmatrix} = A^\dagger h A$$

¹详细的计算已经略去, 具体可参考我的《量子力学》讲义。值得一提的是为了保证可积性, 需要将库伦势场改造成 Yukawa 势场, 得到结果后再使其回到库伦势场

由于 h 矩阵是厄米的，因此我们总是可以找到一个么正矩阵 U 实现对角化，即

$$\hat{H} = \hat{A}U^\dagger \varepsilon U \hat{A}$$

这里 $\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \varepsilon_n \end{pmatrix}$ 。从而令 $\hat{C} = U\hat{A}$ ，我们就得到 $\hat{H} = \hat{C}^\dagger \varepsilon \hat{C}$ 。考虑到

$$\hat{C} = U\hat{A} = \begin{pmatrix} U_{11} & \cdots & U_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ U_{n1} & \cdots & U_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \vdots \\ \hat{a}_n \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \begin{pmatrix} \hat{c}_1 \\ \vdots \\ \hat{c}_n \end{pmatrix}$$

于是我们得到新的一组算符为

$$\hat{c}_i = U_{ij} \hat{a}_j$$

从而哈密顿量就变为

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$$

最后我们验证 \hat{c}_i 是否仍然满足 \hat{c}_i 的对易/反对易代数

$$[\hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger]_{\pm} = \sum_{\alpha} U_{i,\alpha} U_{j,\beta}^* [\hat{a}_{\alpha}, \hat{a}_{\beta}^\dagger]_{\pm} = \sum_{\alpha} U_{i,\alpha} U_{j,\alpha}^* = \sum_{\alpha} U_{i\alpha} (U_{\alpha,j})^\dagger = \delta_{ij}$$

因此 $\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_i$ 也成为一组产生湮灭算符。

3.2.1 双态系统的对角化

我们考察一个双态系统，对应的哈密顿量为

$$\hat{H} = \varepsilon_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 + \varepsilon_2 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 + t \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + h.c. \quad (3.2)$$

不失一般性，我们假定 t 是实数，而 $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ，并做换元

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad \Delta = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) > 0$$

从而

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1^\dagger & \hat{a}_2^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & t \\ t & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1^\dagger & \hat{a}_2^\dagger \end{pmatrix} \left[\bar{\varepsilon} I_2 + \begin{pmatrix} \Delta & t \\ t & -\Delta \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

此时 $\bar{\varepsilon}$ 相当于一个能量的 Shift，不影响系统的能谱。而 Δ 代表能隙， t 代表两能态之间的跃迁。

对角化 $h = \bar{\varepsilon} I_2 + \begin{pmatrix} \Delta & t \\ t & -\Delta \end{pmatrix}$ ，立刻可以得到系统的能谱为

$$E_{\pm} \equiv \bar{\varepsilon} \pm E = \bar{\varepsilon} \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2} \quad (3.4)$$

接下来考察诱导对角化的么正矩阵 U 。注意到

$$\begin{pmatrix} \Delta & t \\ t & -\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\Delta^2 + t^2} & \\ & -\sqrt{\Delta^2 + t^2} \end{pmatrix}$$

亦有

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + t^2}} \begin{pmatrix} \Delta & t \\ t & -\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

我们令 $\cos \theta = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + t^2}} = \Delta/E$, $\sin \theta = \frac{t}{\sqrt{\Delta^2 + t^2}} = t/E$, 并且限制 $\theta = [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$, 从而得到

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_+ & u_- \\ v_+ & v_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

例如考察 E_+ 对应的本征矢量 $\begin{pmatrix} u_+ & v_+ \end{pmatrix}^T$, 我们有

$$\begin{cases} u_+ \cos \theta + v_+ \sin \theta = u_+ \\ u_+ \sin \theta - v_+ \cos \theta = v_+ \end{cases}$$

亦即

$$\begin{cases} u_+(\cos \theta - 1) + v_+ \sin \theta = -2u_+ \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2v_+ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = 0 \\ u_+ \sin \theta - v_+(\cos \theta + 1) = 2u_+ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} - 2v_+ \cos^2 \frac{\theta}{2} = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

进一步化简, 就有

$$u_+ \sin \frac{\theta}{2} - v_+ \cos \frac{\theta}{2} = 0$$

从而一种合适的选取方法为

$$u_+ = \cos \frac{\theta}{2} \quad v_+ = \sin \frac{\theta}{2}$$

u_-, v_- 也可以被类似地讨论, 从而一组合适的 U 的选取为

$$U = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

并且这里可以得到¹

$$\begin{cases} \cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{\cos \theta + 1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{E} + 1 \right)} = \sqrt{\frac{\Delta + E}{2E}} \\ \sin \frac{\theta}{2} = \operatorname{sgn}(t) \sqrt{\frac{1 - \cos \theta}{2}} = \operatorname{sgn}(t) \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{E} \right)} = \operatorname{sgn}(t) \sqrt{\frac{E - \Delta}{2E}} \end{cases} \quad (3.7)$$

¹这里 $\cos \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin \frac{\theta}{2}$ 事实上都有一个符号的任意性, 因为本质上它们来源于 $\cos \theta = \Delta/E$, 如果只从其中的数学来看, 这里存在相位的任意性是不可避免的, 这也正体现了作为本征矢量的相位任意性。但由于我们要求 $\theta \in [-\pi/2, \pi/2]$, 此时 $\sin \frac{\theta}{2}$ 和 $\sin \theta = t/E$ 一定具有相同的符号, 即 $\operatorname{sgn} \left[\sin \frac{\theta}{2} \right] = \operatorname{sgn}(t)$

因此我们记

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_+ \\ \hat{a}_- \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix}$$

得到对角化后的哈密顿量为

$$\hat{H} = E_+ \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + E_- \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-$$

如果不考虑 ε 的平庸部分, 则哈密顿量可以被表达为

$$\hat{H} = E \left[\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \right] \quad (3.8)$$

对于玻色系统, 它意味着所有粒子在 \hat{a}_-^\dagger 所描述的单体态上凝聚

$$|GS\rangle_b = \left(\hat{a}_-^\dagger \right)^N |VAC\rangle = \left[-\hat{a}_1^\dagger \sin \frac{\theta}{2} + \hat{a}_2 \cos \frac{\theta}{2} \right]^N |VAC\rangle$$

对于 (无自旋) 费米系统, 则有

$$|GS\rangle = \hat{a}_-^\dagger |VAC\rangle$$

3.2.2 从氢分子势场到紧束缚模型

一种典型的双态系统是在氢分子势场中的电子, 此时单电子哈密顿量为

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{R}_2|}$$

我们以原子轨道定态作为本征基组 $|\alpha\rangle = |inlm\rangle$, 量子数 i 用于标记电子处在哪个氢原子势场中的定态。在许多问题中, 我们可以认为哈密顿量只将两个电子单态进行了耦合, 例如 $\text{Span}\{|1, 1s\rangle, |2, 1s\rangle\}$ 这两个单态, 从而我们可以只在这一二维子空间来讨论氢分子电子。在这一子空间中, 哈密顿量矩阵元记为

$$\begin{aligned} \langle 1|\hat{h}|1\rangle &= \langle 2|\hat{h}|2\rangle = \varepsilon \\ \langle 1|\hat{h}|2\rangle &= \langle 2|\hat{h}|1\rangle = t < 0 \end{aligned}$$

按照上面对双态系统的讨论, 我们有

$$\hat{H} = \varepsilon \left(\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2 \right) + t \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2 + h.c. \quad (3.9)$$

对比(3.2), 此时相当于双态能隙 $\Delta = 0$, 从而立刻可以得到系统的能谱为

$$E_\pm = \varepsilon \pm |t|$$

此时

$$\cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{\Delta + E}{2E}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} = -\sqrt{\frac{E - \Delta}{2E}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (3.10)$$

从而在本征态上的产生湮灭算符为

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_+ \\ \hat{f}_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

即

$$\begin{aligned} \hat{f}_+^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{f}_1^\dagger + \hat{f}_2^\dagger) \\ \hat{f}_-^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{f}_1^\dagger - \hat{f}_2^\dagger) \end{aligned}$$

或者写为量子态的形式

$$\begin{cases} |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \\ |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle) \end{cases}$$

量子态 $|+\rangle, |-\rangle$ 分别被称为**反键轨道**和**成键轨道**，可以看出它们是两个氢原子所属原子轨道的线性组合，此时基态即为两个电子全部占据到成键轨道上（由于存在自旋，因此两个电子可以占据相同的轨道，但此时 Pauli 不相容原理将要求自旋必须相反。）。

形如(3.9)很容易推广到多个格点系统。我们约定晶格常数为 1，格点数为 L ，并且服从周期边界条件，形成闭合原子链。基矢仍然选取同一个原子轨道 n, l, m ，于是单态基矢被标记为 $|i\rangle$ ，对应在各个单态上电子的产生湮灭算符记为 $\hat{f}_i^\dagger, \hat{f}_i$ 。我们假设各个晶格格点上的原子轨道 $|i\rangle$ 只会与最近邻的格点发生耦合，因此这一系统就成为一系列由最近邻格点给出的双态系统的直和，即

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^L \hat{H}_{ij} = \sum_{i=1}^L \left(\varepsilon_0 \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_i - t \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_{i+1} + h.c. \right) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^L \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_i - t \sum_{i=1}^L \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_{i+1} + h.c.$$

这里 $t > 0$ ，从而由 t 主导的耦合项代表格点之间的吸引相互作用。周期边界意味着 $\hat{f}_i = \hat{f}_{i+L}$ 。有时也可以记为

$$\hat{H} = \varepsilon_0 \sum_i \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_i - t \sum_{i=1}^L \sum_{\delta=\pm 1} \hat{f}_i^\dagger \hat{f}_{i+\delta} + h.c.$$

考虑到系统具有离散平移对称性，我们进行离散傅里叶变换 $\hat{f}_i = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k \hat{f}_k e^{ikx_i}$ ，以及 $\hat{f}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k \hat{f}_k^\dagger e^{-ikx_i}$ 。这里我们约束 k 在第一布里渊区 $[-\pi, \pi]$ 内，并且有 $k \in \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}$ ，于是我们得到

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\varepsilon_0}{L} \sum_i \sum_{k, k'} \hat{f}_k^\dagger \hat{f}_{k'} e^{-i(k-k')x_i} - \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \sum_{k, k'} e^{-ikx_i} e^{ik'x_{i+1}} \hat{f}_k^\dagger \hat{f}_{k'} + h.c. \\ &= \varepsilon_0 \sum_k \hat{f}_k^\dagger \hat{f}_k - \sum_k e^{ik} \hat{f}_k^\dagger \hat{f}_k + h.c. \\ &= \sum_k (\varepsilon_0 - 2t \cos k) \hat{f}_k^\dagger \hat{f}_k \end{aligned}$$

上面的推导中我们用到了

$$\frac{1}{L} \sum_{n=1}^L e^{-i(k-k')n} = \delta_{k,k'}$$

这样我们自动实现了将哈密顿量的对角化。我们得到了在紧束缚模型下的色散关系

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 - 2t \cos k$$

能级展宽为 $4t$ 。

以类似的方法，我们可以给出其他模型的紧束缚哈密顿量。例如二维正方晶格上的紧束缚哈密顿量应当被描写为

$$\hat{H} = -t \sum_{l,\delta} \hat{f}_l^\dagger \hat{f}_{l+\delta}$$

进行离散傅里叶变换，可以得到

$$\hat{f}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \sum_{m,n=1}^{L_x, L_y} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \hat{f}_l^\dagger$$

从而可以得到

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}}$$

模型的能谱为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t[\cos k_x + \cos k_y]$$

3.2.3 二次量子化下的统计平均值

若系统的广义哈密顿量是无相互作用的单体形式¹

$$\mathcal{H} \equiv \hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{\alpha,\beta} (h_{\alpha,\beta} - \mu \delta_{\alpha,\beta}) \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta$$

对角化形式为

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_i (\varepsilon_i - \mu n_i) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$$

从而巨配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right\} = \sum_{\{n_i\}} \left\langle \{n_i\} \left| e^{-\beta(\sum_j (\varepsilon_j - \mu) \hat{N}_j)} \right| \{n_i\} \right\rangle \\ &= \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i (1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{-\eta} \end{aligned}$$

¹在统计物理中，更常使用巨正则系综，此时更直接决定统计性质的是哈密顿量减掉化学势 $\hat{H} - \mu \hat{N}$ ，我们称之为所谓的广义哈密顿量。在正常二次型哈密顿量下，

巨配分函数的结果和无相互作用系统保持一致。同理，激发数算符也具有无相互作用系统中的分布形式，即

$$\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta \xi_i} - \eta}$$

其中 $\eta = 1, -1$ 分别对应玻色型激发和费米型激发，具体激发类型需要考察本征基组下产生湮灭算符的对易关系，对于正常二次型，统计规律一般与裸粒子的统计保持一致。

接下来考察一般的两算符项的系综平均。注意到

$$\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_i\}} \langle \{n_i\} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \{n_i\} \rangle \propto \delta_{ij}$$

即一旦 $i \neq j$ ，Fock 态的正交归一性会立刻导致均值归零，从而形如 $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ 的两体跃迁形式只有数算符形式 $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ 才具有非零的系综平均，于是得到

$$\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{e^{\beta \xi_i} - \eta}$$

类似的原理，所有的反常二次形式 $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger$ 与 $\hat{a}_i \hat{a}_j$ 的系综均值也一定为零¹，即

$$\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \rangle = \langle \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle = 0$$

而对于非正规乘积的二次型，可以利用对易关系，得到

$$\langle \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger \rangle = \langle \eta \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i + \delta_{ij} \rangle = \left[1 + \frac{\eta}{e^{\beta \xi_i} - \eta} \right] \delta_{ij} = \frac{e^{\beta \xi_i}}{e^{\beta \xi_i} - \eta} \delta_{ij}$$

有了激发数算符二次型的系综均值，裸粒子二次型的系综均值也可以很自然地给出，即

$$\langle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta \rangle = \sum_{ij} U_{i\alpha} U_{j\beta}^* \langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \rangle = \sum_{ij} U_{i,\alpha} U_{j,\beta}^* \frac{\delta_{ij}}{e^{\beta \xi_i} - \eta} = \sum_i U_{i,\alpha} U_{i,\beta}^* \frac{1}{e^{\beta \xi_i} - \eta} \quad (3.12)$$

类似地，我们有²

$$\langle \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta^\dagger \rangle = \sum_i U_{i,\alpha} U_{i,\beta}^* \frac{e^{\beta \xi_i}}{e^{\beta \xi_i} - \eta} \quad \langle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta^\dagger \rangle = \langle \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta \rangle = 0$$

以上为全部有可能出现的产生湮灭算符二次型的系综均值。对于更高阶的四次型、六次型³，我们有所谓的 Bloch-de Dominis 定理

定理 3.2.1 (Bloch-de Dominis 定理). 如果全同多体系统的广义哈密顿量是单体的 (即是二次型的，换句话说是无相互作用的理想气体系统)，那么偶数个单粒子产生湮灭算符成绩的统计平均，等于这个乘积所有可能的**完全收缩系**之和。这一定理相当于是 Wick 定理的非零温推广。

所谓的**收缩系**，例如对于 $2s$ 个产生湮灭算符一个收缩系，是指将 $2s$ 个算符按照某种方式排列，然后将产生湮灭算符两两收缩为 s 个二体项的统计平均之和，注意每种收缩都要先将算符置换到

¹留给读者将详细步骤完善，核心思想是因为当两个产生算符或两个湮灭算符作用到一个 Fock 态上，一定会转移到另一个与原先具有不同激发数分布的 Fock 态上，这一 Fock 态一定和原先的 Fock 态无交叠

²留给读者将详细步骤完善

³我们不讨论产生湮灭算符的奇数次项，因为产生湮灭算符数不均等，一定系综均值为零。

一定的位置,使得将要被收缩到一起的两个算符相互近邻,这会给每一个收缩系带来一个符号因子 $(-1)^P$ 。所谓的**完全收缩系**,是指遍历收缩系并进行加和。例如,对于一个四体算符 $\langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle$,它具有三个收缩系

$$\langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \rangle \langle \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle \quad \eta \langle \hat{A}_1 \hat{A}_3 \rangle \langle \hat{A}_2 \hat{A}_4 \rangle \quad \langle \hat{A}_1 \hat{A}_4 \rangle \langle \hat{A}_2 \hat{A}_3 \rangle$$

从而根据 Bloch-de Dominis 定理,我们就有

$$\langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle = \langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \rangle \langle \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle + \eta \langle \hat{A}_1 \hat{A}_3 \rangle \langle \hat{A}_2 \hat{A}_4 \rangle + \langle \hat{A}_1 \hat{A}_4 \rangle \langle \hat{A}_2 \hat{A}_3 \rangle$$

3.3 反常二次型哈密顿量的对角化

3.3.1 双态费米系统

我们考虑费米子算符的如下哈密顿量所描述的系统

$$\hat{H} = \varepsilon (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) - \Delta (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger + \hat{f}_2 \hat{f}_1) \quad (3.13)$$

这里 \hat{f}_1, \hat{f}_2 是同一种费米子的两个单体态上的湮灭算符。其中由 ε 作为主导的项是正常项,这一项由一个产生算符和一个湮灭算符组成,我们按照上一节的方法将其一般地对角化为式中的对角形式,这里为了简单起见假定了 \hat{f}_1^\dagger 和 \hat{f}_2^\dagger 给出的单体态具有相同的谱 ε 。和 Δ 成正比的项是反常部分,清晰起见,我们令 $\Delta \geq 0$ 。由于反常部分中的每一项都同时有两个产生算符或者两个湮灭算符,因此它使得粒子数 \hat{N} 不再是守恒量,这导致哈密顿量 \hat{H} 和粒子数 \hat{N} 不能被同时对角化。事实上,反常部分意味着有两个粒子会在某一种物理过程中被同时湮灭以及同时产生,这代表占据两个单体态的粒子出现了配对,配对的强度就由参数 Δ 所描述。¹考虑到决定系统的统计性质来自于广义哈密顿量 $\mathcal{H} = \hat{H} - \mu \hat{N}$,我们直接研究广义哈密顿量,它相比于哈密顿量只是将 ε 修正为 $\varepsilon - \mu \equiv \xi$,这相当于一个能量上的 Shift

$$\mathcal{H} = \hat{H} - \mu \hat{N} = (\varepsilon - \mu) (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) + \Delta (\hat{f}_1 \hat{f}_2 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_1^\dagger) = \xi (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) + \Delta (\hat{f}_1 \hat{f}_2 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_1^\dagger)$$

一种显然可以给出的方法是直接在 Fock 空间进行对角化。由于此时作为费米双态系统,有效的 Hilbert 空间只有四维,因此可以选择 Fock 表象基矢

$$|00\rangle = |VAC\rangle \quad |10\rangle = \hat{f}_1^\dagger |VAC\rangle \quad |01\rangle = \hat{f}_2^\dagger |VAC\rangle \quad |11\rangle = \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger |VAC\rangle$$

产生湮灭算符对 Fock 态的作用是明确的,所以立刻可以得到一个 4×4 的广义哈密顿量的表示矩阵,并进行对角化。这种方法自然是可以做到的,但它并不适合推广到多体系统,因为随着粒子数

¹需要特别注意(3.13)中反常部分的算符顺序,这一哈密顿量可以等效为如下形式

$$\hat{H} = \varepsilon (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) + \Delta (\hat{f}_1 \hat{f}_2 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_1^\dagger)$$

只要更改对两个单体态的标记,它就相当于把原来的哈密顿量中的配对势 Δ 调为反号。根据后文的内容,这相当于在选取 Nambu 旋量时选择 $\Psi = \begin{pmatrix} \hat{f}_2 \\ \hat{f}_1^\dagger \end{pmatrix}$,从而有

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{f}_2^\dagger & \hat{f}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon & \Delta \\ \Delta & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_2 \\ \hat{f}_1^\dagger \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

我们会在后文详细讨论这种选取方式的自治性。

增多，Hilbert 空间的维数一定会指数增大，所需对角化算力也会极快地超出算力极限。作为解析的考虑，我们在下面介绍一种更巧妙的方法进行对角化，这种对角化方式对于一般的二态系统总是可以做到，并且可以很自然地推广到一系列二态系统的直积系统。

考虑到湮灭一个费米子，相当于产生一个空穴，为此我们引入一个在 $|2\rangle$ 态上的空穴产生湮灭算符 \hat{d}^\dagger, \hat{d} ，它满足 $\hat{d}^\dagger = \hat{f}_2, \hat{d} = \hat{f}_2^\dagger$ 。可以验证

$$\{\hat{d}, \hat{d}^\dagger\} = \{\hat{f}_2^\dagger, \hat{f}_2\} = \{\hat{f}_2, \hat{f}_2^\dagger\}$$

从而空穴也是费米子。因此，广义哈密顿量就有

$$\mathcal{H} = \xi \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 - \xi \hat{d}^\dagger \hat{d} - \Delta \hat{d}^\dagger \hat{f}_1 - \Delta \hat{f}_1^\dagger \hat{d} + \xi = \begin{pmatrix} \hat{f}_1^\dagger & \hat{d}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ -\Delta & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{d} \end{pmatrix} + \xi$$

立刻可以看出，如果我们以电子的 \hat{f}_1^\dagger 和空穴 \hat{d}^\dagger 作为二态系统，那么它就回归了正常二次型的模式。实质上，这意味着我们引入了所谓的费米子 **Nambu 旋量** $\hat{\Psi} = \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix}$ ，在 Nambu 旋量表示下，哈密顿量中的反常部分就成为了非对角部分

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\Psi}^\dagger \begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ -\Delta & -\xi \end{pmatrix} \hat{\Psi} + \xi = \begin{pmatrix} \hat{f}_1^\dagger & \hat{f}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ -\Delta & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix} + \xi$$

这一广义哈密顿量的表示矩阵和(3.3)结构一致，于是对比(3.4)我们立刻得到系统的能谱为

$$E_\pm = \pm E = \pm \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$$

仿照以前的做法(3.6)(3.7)，令

$$\cos \theta = \xi/E \quad \sin \theta = \Delta/E$$

从而给出一个么正变换

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & \sin \theta/2 \\ -\sin \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -v \\ v & u \end{pmatrix} \quad \begin{cases} u = \cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{\xi + E}{2E}} \\ v = -\sin \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{E - \xi}{2E}} \end{cases} \quad (3.15)$$

我们得到

$$\begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ -\Delta & -\xi \end{pmatrix} = U^\dagger \begin{pmatrix} E & \\ & -E \end{pmatrix} U$$

从而我们有

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \hat{f}_1^\dagger & \hat{f}_2 \end{pmatrix} U^\dagger \begin{pmatrix} E & \\ & -E \end{pmatrix} U \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix}$$

我们可以定义以 U 诱导的对 Nambu 旋量进行的么正变换，从而定义了一对新的产生湮灭算符

$$\begin{pmatrix} \hat{\gamma}_1 \\ \hat{\gamma}_2^\dagger \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -v \\ v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \hat{\gamma}_1 = u \hat{f}_1 - v \hat{f}_2^\dagger \\ \hat{\gamma}_2^\dagger = v \hat{f}_1 + u \hat{f}_2^\dagger \end{cases} \quad (3.16)$$

这被称之为 **Bogoliubov 准粒子变换**。注意到这里的变换将粒子—空穴进行了组合，因此它相当于定义了一个描述准粒子的产生湮灭算符 $\hat{\gamma}^\dagger, \hat{\gamma}$ ，称之为 **Bogoliubov 准粒子**¹，可以验证它满足费米型对易关系。于是广义哈密顿量变为

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_1^\dagger & \hat{\gamma}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & \\ & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_1 \\ \hat{\gamma}_2^\dagger \end{pmatrix} = E(\hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 - \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2) + \xi - E$$

立刻可以看出，系统的基态是没有任何 Bogoliubov 准粒子激发的状态，即准粒子真空态 $|GS\rangle = |n_\alpha = 0, n_\beta = 0\rangle \equiv |00\rangle_\alpha$ ，基态能量为 $E_g = \xi - E$ 。在裸粒子表象下，可以验证这一基态对应于

$$|GS\rangle = (u + v\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger) |VAC\rangle \quad (3.17)$$

即基态中既包含裸粒子真空态，也包括裸粒子的双占态，它们以 U 矩阵的关键矩阵元 u, v 作为权重系数进行叠加。验证是直接的，只要将 α_1, α_2 两个 Bogliubov 准粒子湮灭算符作用于其上，发现

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_1 |GS\rangle &= (u\hat{f}_1 - v\hat{f}_2^\dagger)(u|00\rangle_c + v|11\rangle_c) = u\hat{f}_1|00\rangle_c + v\hat{f}_2^\dagger|11\rangle_c - vu\hat{f}_2^\dagger|00\rangle_c + uv\hat{f}_1|11\rangle_c \\ &= -vu|01\rangle_c + uv|10\rangle_c \end{aligned}$$

这里 $|\rangle_c$ 的下角标 c 是在强调这里的 Fock 数态是裸粒子数态，以区分 $\hat{\gamma}_1^\dagger |VAC\rangle = |10\rangle_\alpha$ 给出的 Bogliubov 准粒子数态。基态中存在裸粒子双占态的成分并不符合直观，这是因为从纯粹代数的角度来看，基态相当于没有 Bogliubov 准粒子算符产生在真空态 $|VAC\rangle$ 上，那么也就不应当存在裸粒子算符作用其上。Tricky 的一点是作为新衍生出的粒子，Bogliubov 准粒子的湮灭算符中同时包含裸粒子的产生项，这是和正常二次型哈密顿量中只是对裸粒子进行表象变换有所不同的地方，这是这一个准粒子湮灭算符中的产生项，允许在基态中存在双占态。而在激发态中存在裸粒子真空态的成分也可以做同样的理解，即在准粒子产生算符中同时包含裸粒子的湮灭项。

Question 基态应当是准粒子真空态，注意到 Bogliubov 准粒子和裸粒子之间存在如下的逆变换

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ -v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_1 \\ \hat{\gamma}_2^\dagger \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

此时

$$\begin{aligned} |GS\rangle &= (u + v\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger) |VAC\rangle + [u + v(u\hat{\gamma}_1^\dagger + v\hat{\gamma}_2)(-v\alpha_1 + u\hat{\gamma}_2^\dagger)] |VAC\rangle \\ &= u|VAC\rangle + vu(u\hat{\gamma}_1^\dagger + v\hat{\gamma}_2)\hat{\gamma}_2^\dagger |VAC\rangle = (u + vu^2) |VAC\rangle + vu^2\hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_2^\dagger |VAC\rangle \end{aligned}$$

为什么会出现一个准粒子双占态？

我们稍微对上面内容中的符号问题做一些讨论。如果我们选用的是 Nambu 旋量是 $\hat{\Phi} = \begin{pmatrix} \hat{f}_2 \\ \hat{f}_1^\dagger \end{pmatrix}$ ，那么这时的广义哈密顿量矩阵将变为

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\Phi}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon & \Delta \\ \Delta & -\varepsilon \end{pmatrix} \hat{\Phi}$$

¹与之相对的，出现在原始哈密顿量中以 \hat{c}^\dagger, \hat{c} 所描述的粒子有时会被称之为**裸粒子**。在这里就相当于我们讨论的电子、或者其他费米子系统

此时能谱并不会变化，仍然为

$$E_{\pm} = \pm E = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$$

但广义矢量的选取应当变为

$$U \equiv \begin{pmatrix} \cos \phi/2 & \sin \phi/2 \\ -\sin \phi/2 & \cos \phi/2 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{\xi + E}{2E}} \quad \sin \frac{\phi}{2} = \text{sgn}(\Delta) \sqrt{\frac{E - \xi}{2E}} = \sqrt{\frac{E - \xi}{2E}} = -\sin \frac{\theta}{2}$$

即此时，Bogoliubov 变换矩阵应当改为

$$U \equiv \begin{pmatrix} u' & -v' \\ v' & u' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -v \\ v & u \end{pmatrix}$$

于是 Bogliubov 变换应当改为

$$\begin{cases} \hat{\gamma}_2 = u\hat{f}_2 - v\hat{f}_1^\dagger \\ \hat{\gamma}_1^\dagger = v\hat{f}_2 + u\hat{f}_1^\dagger \end{cases}$$

这里故意将 Bogliubov 准粒子旋量标记成 $\begin{pmatrix} \hat{\gamma}_2 \\ \hat{\gamma}_1^\dagger \end{pmatrix}$ ，是因为这样与(3.16)相比，可以发现 Bogliubov 变换仅仅是将 v 换成了 $-v$ 。因此可以验证，基态选用 Φ 的旋量时，只需要更改为

$$|GS'\rangle = (u - v\hat{f}_1^\dagger\hat{f}_2^\dagger) |VAC\rangle$$

或者等效于

$$|GS''\rangle = (u + v\hat{f}_2^\dagger\hat{f}_1^\dagger) |VAC\rangle$$

奇怪的一点是，我们仅仅是改变了 Nambu 旋量的选取方式，为什么基态的描述中会出现变化？注意到，如果我们重新标记两个单体态，即令 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$ ，那么事实上两个 Nambu 旋量就彼此对偶，即 $\hat{\Phi} \cong \hat{\Psi}$ ，于是此时的哈密顿量就对偶到了

$$\hat{H} \cong \hat{H}' = \begin{pmatrix} \hat{f}_1^\dagger & \hat{f}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon & \Delta \\ \Delta & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix} \stackrel{s}{=} \varepsilon (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) + \Delta (\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger + \hat{f}_2 \hat{f}_2)$$

直接从(3.13)做 $1 \leftrightarrow 2$ 对偶变换也可以看出来这一点。这一对偶变换只是对单体态进行了重新标记，系统所表现出的宏观物理并不出现变化。因此， Δ 和 $-\Delta$ 应当给出相同的物理，从而两种基态 $|GS\rangle, |GS''\rangle$ 也应当给出相同的物理，这意味着这里存在一个冗余的自由度，我们总是可以通过适当的规范选取将其消除。为了明确起见，以后我们总是将费米子的反常二次型写为(3.13)的标准形式，Nambu 旋量的选取总是和反常部分中产生算符保持一致，即若为 $\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger$ 的顺序就选为 $\begin{pmatrix} \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2^\dagger \end{pmatrix}$ ，这样使 $|GS\rangle$ 的形式中保持 v 前面是正号，而产生算符的顺序和哈密顿量反常部分保持一致。

最后我们来考察这样系统的算符统计平均。注意到 Bogliubov 准粒子算符将哈密顿量对角化，因此准粒子直接决定了系统的统计性质，立刻有

$$\langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_1} + 1} = \frac{1}{e^{\beta E} + 1} \quad \langle \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2 \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_2} + 1} = \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$$

并且只有当同时出现一个态的产生湮灭组合时统计平均才可能非零，换句话说我们有以下不难验证的结论（意思是请读者自己验证，笔者懒得敲了）

$$\langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_2 \rangle = \langle \hat{\gamma}_1 \hat{\gamma}_2 \rangle = \langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_2^\dagger \rangle$$

代入 Bogliubov 准粒子与裸粒子的算符逆变换(3.18)，可以得到裸粒子数的统计平均值为

$$\begin{aligned} N &= \langle \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_1 \rangle + \langle \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2 \rangle = \langle (u\hat{\gamma}_1^\dagger + v\hat{\gamma}_2)(u\hat{\gamma}_1 + v\hat{\gamma}_2^\dagger) \rangle + \langle (-v\hat{\gamma}_1 + u\hat{\gamma}_2^\dagger)(-v\hat{\gamma}_1^\dagger + u\hat{\gamma}_2) \rangle \\ &= u^2 \langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 \rangle + v^2 \langle \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2 \rangle + v^2 \langle \hat{\gamma}_1 \hat{\gamma}_1^\dagger \rangle + u^2 \langle \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2^\dagger \rangle \\ &= u^2 \langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 \rangle + (-v^2 \langle \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2 \rangle + v^2) + (-v^2 \langle \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 \rangle + v^2) + u^2 \langle \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2 \rangle \\ &= 2(u^2 - v^2) \frac{1}{e^{\beta E} + 1} + 2v^2 \end{aligned}$$

令 $f = \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$ ，从而有 $1 - 2f = \frac{e^{\beta E} - 1}{e^{\beta E} + 1} = \frac{e^{\beta E/2} - e^{-\beta E/2}}{e^{\beta E/2} + e^{-\beta E/2}} = \tanh \frac{\beta E}{2}$ ，同时根据(3.15)，我们有 $u^2 + v^2 = 1$ ，由此我们有

$$N = 2(u^2 - v^2)f + 2v^2 = u^2 + v^2 + (u^2 - v^2)(2f - 1) = 1 - (u^2 - v^2) \tanh \frac{\beta E}{2}$$

值得注意的是这里 N 不再是一个守恒量，这里仅仅是统计平均，在本节的开头我们已经指出反常二次型哈密顿量与裸粒子数算符不再对易。但是显然，如果我们定义所谓的 Bogoliubov 激发数算符 $\hat{\mathcal{N}} = \hat{\gamma}_1^\dagger \hat{\gamma}_1 + \hat{\gamma}_2^\dagger \hat{\gamma}_2$ ，那么它是守恒量。

3.3.2 双态玻色系统

仍然考察(3.13)，但这里我们考虑玻色系统，从而应当改用玻色型的产生湮灭算符 \hat{b}^\dagger, \hat{b} ，从而双态二次型广义哈密顿量具有形式

$$\hat{H} = \xi(\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2) + \Delta(\hat{b}_1 \hat{b}_2 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger) \quad (3.19)$$

并且这里要约束 $\Delta \geq 0, \xi > \Delta$ ，即粒子之间存在等效吸引的配对势，并且这一配对势并不是很强，以至于高于相对化学势的能谱。后文我们会指出这一条件的重要性。

有意思的一点是，物理上由于在同一个单体态上允许占据多个玻色子，所以像费米子那样的粒子空穴变换是无法实现的。在数学上，这体现在了玻色算符的对易关系上，如果我们仍然认为一个激发态 \hat{b}_2^\dagger 上的粒子湮灭相当于一个空穴的产生，即定义 $\hat{d}^\dagger = \hat{b}$ ，那么从玻色对易关系 $[\hat{b}_2, \hat{b}_2^\dagger] = 1$ 出发，就会给出

$$[\hat{d}, \hat{d}^\dagger] = -[\hat{d}^\dagger, \hat{d}] = -1$$

这不是任何一种已知粒子所满足的对易关系。

因此，为了对角化这一哈密顿量，我们必须引入更一般的 Bogoliubov 准粒子变换手段。我们先假设存在一种准粒子，由玻色算符 $\hat{\beta}^\dagger, \hat{\beta}$ 所产生和湮灭。我们期望这种准粒子也满足玻色代数，并且在这种准粒子的描述下，能够使得哈密顿量对角。因此，我们不妨假设这一准粒子的产生湮灭算符和裸粒子的产生湮灭算符之间满足

$$\begin{cases} \hat{\beta}_1 = u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger \\ \hat{\beta}_2^\dagger = x\hat{b}_1 + y\hat{b}_2^\dagger \end{cases}$$

这一待定变换形式是更一般意义的 **Bogliubov 变换**。由于我们期望 $\hat{\beta}^\dagger, \hat{\beta}$ 满足玻色对易代数，因此

$$\begin{cases} [\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2] = [u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger, x\hat{b}_1^\dagger + y\hat{b}_2] = ux - vy \stackrel{!}{=} 0 \\ [\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_1^\dagger] = [u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger, u\hat{b}_1^\dagger + v\hat{b}_2] = u^2 - v^2 \stackrel{!}{=} 1 \\ [\hat{\beta}_2, \hat{\beta}_2^\dagger] = [x\hat{b}_1^\dagger + y\hat{b}_2, x\hat{b}_1 + y\hat{b}_2^\dagger] = y^2 - x^2 \stackrel{!}{=} 1 \end{cases}$$

从以上这几个约束我们发现 $x = v, y = u$ ，因此这四个系数中只有一个独立的，即

$$\begin{pmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2^\dagger \end{pmatrix} \quad u^2 - v^2 = 1$$

可以看出玻色子的 Bogliubov 变换和费米子变换形式(3.16)很像，只是费米子的变换是由反对称的矩阵连接，而玻色子则是由对称矩阵连接。同时，费米子中的 u, v 满足 $u^2 + v^2 = 1$ ，而玻色子则是满足 $u^2 - v^2 = 1$ 。

接下来我们假设这一准粒子能够使得广义哈密顿量对角化，即具有如下形式

$$\hat{\mathcal{H}} = \lambda_1 \hat{\beta}_1^\dagger \hat{\beta}_1 + \lambda_2 \hat{\beta}_2^\dagger \hat{\beta}_2$$

这意味着

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\beta}_1] = -\lambda_1 \hat{\beta}_1 = -\lambda_1 (u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger) \quad [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\beta}_2] = -\lambda_2 \hat{\beta}_2 = -\lambda_2 (v\hat{b}_1^\dagger + u\hat{b}_2)$$

而另一方面，从广义哈密顿量的原始形式(3.19)，我们又有

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\beta}_1] &= [\hat{\mathcal{H}}, u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger] = u[\xi\hat{b}_1^\dagger\hat{b}_1 + \Delta\hat{b}_1^\dagger\hat{b}_2^\dagger, \hat{b}_1] + v[\xi\hat{b}_2^\dagger\hat{b}_2 + \Delta\hat{b}_1\hat{b}_2, \hat{b}_2^\dagger] = u(-\xi\hat{b}_1 - \Delta\hat{b}_2^\dagger) + v(\xi\hat{b}_2^\dagger + \Delta\hat{b}_1) \\ &= (v\Delta - u\xi)\hat{b}_1 + (v\xi - u\Delta)\hat{b}_2^\dagger \\ [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\beta}_2] &= [\hat{\mathcal{H}}, v\hat{b}_1^\dagger + u\hat{b}_2] = v[\xi\hat{b}_1^\dagger\hat{b}_1 + \Delta\hat{b}_1\hat{b}_2, \hat{b}_1^\dagger] + u[\xi\hat{b}_2^\dagger\hat{b}_2 + \Delta\hat{b}_1^\dagger\hat{b}_2^\dagger, \hat{b}_2] = v(\xi\hat{b}_1^\dagger + \Delta\hat{b}_2) + u(-\xi\hat{b}_2 - \Delta\hat{b}_1^\dagger) \\ &= (v\xi - u\Delta)\hat{b}_1^\dagger + (v\Delta - u\xi)\hat{b}_2 \end{aligned}$$

对比两种视角下对易子的计算结果，我们得到

$$\begin{cases} u\xi - v\Delta = \lambda_1 u \\ u\Delta - v\xi = \lambda_1 v \end{cases} \quad \begin{cases} u\xi - v\Delta = \lambda_2 u \\ u\Delta - v\xi = \lambda_2 v \end{cases}$$

也就是

$$\begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ \Delta & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ \Delta & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \lambda_2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

这意味着 u, v 是矩阵 $\begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ \Delta & -\xi \end{pmatrix}$ 的一个本征矢量，它的本征值同时是 λ_1, λ_2 ，因此我们一定有 $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv E$ 。这一矩阵具有两个本征值 $\pm\sqrt{\xi^2 - \Delta^2}$ ，正如矩阵(3.3)所给出的本征值(3.4)那样。考虑到(2.3)中我们指出，玻色子的化学势 μ 必须低于基态能量，这既是玻色系统巨配分函数的收敛

条件，又是玻色系统平均占据数非负的体现。这一对化学势的约束，也就意味着玻色子的各个单体的能量 ε 都不能低于化学势 μ ，即玻色系统本身限制 $\xi \geq 0$ ，因此我们得到

$$E = \sqrt{\xi^2 - \Delta^2} \quad (3.21)$$

从而在 Bogliubov 准粒子表示下的广义哈密顿量为

$$\mathcal{H} = E(\hat{\beta}_1^\dagger \hat{\beta}_1 + \hat{\beta}_2^\dagger \hat{\beta}_2) + C$$

这里常数项 $C = E - \xi$ ，可以将 $\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2$ 的裸粒子表示代入得到验证，由于这一项只是能量 Shift，不影响物理，所以这里不详细展开推导。值得注意的是，一旦 $\Delta \geq \xi$ ，即一旦配对势 Δ 高过粒子的单态能量，那么系统就会出现虚能量谱，这或许代表一种动力学不稳定性。我们暂时不讨论这一现象，所以只考虑弱配对 $\Delta \leq \xi$ 的情形。

最后我们来给出 u, v 系数。将能谱(3.21)代入到本征方程(3.20)中，我们有

$$\frac{1}{\sqrt{\xi^2 - \Delta^2}} \begin{pmatrix} \xi & -\Delta \\ \Delta & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

我们令 $\cosh t = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - \Delta^2}}, \sinh t = \frac{\Delta}{\sqrt{\xi^2 - \Delta^2}}$ ，从而得到

$$\begin{pmatrix} \cosh t & -\sinh t \\ \sinh t & -\cosh t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

立刻得到一组合适的解

$$u = \cosh \frac{t}{2} = \sqrt{\frac{\xi + E}{2E}} \quad v = \sinh \frac{t}{2} = \sqrt{\frac{\xi - E}{2E}} \quad (3.22)$$

经过 Bogliubov 变换后，在 Bogliubov 准粒子表象下，能量本征态为

$$|n_1, n_2\rangle_\beta = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2!}} (\hat{\beta}_1^\dagger)^{n_1} (\hat{\beta}_2^\dagger)^{n_2} |VAC\rangle$$

满足

$$\mathcal{H} = |n_1 n_2\rangle = [E(n_1 + n_2) + E - \xi] |n_1 n_2\rangle$$

可以验证，在原始基组下，基态的形式为

$$|GS\rangle = \frac{1}{u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{v}{u}\right)^n (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger)^n |VAC\rangle = \frac{1}{u} \exp\left(-\frac{v}{u} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger\right) |0\rangle$$

事实上，这意味着基态 $|GS\rangle$ 是配对玻色子 $\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger$ 的相干态形式。这一解释和准粒子湮灭算符 β_1, β_2 作用于其上归零自治，因为我们知道严格意义上的相干态正是湮灭算符的本征态，而这里相当于本征值为零的情形。

证明。 我们需要验证这一形式满足 $\hat{\beta}_1 |GS\rangle = 0$ 。

$$\hat{\beta}_1 |GS\rangle = (u \hat{b}_1 + v \hat{b}_2^\dagger) |GS\rangle =$$

注意到

$$\begin{aligned} u\hat{b}_1|GS\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{v}{u}\right)^n \hat{b}_1 (\hat{b}_1^\dagger)^n (\hat{b}_2^\dagger)^n |0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \left(\frac{v}{u}\right)^n (\hat{b}_1^\dagger)^{n-1} (\hat{b}_2^\dagger)^n |0\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n!} \left(\frac{v}{u}\right)^{n+1} (\hat{b}_1^\dagger)^n (\hat{b}_2^\dagger)^{n+1} |0\rangle \end{aligned}$$

类似地，我们有

$$v\hat{b}_2^\dagger|GS\rangle = \frac{v}{u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{v}{u}\right)^n (\hat{b}_1^\dagger)^n (\hat{b}_2^\dagger)^n = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n!} \left(\frac{v}{u}\right)^n (\hat{b}_1^\dagger)^n (\hat{b}_2^\dagger)^{n+1} |0\rangle$$

于是我们就有

$$\hat{\beta}_1|GS\rangle = (u\hat{b}_1 + v\hat{b}_2^\dagger)|GS\rangle = 0$$

类似可以证明

$$\hat{\beta}_2|GS\rangle = 0$$

□

有意思的是，如果我们仔细考察双态反常费米系统的基态形式(3.17)，可以发现费米系统的基态形式也可以写成一个相干态形式，即

$$|GS, Fermion\rangle = u \exp\left(\frac{v}{u} \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger\right) |VAC\rangle$$

只是由于 $\hat{f}_1^\dagger, \hat{f}_2^\dagger$ 是费米型的，因此展开式中所有高于二阶的项全部自动归零，而保留到一阶的结果就回到了(3.17)。

3.4 有相互作用系统的 Hatree-Fock 平均场方法

存在相互作用的多体系统，哈密顿量中存在四体项

$$\hat{H} = \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} u_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\gamma \hat{a}_\delta$$

四体项的存在使得解析求解哈密顿量存在诸多困难。所幸，如果相互作用和自由项相比在某些特定的意义下可以被视为微扰，那么我们可以采用所谓的平均场理论通过将某些算符以其统计平均来替代的方式，以略掉了某些算符涨落为代价，可以将相互作用项也近似为二体项。

本节将具体在三种模型中演示这一近似手段的应用，分别是用于解释巡游铁磁理论的 Hubbard 模型、超流系统中的 Bogliubov 平均场方法、以及解释常规超导体的 BCS 平均场方案。这几种模型所对应的物理情景属于量子多体物理的内容，特别是超流体和 BCS 理论以及 BCS 模型的导出，我们以附录的形式在下一节中给出。

3.4.1 巡游铁磁理论与 Hubbard 模型

假设在同一个格点上的电子之间存在相互作用，则在自由电子气模型的基础上，会增加一个相互作用项

$$\hat{H} = \sum_{l,\sigma} \sum_{\delta} t_{\delta} \hat{f}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{l+\delta,\sigma} + h.c. + U \sum_l \hat{n}_{l,\uparrow} \hat{n}_{l,\downarrow} \quad (3.23)$$

其中由 t_{δ} 引导的第一项是动能项，它描述格点电子作为自由粒子的特性，描述电子在格点之间的自由跃迁。由 U 所引导的第二项描述同一格点电子之间的相互作用。在描述巡游铁磁理论时，我们使 $U > 0$ ，此时如果每一个格点 i 上只有单占据时，这一格点对势能的贡献为零。但如果一个格点上电子双占据，这一格点就会给出正的能量。因此 $U > 0$ 描述电子更倾向于在各个格点上单占据，即倾向于形成更大的自旋极化。

我们可以这样考虑相互作用项

$$\hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} = (\Delta \hat{n}_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle)(\Delta \hat{n}_{i,\downarrow} + \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle)$$

如果我们认为，各个单体态 $|i, \sigma\rangle$ 的占据数的统计平均几乎保持不变，于是可以认为算符涨落 $\Delta \hat{n}_{i,\uparrow}, \Delta \hat{n}_{i,\downarrow}$ 都是小量，从而可以扔掉二阶小量算符，得到

$$\begin{aligned} \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} &\approx \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \Delta n_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \Delta \hat{n}_{i,\downarrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \\ &= \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle n_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{n}_{i,\downarrow} - \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

这一近似意味着 $\langle n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \rangle = \langle n_{i,\uparrow} \rangle \langle n_{i,\downarrow} \rangle$ ，即忽略了同一个格点上不同自旋电子数目的关联性。我们记各个格点上的平均电子数为

$$n_i = \langle n_{i,\uparrow} \rangle + \langle n_{i,\downarrow} \rangle$$

每个格点上以 μ_B 为单位的平均磁矩为

$$m_i = -\langle n_{i,\uparrow} \rangle + \langle n_{i,\downarrow} \rangle$$

在这种记号下，各个格点中两种自旋状态电子数的平均值分别为 $\langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle = \frac{1}{2}(n_i - m_i)$, $\langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle = \frac{1}{2}(n_i + m_i)$ ，我们得到

$$n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \stackrel{s}{\approx} \frac{1}{2}(n_i + m_i) \hat{n}_{i,\uparrow} + \frac{1}{2}(n_i - m_i) \hat{n}_{i,\downarrow} = \frac{1}{2} n_i (\hat{n}_{i,\uparrow} + \hat{n}_{i,\downarrow}) + \frac{1}{2} m_i (\hat{n}_{i,\uparrow} - \hat{n}_{i,\downarrow})$$

从而原始的哈密顿量(3.23)就被近似为

$$\hat{H}_{MF} = \sum_{l,\sigma} \sum_{\delta} t_{\delta} \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{l+\delta,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_l [n_l (\hat{n}_{l,\uparrow} + \hat{n}_{l,\downarrow}) + m_l (\hat{n}_{l,\uparrow} - \hat{n}_{l,\downarrow})]$$

现在引入均匀假设。我们假设系统任意格点处的电子数和极化都是均匀的，与格点无关，从而可设 $n_i = n, m_i = m$ ，于是平均场哈密顿量可以被进一步简化为

$$\hat{H}_{MF} = \sum_{l,\delta,\sigma} t_{\delta} \hat{f}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{l+\delta,\sigma} + \frac{U}{2} n \sum_l (\hat{n}_{l,\uparrow} + \hat{n}_{l,\downarrow}) + \frac{U}{2} m \sum_l (\hat{n}_{l,\uparrow} - \hat{n}_{l,\downarrow}) = \sum_{l,\delta,\sigma} t_{\delta} \hat{f}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{l+\delta,\sigma} + \frac{Un}{2} \hat{N} + \frac{Um}{2} (\hat{N}_{\uparrow} - \hat{N}_{\downarrow})$$

立刻发现原先系统的势能项被化简为粒子数算符 \hat{N} 的形式, 因此它一定具有和自由部分相同的本征态, 从而可以直接将自由部分对角化, 得到

$$\hat{H}_{MF} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}Un + \frac{1}{2}Um\sigma \right) \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}$$

这里可以验证

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} t_{\delta} e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta}$$

由于此时相互作用部分在经过平均场处理以后, 也变为了二体算符项, 并且这里不存在反常配对部分, 因此粒子数算符 \hat{N} 是守恒量, 广义哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}$ 相比于哈密顿量 \hat{H} 仅仅是 Shift 掉系统的化学势 μ

$$\mathcal{H} = \hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{1}{2}Un + \frac{1}{2}Um\sigma \right) \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}, \sigma}$$

这里

$$\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{Un}{2} - \frac{Um\sigma}{2} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu' + \frac{Um\sigma}{2}$$

这意味着, 一旦我们得到系统各个格点处的粒子数平均 n 以及系统的平均极化 m , 我们就成功得到了能谱的解。和 Pauli 顺磁的对角化结果(2.18)对比, 最后一项 $\frac{1}{2}Um\sigma$ 类似于一个外磁场对系统所施加的相互作用, 这一等效的外磁场 \mathcal{B} 满足

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2}Um$$

在我们原始的哈密顿量中并没有在 Pauli 顺磁性采用的哈密顿量(2.17)中的外场项 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ (这里 \mathbf{B} 以 μ_B 为单位), 但相比于(2.17)的单电子情形, Hubbard 模型引入了占据同一格点之间电子的相互作用, 这一相互作用经过平均场处理以后, 成为了一个近似内磁场项 $\mathcal{B}(\hat{N}_{\uparrow} - \hat{N}_{\downarrow})$ 。此时, 电子的分布为

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle = \frac{1}{\exp \left(\beta \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{Un}{2} + \frac{Um\sigma}{2} \right] \right) + 1}$$

从而我们可以得到一个关于 n, m 的自洽方程组

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle n_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{\exp \left(\beta \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{Un}{2} + \frac{Um\sigma}{2} \right] \right) + 1} \\ m &= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} m_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{-\sigma}{\exp \left(\beta \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \frac{Un}{2} + \frac{Um\sigma}{2} \right] \right) + 1} \end{aligned}$$

如果我们假设磁矩极化 m 很小, 可以将格点平均占据数 n 的自洽方程改写为

$$n = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Un/2)} + 1}$$

此时相当于将电子近似为无自旋粒子。在零温情况下，求和中的费米分布函数会变成阶跃函数，因此零温下的格点平均占据数 n_0 满足

$$n_0 = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \Theta\left(\varepsilon_F(U) - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{Un_0}{2}\right)$$

注意一般而言费米能 ε_F 会随着相互作用强度 U 的调整而出现上下浮动，但无论是否存在相互作用，都可以认为系统的格点平均电子占据数 n_0 保持一致。而在无相互作用 $U = 0$ 时，按照无相互作用系统的电子填充规则，很容易得到

$$n_0 = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \Theta(\varepsilon_F(0) - \varepsilon_{\mathbf{k}})$$

对比有相互作用 $U \neq 0$ 时的自洽方程，我们发现调整相互作用强度 U 时，费米面会按照如下的方式变化

$$\varepsilon_F(U) = \varepsilon_F(0) + \frac{1}{2}Un$$

同样考虑极化很小的情况，于是在求和内部的格点平均电子占据数 n 的依赖可以吸收到费米能 ε_F 的定义中，此时零温下磁矩的自洽方程被改写为

$$m = -\frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sigma \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}Um\sigma)$$

由于 $\sigma = \pm 1$ ，因此求和可以分为对两种自旋的粒子进行分别求和。同时，考虑热力学极限，从而对所有动量单体态 \mathbf{k} 可以通过引入态密度函数 $\rho(\varepsilon) = \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ 的方式求和化积分

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \Theta\left(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}Um\right) + \frac{1}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \Theta\left(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}Um\right) \\ &= \int_{\varepsilon_{GS}}^{\varepsilon_F + Um/2} \rho(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\varepsilon_{GS}}^{\varepsilon_F - Um/2} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_F - Um/2}^{\varepsilon_F + Um/2} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-Um/2}^{Um/2} \varepsilon(\varepsilon_F + \varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

于是磁矩的自洽方程为一个自洽变量在积分上下限的方程

$$m \stackrel{!}{=} \int_{-Um/2}^{Um/2} \varepsilon(\varepsilon_F + \varepsilon) d\varepsilon$$

显然 $m = 0$ 是一个平庸解，它对应的是格点平均磁矩为零，这意味着系统正处于顺磁态。我们想考虑的是，是否存在一个非零的磁矩 m 也满足上述的自洽方程，这一非平庸解一旦存在，就意味着系统被允许处在这一磁化强度上的铁磁态。我们不妨假设最初处于顺磁态 $m = 0$ ，但由于一个微小的扰动，使得 m 被扰动为 $m^{(1)}$ 。按照迭代方法的精神，我们就有

$$m^{(2)} = \int_{-Um^{(1)}/2}^{Um^{(1)}/2} \varepsilon(\varepsilon) d\varepsilon$$

鉴于这一扰动十分微小，因此我们可以假设 $m^{(1)}$ 很小，从而积分可以被近似为

$$m^{(2)} \approx \rho(\varepsilon_F)Um^{(1)}$$

如果 $m^{(2)} < m^{(1)}$, 这意味着精确解 $m^{(\infty)}$ 应当会回到零。但如果 $m^{(2)} > m^{(1)}$, 按照迭代方法的精神, 精确解 m 将会随着迭代阶数被逐渐放大, 直到积分不能按照上式做线性近似, 然后趋向于一个有限大小的数值, 这意味着电子系统给出了铁磁态。从而, 系统出现铁磁相的条件为 $\rho(\varepsilon_F)U > 1$, 这被称之为 **Stoner 判据**, 这意味着在费米面 ε_F 附近的态密度越大, 以及电子间的相互作用越大, 电子系统越容易给出铁磁相。

3.4.2 相互作用 Bose 系统与 Bogoliubov 平均场理论

现在我们考虑一般的玻色系统。如果系统具有平移对称性和空间反演对称性, 那么广义哈密顿量的自由部分在动量表象下对角, 而相互作用部分满足动量守恒的要求, 从而具有如下的一般形式

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'} \hat{b}_{\mathbf{k}} \quad u_{\mathbf{k}} \in \mathbb{R} \quad (3.25)$$

记相互作用部分为

$$\hat{U} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'} \hat{b}_{\mathbf{k}}$$

下面我们希望考察这一有相互作用 Bose 系统的近零温低能物理。在无相互作用时, 我们知道玻色系统的基态是玻色子在零动量点凝聚的状态 $|GS\rangle = \left(\hat{b}_0^\dagger\right)^N |VAC\rangle$ 。如果相互作用并不是很强, 我们可以预期这一物理特性并没有改变。因此在基态上的均值, 仍然可以被预期为

$$\left\langle \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_0 \right\rangle_{GS} = N_0 \approx N$$

在热力学极限下, 这意味着 $\left\langle \left[\hat{b}_0, \hat{b}_0^\dagger \right] \right\rangle_{GS} \approx 0$, 进一步就有 $\left\langle \hat{b}_0^\dagger \right\rangle_{GS} \approx \left\langle \hat{b}_0 \right\rangle_{GS} \approx \sqrt{N}$, 或者说

$$\begin{aligned} \hat{b}_0^\dagger |GS\rangle &= \hat{b}_0^\dagger |N_0\rangle = \sqrt{N_0+1} |N_0+1\rangle \approx \sqrt{N_0} |N_0\rangle = \sqrt{N_0} |GS\rangle \\ \hat{b}_0 |GS\rangle &= \hat{b}_0 |N_0\rangle = \sqrt{N_0} |N_0-1\rangle \approx \sqrt{N_0} |N_0\rangle = \sqrt{N_0} |GS\rangle \end{aligned}$$

从而当我们考虑低能物理时, 由于绝大部分玻色子都在零动量点上凝聚, 因此与零动量点相关的散射过程将提供绝大部分的相互作用, 描述散射过程每涉及到一个零动量点上的玻色子算符 $\hat{b}_0^\dagger, \hat{b}_0$, 则这一过程都有一个 \sqrt{N} 的量级。

为此, 在相互作用 \hat{U} 中的求和项中, 我们分别讨论三个指标 $\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}'$ 是否为零的情况。显然这一求和可以被分解为

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} &= \sum \delta_{\mathbf{k},0} \delta_{\mathbf{k}',0} \delta_{\mathbf{q},0} + \left(\sum_{\mathbf{q} \neq 0}^{k,k'=0} + \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{k',q=0} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0}^{k,q=0} \right) + \left(\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \neq 0}^{q=0} + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q} \neq 0}^{k=0} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q} \neq 0}^{q=0} \right) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q} \neq 0} \\ &\equiv \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{V}_3 \end{aligned}$$

展开书写 \hat{V}_0 , 我们有

$$\begin{aligned}
\hat{V}_0 &= \frac{1}{V} u_0 \hat{N}_0^2 \propto O(N^2) \\
\hat{V}_1 &= \frac{1}{V} \left(\sum_{q \neq 0} u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_0 + \sum_{k \neq 0} u_0 \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_k + \sum_{k'} u_0 \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_{k'} \hat{b}_0 \right) \propto O(N) \\
&= \frac{1}{V} \left(\sum_{q \neq 0} u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_0 + \sum_{q \neq 0} u_0 \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_q + \sum_q u_0 \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_0 \right) \propto O(N) \\
\hat{V}_2 &= \frac{1}{V} \left(\sum_{k, k' \neq 0} u_0 \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_{k'} \hat{b}_k + \sum_{k, q \neq 0} u_q \hat{b}_{k+q}^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_k + \sum_{k', q \neq 0} u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{k'-q}^\dagger \hat{b}_{k'} \hat{b}_0 \right) \\
&= \underbrace{\sum_{k, k' \neq 0}}_{O(1)} + \underbrace{\sum_{k, q \neq 0}^{k'-q \neq 0} + \sum_{k, q}^{k+q \neq 0}}_{O(\sqrt{N})} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{q \neq 0} u_q \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_{-q} + \frac{1}{V} \sum_{q \neq 0} u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_0}_{O(N)} \\
\hat{V}_3 &= \sum_{k, k', q \neq 0} u_q \hat{b}_{k+q}^\dagger \hat{b}_{k'-q}^\dagger \hat{b}_{k'} \hat{b}_k = \underbrace{\sum_{k, k', q}^{k \neq -q, k' \neq q}}_{O(1)} + \underbrace{\sum_q u_q \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_{-q}}_{O(N)}
\end{aligned}$$

经过上述分析, 可以看出在相互作用中, 至少含有 $O(N^2), O(N), O(\sqrt{N}), O(1)$ 四种不同量级的项。如果只保留 $O(N^2)$, 那么相互作用中将不包含任何激发谱的部分, 从而激发态感受不到任何相互作用。由于我们更感兴趣的是激发态, 因此我们需要保留更高一级的近似, 即保留到 $O(N)$, 从而相互作用项可以被截断为

$$\hat{V} = \frac{u_0}{V} \hat{N}_0^2 + \frac{1}{V} \sum_{q \neq 0} \left(u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_0 + u_0 \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_q + u_0 \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_0 + u_q \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger \hat{b}_0 \hat{b}_{-q} + u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_0 + u_q \hat{b}_0^\dagger \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q \hat{b}_{-q} \right)$$

现在, 如果我们只考虑在基态附近的激发, 即我们只考察 Hilbert 空间的一个子空间 \mathcal{H}' , 其中的任何一个激发态都和 $|GS\rangle$ 足够接近, 即 $\langle GS|\psi\rangle \approx 1$ 。此时在热力学极限下, 我们就可以将所有描述零动量点的算符 $\hat{b}_0, \hat{b}_0^\dagger$ 替换为 $\sqrt{N_0}$, 这一近似手段被称之为 **Bogliubov 平均场方案**。在这一近似下, 广义哈密顿量(3.25)可以被改写为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{MF} &= \sum_k \xi_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{u_0}{V} N_0^2 + \frac{N_0}{V} \sum_{q \neq 0} \left(u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{-q}^\dagger + 2u_0 \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + 2u_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + u_q \hat{b}_q \hat{b}_{-q} \right) \\
&= \xi_0 N_0 + \frac{u_0}{V} N_0^2 + \sum_{q \neq 0} \left(\xi_q + \frac{2N_0}{V} (u_0 + u_q) \right) \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + \frac{N_0}{V} \sum_{q \neq 0} u_q (\hat{b}_q^\dagger \hat{b}_{-q} + \hat{b}_q \hat{b}_{-q}) \quad (3.26)
\end{aligned}$$

此时的动能项是 $O(N)$ 量级, 而势能项都是 $O(1)$ 量级, 这是自然的结果。如果认为只有在基态上凝聚的玻色子对巨热力学势有贡献, 则有

$$J_{MF} = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr}\{e^{-\beta \mathcal{H}}\} = -\frac{1}{\beta} \ln e^{-\beta(\xi_0 N_0 + u_0 N_0^2/V)} = -\mu N_0 + \frac{u_0 N_0^2}{2V}$$

由于在基态上的粒子数 N_0 应当使得巨热力学势取极值, 即

$$\frac{\partial J_{MF}}{\partial N_0} = 0$$

于是应当满足

$$\mu \approx \frac{u_0 N_0}{2V} = \frac{1}{2} u_0 n_0$$

即低能物理下玻色系统的化学势正比于占据零动量点的粒子数空间密度 n_0 。将化学势代回到 (3.26)，则哈密顿量中正常部分对零动量点的自散射强度 u_0 的依赖被抹除，可以得到

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{3}{2} u_0 n_0 N_0 + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} (\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2n_0 u_{\mathbf{q}}) \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + n_0 \sum_{\mathbf{q} \neq 0} u_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \quad (3.27)$$

从平均场哈密顿量(3.27)可以看出，此时略去与零动量点有关的能量 Shift，哈密顿量包含正常项和反常项两部分，对正常部分稍加改写，并且 Shift 掉与零动量点有关的能量常数，我们有

$$\begin{aligned} \hat{H}_{MF} &\stackrel{s}{=} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} (\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2n_0 u_{\mathbf{q}}) \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} (\varepsilon_{-\mathbf{q}} + 2n_0 u_{-\mathbf{q}}) \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}} + n_0 \sum_{\mathbf{q} \neq 0} u_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \\ &\stackrel{*}{=} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[\frac{1}{2} (\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2n_0 u_{\mathbf{q}}) (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}) + n_0 u_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \right] \end{aligned}$$

这里 $\stackrel{*}{=}$ 一步在处理正常部分时，用到了 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}}$ 的玻色子相互作用能谱的对称特征，以及 $u_{-\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}}^* = u_{\mathbf{q}}$ 。我们将各个反常项的系数记为配对强度 $\Delta_{\mathbf{q}} = n_0 u_{\mathbf{q}}$ ，而记各个正常项的系数为 $\zeta_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2n_0 u_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2\Delta_{\mathbf{q}})$ ，得到

$$\hat{\mathcal{H}}_{MF} \stackrel{s}{=} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[\zeta_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}) + \Delta_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{b}_{-\mathbf{q}} + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \right]$$

由于总是有 $\Delta_{\mathbf{q}} = n_0 u_{\mathbf{q}} \geq 0$ 以及 $\zeta_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2\Delta_{\mathbf{q}}) \geq 0$ ，因此每一个求和号内部都具有反常二次型双态玻色系统的哈密顿量形式(3.19)。从而经过 Bogliubov 平常场近似以后，系统的广义哈密顿量成为了一系列双态玻色系统 $\mathbf{q}, -\mathbf{q}$ 的直和。按照双态玻色系统的一般处理思路，我们引入 Bogliubov 准粒子变换

$$\beta_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger$$

于是哈密顿量就被对角化为

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} E_{\mathbf{q}} (\beta_{\mathbf{q}}^\dagger \beta_{\mathbf{q}} + \beta_{-\mathbf{q}}^\dagger \beta_{-\mathbf{q}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} (E_{\mathbf{q}} - \zeta_{\mathbf{q}})$$

这里能谱为

$$E_{\mathbf{q}} = \sqrt{\zeta_{\mathbf{q}}^2 - \Delta_{\mathbf{q}}^2} = \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + 2\Delta_{\mathbf{q}})^2 - \Delta_{\mathbf{q}}^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{q}}(\varepsilon_{\mathbf{q}} + 4\Delta_{\mathbf{q}})}$$

能谱的行为即给出了 Bose 系统中的元激发特性。

注意到，在小动量区域内， $u_{\mathbf{p}}$ 就接近

$$u_{\mathbf{p}} = \int u(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} d\mathbf{r} \approx \int u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = u_0$$

因此，一旦 $\varepsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \ll 4\Delta_q = 4n_0 u_q$ 时，即当 $|q| \ll \sqrt{\frac{8mn_0 u_q}{\hbar^2}} < \sqrt{\frac{8mn_0 u_0}{\hbar^2}}$ 时，准粒子的能谱就近似为

$$E_q \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \cdot 4n_0 u_q} = \hbar |q| \sqrt{\frac{u_0 n_0}{2m}}$$

这给出了声子的比热形式，并且声速 $c = \sqrt{\frac{u_0 n_0}{2m}}$ ，它与零动量点的自相互作用强度 u_0 ，BEC 凝聚粒子数密度 n_0 和粒子质量 m 有关。这意味着相互作用玻色系统的低能物理，在零动量点附近会出现声子激发。

Question 如果连续地降低相互作用强度 u_q 直到归零，玻色系统的能谱能否连续地回到自由玻色系统的能谱？

最后，我们来考察有相互作用情形下，占据基态 $|GS\rangle$ 的平均粒子数。系统的总粒子数为

$$N = \langle GS | \hat{N} | GS \rangle = N_0 + \sum_{q \neq 0} \langle GS | \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q | GS \rangle$$

考虑到 $\hat{b}_q = u_q \beta_q + v_q \beta_{-q}^\dagger$ ，我们就有

$$N = N_0 + \sum_{q \neq 0} \langle GS | \beta_{-q} v_q \cdot v_q \beta_{-q}^\dagger | GS \rangle = N_0 + \sum_{q \neq 0} v_q^2 = N_0 + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{\zeta_q - E_q}{E_q}$$

最后一个等号来自双态玻色系统中 Bogoliubov 变换下系数(3.22)的结果。在热力学极限下，可以求和化积分给出

$$\sum_{q \neq 0} \frac{\zeta_q - E_q}{E_q} = \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_q + 2\Delta_q) - \sqrt{\varepsilon_q(\varepsilon_q + 4\Delta_q)}}{\sqrt{\varepsilon_q(\varepsilon_q + 4\Delta_q)}} D(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_q + 2\Delta_0) - \sqrt{\varepsilon_q(\varepsilon_q + 4\Delta_0)}}{\sqrt{\varepsilon_q(\varepsilon_q + 4\Delta_0)}} \cdot \frac{2\pi}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} d\varepsilon$$

从而最终给出

$$\sum_{q \neq 0} \frac{\zeta_q - E_q}{E_q} \approx \frac{16N_0}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{a_s^3 n_0} \quad a_s = \frac{mu_0}{4\pi\hbar^2}$$

从而得到

$$N_0 = \frac{N}{1 + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{a_s^3 n_0}} \approx N \left(1 - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{a_s^3 n_0} \right) \approx N \left(1 - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} n a_s^3 \right)$$

因此，即便在零温下，由于相互作用 u_0 的存在，使得 $a_s > 0$ ，从而基态上的粒子数 $N_0 < N$ 仍然存在。但如果我们关闭相互作用，使得 $u_q = 0$ ，则零温下全部粒子都将占据零动量点。

3.4.3 BCS 平均场理论

按照 BCS 理论的精神，即对于有相互作用的费米系统的低能物理是电子两两绑定成库伯对，并在库伯对总动量为零的态上发生凝聚。因此，从吸引 Hubbard 模型出发，并且在相互作用项中只保留两个产生算符和两个湮灭算符各自的总动量为零的项，我们可以得到一个描述常规超导现象的有效模型

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k}', \downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k}', \uparrow}$$

不妨假设吸引相互作用只存在于费米面附近厚度为 $\pm\omega_D$ 的能壳中，即满足

$$U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} -U_0 & \varepsilon_F - \omega_D \leq \varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon_{\mathbf{k}'} \leq \varepsilon_F + \omega_D \\ 0 & \text{Otherwise} \end{cases}$$

能壳厚度 ω_D 为 Debye 频率。相互作用是吸引性的，因此这里 $U_0 > 0$ 。以后不做说明时，求和总是对能壳以内进行求和，从而 BCS 有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BCS} &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} - u_0 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k}',\uparrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} - u_0 \sum_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \sum_{\mathbf{k}'} \hat{f}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k}',\uparrow} \end{aligned}$$

这里我们记 $u_0 = \frac{U_0}{V}$ ，我们记

$$\hat{P} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}$$

于是我们有

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} - u_0 \hat{P}^\dagger \hat{P}$$

其中的一个暗示是当 $u_0 > 0$ 时，系统有倾向使得 $\langle \hat{P}^\dagger \hat{P} \rangle \geq 0$ ，即在系统中存在配对项。

下面我们进行平均场近似。和前面 BCS 近似一致的精神，由于有宏观数量的电子对处于总动量为零的状态，因此我们可以将描述配对的算符 \hat{P} 做平均场处理

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = (\Delta \hat{P}^\dagger + \langle \hat{P}^\dagger \rangle) (\Delta \hat{P} + \langle \hat{P} \rangle) \approx \langle \hat{P} \rangle \hat{P}^\dagger + \langle \hat{P}^\dagger \rangle \hat{P} - \langle \hat{P}^\dagger \rangle \langle \hat{P} \rangle$$

于是哈密顿量近似为

$$\hat{H}_{MF} \approx \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} - u_0 (\langle \hat{P}^\dagger \rangle \hat{P} + \langle \hat{P} \rangle \hat{P}^\dagger - \langle \hat{P}^\dagger \rangle \langle \hat{P} \rangle)$$

记 $\Delta = u_0 \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \rangle = u_0 \langle \hat{P}^\dagger \rangle = u_0 \langle \hat{P} \rangle = u_0 \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \rangle$ ，并不妨先设其为正实数，于是得到

$$\hat{H}_{MF} \stackrel{s}{\approx} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} - \Delta \sum_{\mathbf{k}} (\hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger + \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}) + \Delta^2$$

从而广义哈密顿量变成了由一系列 $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ 和 $|\mathbf{k}, \downarrow\rangle$ 组成的双态系统的直和。每个双态子系统我们选取 Nambu 旋量为 $\hat{\Psi} = \begin{pmatrix} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow} \\ \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$ ，从而按照(3.16)的方式引入费米子的 Bogliubov 变换

$$\begin{cases} \hat{\gamma}_{\mathbf{k},\uparrow} = u_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow} - v_{\mathbf{k}} \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \\ \hat{\gamma}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger = v_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow} + u_{\mathbf{k}} \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \end{cases} \quad (3.28)$$

从而 BCS 平均场广义哈密顿量可以被对角化为

$$\hat{\mathcal{H}}_{MF} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}, \sigma} + Const.$$

于是, BCS 的平均场基态为

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \hat{f}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \quad (3.29)$$

而平均场本征能量为

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \geq \Delta$$

这一本征能量给出系统的激发谱, 即每激发一个 $\gamma_{\mathbf{k}, \sigma}$ 准粒子, 会在 BCS 基态上激发的能量。注意到这一激发能量总是大于 Δ , 因此在 BCS 系统中不存在能量在 0 到 Δ 之间的激发, 因此 Δ 代表准粒子的激发能隙。

在没有吸引相互作用 U_0 时, 零温下的电子分布为 $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ 。而在有吸引相互作用时, 由于根据(3.28)可以给出 Bogliubov 逆变换

$$\begin{cases} \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow} = u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \\ \hat{f}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} = -v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \end{cases} \quad (3.30)$$

从而

$$\begin{aligned} \langle BCS | \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow} | BCS \rangle &= \langle BCS | \left(u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow} \right) \left(u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \right) | BCS \rangle \\ &= v_{\mathbf{k}}^2 \langle BCS | \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow} | BCS \rangle = v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right) \end{aligned}$$

从而在存在超导能隙 Δ 时, 在费米能级 $\pm\Delta$ 时分布和正常态电子的分布有显著差异。在超导能隙关闭时, 即 $\Delta = 0$ 时, 电子的分布将自然回到零温下的阶跃函数形式, 即

$$n_{\mathbf{k}, \sigma} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right) = \frac{1}{2} (1 - \text{sgn}(\xi_{\mathbf{k}})) = \Theta(-\mathbf{k})$$

现在我们着重考察超导能隙 Δ 的大小。利用 Bogliubov 逆变换(3.30), 代入超导能隙的定义, 可以得到¹

$$\begin{aligned} \Delta &= u_0 \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{f}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \hat{f}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \rangle = u_0 \sum_{\mathbf{k}} \langle \left(u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow} \right) \left(-v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \right) \rangle \\ &= u_0 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left[-\langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} \rangle + \langle \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \rangle \right] \\ &= u_0 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(1 - \langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}, \uparrow} \rangle - \langle \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}, \downarrow} \rangle \right) \\ &= u_0 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}, \uparrow} - n_{\mathbf{k}, \downarrow}) \end{aligned}$$

¹注意这里要区分 BCS 相互作用强度参量 u_0 和 Bogliubov 变换系数 $u_{\mathbf{k}}$

代入 $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ 的表达式(3.15)以及 $n_{\mathbf{k},\uparrow}, n_{\mathbf{k},\downarrow}$ 服从费米分布的特性, 得到

$$\begin{aligned}\Delta &= u_0 \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{(\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}})(E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}})}{(2E_{\mathbf{k}})^2}} \left(1 - \frac{2}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1}\right) = \frac{u_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sqrt{E_{\mathbf{k}}^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2}}{E_{\mathbf{k}}} \frac{e^{\beta E_{\mathbf{k}}/2} - e^{-\beta E_{\mathbf{k}}/2}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}/2} + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}/2}} \\ &= u_0 \Delta \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh \beta E_{\mathbf{k}}/2}{2E_{\mathbf{k}}}\end{aligned}$$

从而得到能隙自洽方程

$$u_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh \left(\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} / 2k_B T \right)}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \stackrel{!}{=} 1$$

在热力学极限下, 求和化积分可以对上式进行化简

$$1 \stackrel{!}{=} u_0 \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{\tanh \left(\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2 \right)}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} D(\xi + \mu) d\xi \approx \rho_F U_0 \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{\tanh \left(\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2 \right)}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} d\xi$$

上式最后一个等号假定了电子态密度的变化并不剧烈, 特别是在我们所考察的能壳范围内, 以至于可以视此能壳内的电子态密度即为费米面上的态密度 $D(\varepsilon_F)$, 亦即 $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F) \equiv \rho_F V$, 这里 ρ_F 为费米面上单位实空间体积的态密度。零温时, 上述方程被简化为

$$\rho_F U_0 \int_0^{\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}} d\xi = \rho_F U_0 \operatorname{arcsinh} \frac{\omega_D}{\Delta_0}$$

如果 $U_0 < 0$, 即对应于电子之间所存在的相互作用是等效排斥时, 此自洽方程无解, 这意味着超导的形成高度依赖于电子对之间的有效吸引。如果相互作用强度 U_0 很弱, 则零温能隙近似有

$$\Delta_0 = 2\omega_D e^{-1/\rho_F U_0}$$

这意味着在我们所采用的模型的平均场近似下, 零温超导能隙 Δ_0 会与德拜频率 ω_D 成正比, 但会被指数压低。

最后, 超导转变将发生在超导能隙 Δ 归零¹, 此时的转变温度 β_C 将满足

$$\rho_F U_0 \int_0^{\omega_D} \frac{\tanh(\beta_C \xi / 2)}{\xi} d\xi$$

这一自洽方程可以最终给出

$$k_B T_C = \frac{2e^\gamma}{\pi} \omega_D e^{-1/\rho_F U_0}$$

这里 γ 是欧拉常数。

3.5 附录：超流现象与 BCS 理论简介 *

本节内容是对前一节中 Bogliubov 平均场理论以及 BCS 平均场理论的一个背景补充。

¹这是因为 Δ 同时也是描述超导现象的序参量

3.5.1 为什么有相互作用是形成超流相的必要条件

超流相作为流体力学的性质以及其中的最重要的涡旋激发我们无意过多提及，只在此指出一些理论上的要点：

- 发生超流的典型系统是低温下的氦-3 液体，它是由全同氦-3 玻色子组成的相互作用玻色系统。
- 对氦-3 的唯象描述是所谓的二流体模型，即在氦-3 中由一部分粒子属于超流体，而另一部分粒子属于正常流体。可以简单认为，超流体的部分就是出现玻色系统的 BEC 凝聚现象的部分。但实验上比热的行为证实，超流相变并非 BEC 行为。
- Landau 理论认为，在极低温下，超流系统的低能物理可以由无相互作用的准粒子来描述。系统的基态是没有准粒子被激发的状态，而系统的激发态是出现准粒子激发的状态，我们前面进行的 Bogliubov 变换就是在这一基本精神下所进行的。Landau 认为，在氦-3 系统中存在两种典型的元激发。其一是声子，它的激发谱表现为 $E = cp$ 的线性模式；其二是旋子，它的激发谱是 $\varepsilon = \frac{(p - p_0)^2}{2m^*} + \Delta$ 的有能隙形式。我们在前面平均场的处理中，已经发现了声子的存在。

本节主要想指出，尽管无论是否有相互作用，全同玻色系统的低能物理都出现了 BEC 现象，但 BEC 现象和超流现象并不等同。所谓的超流现象，其物理实质是流体的动能不会通过耗散转变为流体内部的激发。设想此时流体有一个整体的速度 \mathbf{v} ，如果由于流体和器壁之间的摩擦耗散导致内部出现了 $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ 的激发，也就意味着流体和器壁之间出现了 \mathbf{q} 的动量交换，此时流体的动能就出现 $\mathbf{v} \cdot \mathbf{q}$ 的改变。因此，这一牺牲动能使得流体产生 $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ 的热激发，将使得系统的整体能量改变为

$$\Delta E = \varepsilon_{\mathbf{q}} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{q} \leq \varepsilon_{\mathbf{q}} - v|\mathbf{q}|$$

这意味着，如果有

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} < v|\mathbf{q}| \quad \Rightarrow \quad v > \frac{\varepsilon_{\mathbf{q}}}{|\mathbf{q}|}$$

那么这一从动能转变为内部能量的过程就会不断地进行。从而 $v_c = \varepsilon_{\mathbf{q}}/|\mathbf{q}|$ 就被称之为超流临界速度，一旦流体的整体运动速度大小 v 超过了这一速度，那么超流就一定会被破坏。从能谱图像上看，这意味着只有流体的整体速度，小于色散曲线上任意一点与原点的连线斜率时，流体才能处于超流相。

于是，我们注意到对于前一章所讨论的自由玻色系统，它的超流临界速度为 $v_c = \frac{|\mathbf{q}|}{2m}$ 。这意味着无论自由玻色系统的整体速度 v 多小，都一定存在一个热激发 \mathbf{q} ，使得这一整体速度超过由这一热激发给出的超流临界速度，换句话说在自由玻色系统中，只有这一系统的整体运动速度非零，就一定存在热激发能够破坏系统的超流状态。因此，即便自由玻色系统的低能物理存在 BEC 现象，但这并不意味着它能够存在稳定的超流相。

但如果我们在全同玻色系统中引入了相互作用，此时零动量点附近的能谱行为将变为声子模式 $\varepsilon_{\mathbf{q}} = v\hbar|\mathbf{q}|$ ，而大动量位置的旋子谱有能隙，能隙点以后更大的动量值的能谱会随着动量的增加以高于线性的方式增长。因此，在相互作用玻色体系中，确实存在一个非零的超流临界速度，从而一旦在玻色系统中引入了相互作用，超流相就得以稳定存在。

3.5.2 Cooper 问题与 BCS 近似的物理考虑

前面我们提到，有相互作用的费米系统的低能物理是电子两两绑定成库伯对，并在库伯对总动量为零的态上发生凝聚。本节希望简单地解释这一图像的物理起源。

历史上，起初人们仍然试图从费米液体的思路来研究超导电性，始终找不到一个合理的解释。在费米液体的框架下，从自由费米气体的费米海基态上，无论是在费米面以上 $k > k_F$ 的区域激发一个粒子，还是在费米面以下 $k < k_F$ 的区域激发一个空穴，激发能总是一个大于零的数值。我们可以预期，如果在费米系统中存在一种激发，这种激发的激发能是负值，此时就意味着费米面的结构本身是失稳的，电子系统会组成比填充单电子能级能量更低的状态。现在的问题是，我们能否在费米系统中找到一种典型的负能量激发？

现在，我们考虑同时在费米海以上激发两个电子，并且同时假定两个电子之间存在某种相互作用 V ，在坐标表象下，这种相互作用为 $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 。进一步，我们假设费米海中的电子对激发出的两个电子没有相互作用，仅仅提供了一个数值近似为费米能的化学势 μ 。我们可以采用质心坐标、相对坐标表象，则描述这两个电子的二体薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

其中本征能量 E 即为激发出两个电子的能量。我们将本征波函数中质心部分分离出去，即令 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$ ，于是 \mathbf{q} 代表两个电子的质心动量。代入二体薛定谔方程，则 $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \rightarrow i\mathbf{q}$ ，于是我们就得到了关于 $\psi(\mathbf{r})$ 相对运动部分的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{4m} \right) \psi(\mathbf{r})$$

接下来，引入傅里叶变换，使得

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

于是 $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rightarrow i\mathbf{k}$ ，相互作用项我们需要进行卷积处理

$$V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}$$

于是薛定谔方程傅里叶变换到动量空间的结果为

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{m} \psi_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'} = \left(E - \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{4m} \right) \psi_{\mathbf{k}}$$

自由费米子系统的能谱为

$$\xi_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \mu$$

这里 μ 来自于费米海的背景。于是上式可以得到

$$\psi_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\xi_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'} \stackrel{!}{=} 0$$

为了简单起见, 我们将模型势场设置为一个接触势。假设只有当两个电子都激发到费米面以上 $\hbar\omega_D$ 高度的壳层以内时, 电子之间才存在相互作用, 并且这一相互作用不依赖于两个电子的动量 (这一常数特性对应于 s 波超导), 即

$$V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = \begin{cases} g & 0 \leq \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{Otherwise.} \end{cases}$$

从而得到

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(2\xi_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E)\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}$$

现在, 两边再对 \mathbf{k} 指标进行求和, 于是若记 $\sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} = C$, 并且一旦 $C \neq 0$, 我们就有

$$-1 = \frac{g}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\xi_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E}$$

在热力学极限下, 我们被允许求和化积分, 从而有

$$\begin{aligned} -1 &\stackrel{!}{=} \frac{g}{\sqrt{V}} \int_0^{\omega_D} \frac{D(\xi)}{2\xi + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E} d\xi \approx \frac{gD(0)}{\sqrt{V}} \int_0^{\omega_D} \frac{d\xi}{2\xi - \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E} \\ &= \frac{gD(0)}{2\sqrt{V}} \ln \frac{2\omega_D + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E}{\xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E} \end{aligned}$$

上式意味着

$$\frac{2\omega_D + \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E}{\xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E} \stackrel{!}{=} e^{-2\sqrt{V}/gD(0)}$$

也就是说

$$2\omega_D + (\xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - E) \left(1 - e^{-2\sqrt{V}/gD(0)}\right) \stackrel{!}{=} 0$$

从而本征能量为

$$E = \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu + \frac{2\omega_D}{1 - e^{-2\sqrt{V}/gD(0)}}$$

而如果相互作用是排斥性的, 即若 $g > 0$, 此时在弱耦合极限下, 就有

$$E \approx \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu + \frac{2\omega_D}{1} = \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu + 2\omega_D$$

这是一个正能量的激发。但如果相互作用是吸引性的, 即若 $g < 0$, 并且我们考虑弱耦合极限 $gD(0) \ll 1$, 那么

$$E \approx \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - \frac{2\omega_D}{e^{2\sqrt{V}/|g|D(0)}} = \xi_{\mathbf{q}}/2 + 2\mu - 2\omega_D e^{-2\sqrt{V}/|g|D(0)} \quad (3.31)$$

如果是无相互作用系统, 则这两个电子的激发应该给出 2μ 的能量。但一旦电子之间存在某种等效吸引作用, 那么一旦 $\xi_{\mathbf{q}} - 2\omega_D e^{-2\sqrt{V}/|g|D(0)} < 0$, 这一激发的能量就会低于无相互作用的费米海填

充。其中，如果激发的两个电子的质心动量 $\mathbf{q} = 0$ ，那么这一激发一定会低于费米海填充，因此一定会造成费米面的失稳，导致费米海的基态预期失效。

接下来我们考察两个电子的自旋有没有特殊的要求。在前面的求解中，我们要求 $\sum_{\mathbf{k}} \psi(\mathbf{k})$ 一定要归零。这等价于要求

$$\sum_{\mathbf{k}} (\psi_{\mathbf{k}} + \psi_{-\mathbf{k}}) \neq 0$$

这意味着轨道部分波函数不允许是反对称的。因此，只有当两个电子的总自旋处于自旋单态，这一低于费米海填充的状态才有可能实现。一个总结是，当存在电子之间的相互作用时，一旦费米面以上激发的两个电子具有相反的动量，具有相反的自旋（即自旋单态），这一激发就会比电子一个一个进行费米面的填充具有更低的能量，从而造成费米面的失稳。更稳定的一种填充，将会是若干的电子配对形式激发 $\hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger$ 的直积组合，也就是动量与自旋均相反的电子所绑定成的库伯对的激发。我们在前面的平均场处理中已经看到，BCS 基态(3.29)是一系列总动量为零，总自旋为零的一对电子同时产生与空占态的相干叠加，所直积而成的复杂状态。由于总动量为零，因此我们在描写费米系统的相互作用时，可以只考虑总动量为零的状态。

通过前面的平均场我们可以证实，一旦费米子之间由于某种机制能够形成有效吸引，那么在这一有效吸引相互作用下，BCS 基态将会取代费米海成为更低能的状态。但关键的问题是，全同费米子之间如何才能产生有效吸引相互作用？如果是纯粹电子气体系统，电子的电荷之间存在典型的库伦排斥作用，不太能想象如何存在有效吸引相互作用¹。幸好，一方面我们的电子处在晶格系统中，晶格中的原子实总是正电性的，这为提供电子之间的等效吸引相互作用提供了可能。在常规超导体中，一般认为晶格的参与允许电子之间存在某种等效的相互作用，即由电声耦合相互作用所诱导的吸引势。

例如，我们可以考虑 Frohlich 哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}_{fro}$ ，它包括电子与声子的自由部分 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 以及电声耦合部分 $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ ，有

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} \quad \hat{\mathcal{H}}_{int} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} M_{\mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger) \hat{f}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}$$

我们使用如下算符诱导一个正则变换

$$\hat{S} = - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} M_{\mathbf{q}} \left(\frac{\hat{b}_{\mathbf{q}}}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \omega_{-\mathbf{q}}} + \frac{\hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}}} \right) \hat{f}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}$$

并对正则变换后哈密顿量中所有玻色子部分做平均，可以得到一个由声子诱导的等效电子-电子相互作用

$$\hat{H}_{int}^{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\sigma,\sigma'} \frac{2\omega_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \hat{f}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger \hat{f}_{\mathbf{k}',\sigma'} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}$$

立刻发现，一旦 $(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 < \omega_{\mathbf{q}}^2$ ，它就描述了吸引相互作用。我们总是可以假设大动量声子并不容易形成（大动量声子描述晶格局域强烈的畸变，在常规条件下可以暂时忽略），于是小动量声子并不会使得入射动量为 \mathbf{k} 的电子出现大动量转移。另一方面，注意到相互作用的分子项

$$(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (2\mathbf{k}\mathbf{q} + \mathbf{q}^2) \quad (3.32)$$

¹但并不是电子电子之间总不可能出现等效吸引相互作用，因此还有电子自旋磁矩这一自由度的存在

由于几乎不存在大动量的转移，因此在动量 $|\mathbf{k}|$ 越小的电子，也就是越接近费米面的电子，感受到的等效吸引越强。作为一个模型势，我们可以假设 $M_{\mathbf{q}}$ 的小动量声子依赖可以忽略，同时小动量声子模式可以近似采用德拜频率 ω_D ，因此可以给出一个模型相互作用

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \begin{cases} -\frac{g}{V} & |\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \omega_D \\ 0 & \text{Otherwise} \end{cases}$$

最后，根据(3.31)，入射的两个电子在动量相反时能给出最有利的负能激发。同时根据前面的讨论，只有入射的两个电子处于自旋单态时，Pauli 不相容原理才允许体系出现负能激发。因此在最一般的相互作用中，我们可以只保留质心动量为零，以及自旋相反的电子对入射的形式，得到

$$\hat{\mathcal{H}}_{BCS}^{eff} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \hat{f}_{-\mathbf{k},\downarrow} \hat{f}_{\mathbf{k},\uparrow}$$

此即为我们在上一节采用的 BCS 近似后的哈密顿量。

第四章 相变理论与晶格统计模型

4.1 相变与对称性

一般认为,若描述系统的某些特征量,在调整系统的参数时出现了奇异行为,同时在参数奇异点两侧系统表现出截然不同的物理特性,可以被视为系统正在经历相变过程。在自然界中,常见的相变是物质的固液气三相转变,当调整物质的温度时,物质的化学势保持不变,但是化学势的一阶微分所给出的物理量(比熵 $s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}$ 、比容 $v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$)会出现突变,同时三相显然代表物质的三种截然不同的凝聚状态。

除了物质的三相转变,类似的相变出现在磁性系统中。对于磁体来说,一般在高温下会使得对外界不表现宏观的磁化,而在低温下对外表现宏观的磁化,呈现铁磁性,这也属于相变的一种。除此以外,全同粒子系统在极低温下会表现出超流性,从正常流体向超流体的转变也属于相变的一种。

以上讨论的相变都和系统的温度 T 高度依赖,它代表由热效应所驱动的相变。事实上,相变也可以出现在零温情形。典型的模型是所谓的横场 Ising 模型,在零温下如果调节横向磁场 B 的大小,会使得磁性系统出现铁磁-极化两相的转变。除此以外,如果系统的某个相可以按照某种拓扑数进行分类,那么当系统由于调节参数使得拓扑数出现改变,也可以认为系统出现了所谓的拓扑相变。

在朗道相变范式的框架内,物质的不同相可以被视为出现了不同程度的对称性破缺。当系统出现相变,特别是连续相变时(即二级相变,对称性破缺的观念有时候对一级相变并不好用),往往出现了自发对称性破缺,即系统自发地从由哈密顿量所描述的对称性,破缺到更低的对称性。典型的由对称性来区分不同相的例子是固相和气液凝聚相之间的差异。由于气液相都具有严格的平移不变性,即气液体中粒子对空间的占据情况,无论多么小的空间平移作用之,都不改变占据情况。因此如果定义所谓的局域粒子数密度算符 $\rho(\mathbf{r})$,那么局域粒子数密度可以认为是一个常数,因为 $\forall \mathbf{l} \in \mathbb{R}^d$ (无论 $|\mathbf{l}|$ 多小),都有 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{l})$ 。但对于固体系统来说,严格的平移不变性被破缺,描述系统对称性的对称群从连续平移群降低为离散平移群。这很容易看出来,因为一旦空间平移的尺度小于晶格间隙,那么这一平移操作一定会改变原有的占据情况,从而仅有 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{l}_1\mathbb{Z} + \mathbf{l}_2\mathbb{Z} + \mathbf{l}_3\mathbb{Z})$ 。

另一个典型的对称性自发破缺是磁性物质的铁磁-顺磁转变。磁性物质可以视为一系列 \mathbb{C}^2 磁矩旋量生长在 \mathbb{R}^d 底流形上,当磁性物质处于顺磁相时,由于磁矩矢量严格杂乱无章,因此如果磁性物质符合热力学极限,那么对各个磁矩进行 $SU(2)$ 操作以后的磁矩排布,一定和原始磁矩排布仅仅相差一个有限大小的平移(热力学极限下,有限大小平移和不进行平移无异),从而具有 $SU(2)$ 对称性。但对于铁磁相的状态,一旦对所有磁矩进行 $SU(2)$ 转动,转动前后一定不是同一种磁矩

状态，从而破缺了 $SU(2)$ 对称性。这一破缺是自发进行的，原始哈密顿量的形式仍然维持了这一对称性（一般用 Heisenberg 模型来描述）。

有意思的一点是，可以发现低对称性的相往往意味着粒子之间更加长程的关联。例如铁磁相，从直观的图像上看，意味着所有磁矩都保持同一个指向，并且指向的改变必须同步进行。这天然意味着不同的磁矩之间必须存在某种相互作用，使得彼此之间能够绑定地进行变化。可以预期，如果磁矩之间是纯粹的无相互作用系统，那么高度关联的铁磁相将不会出现，这一点在第二章的例子中可以看出。因此，**存在相互作用，是出现低对称性相，即发生自发对称性破缺的必要条件。**

最后，尽管本讲义讨论的相变大多数都可以用 Landau 相变理论的语言，即对称性破缺的视角来阐述，但并非所有的相变在这一框架都得到了良好的解释。典型的例子是 KT 相变这种具有拓扑属性的相变，类似的还有一系列量子霍尔效应所对应的相变，这些都不能用传统的对称性来描述不同的物相，而必须要诉诸于其他的数学描述，例如拓扑数。

4.2 Landau 理论与单分量经典场论

4.2.1 均匀序参量

热力学系统的基本性质可以通过自由能所决定。Landau 认为，在临界点附近自由能密度 $f = F/L^d$ (这里 d 是热力学系统的维度) 只与温度 T 和序参量 Ψ 有关，同时序参量 Ψ 本身也是温度 T 的函数 $\Psi = \Psi(T)$ 。在临界点附近，认为序参量 $\Psi(T_c) = 0$ ，因而在 $T = T_c$ 附近，可以将自由能密度写作序参量的级数。假定系统具有 Z_2 对称性，即满足 $f[\Psi] = f[-\Psi]$ ，从而可以将自由能密度写为如下的 Ψ^4 理论近似形式

$$f_L[\Psi] = f_0 + \frac{r}{2}\Psi^2 + \frac{u}{4}\Psi^4$$

这里 Ψ 是单分量的实数，即 $\Psi(T) \in \mathbb{R}$ 。 f_0 是常数项， r 一般认为是与约化温度 $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ 正相关的量，我们记为 $r = a(T - T_c)$, $a > 0$ ，而四次项的系数 u 假定与温度 T 无关，考虑到系统的稳定性，它应当是一个正实数。对于处在热力学平衡的系统，序参量 Ψ 取值应当使得自由能密度泛函取到极值，即

$$\frac{\delta f_L}{\delta \Psi(T)} = r\Psi + u\Psi^3 \stackrel{!}{=} 0$$

当 $T > T_c$ 时，二次项系数 $r > 0$ ，从而序参量只有 $\Psi = 0$ 的非零解。而在 $T < T_c$ 时，序参量存在非平庸解 $\Psi_0 = \pm \sqrt{-\frac{r}{u}}$ ，并且在非平庸序参量取值 Ψ_0 下，自由能密度 $f[\Psi_0] = -\frac{r^2}{4u} < 0$ ，是比平庸解更稳定的位形。特定的 Ψ_0 显然不再是 Z_2 不变的，从而在 $T < T_c$ 下出现自发对称性破缺，这和我们相变现象的唯象解释相符。

在临界温度以下，平衡态自由能为

$$f[\Psi_0(T)] = -\frac{r^2(T)}{4u} = -\frac{a^2(T - T_c)^2}{4u}$$

从而得到低温端临界点附近的热容为

$$C_V = -T \frac{\partial^2 f_L}{\partial T^2} = \frac{T_c a^2}{2u}$$

而在临界温度以上，按照 Landau 理论的精神，自由能恒定为零¹。因此跨越临界点时，比热存在 $\frac{T_c a^2}{2u}$ 大小的跃变。

一般情况， Z_2 对称的热力学系统有时会和一个外场耦合，从而破缺掉 Z_2 对称性。引入外场后，序参量的一次项得到保留，外场强度 h 作为其系数，使得自由能密度泛函改写为

$$f_L[\Psi] = \frac{r}{2}\Psi^2 + \frac{u}{4}\Psi^4 - h\Psi$$

此时，平衡态使得自由能密度泛函取极小值，这给出序参量 Ψ 的约束为

$$\Psi(r + u\Psi^2) = h$$

作为一个近似考虑，当 $T \neq T_c$ 时， $r \neq 0$ ，由于序参量是小量，我们可以忽略掉 Ψ^3 ，从而得到 $\Psi = \frac{h}{r}$ 。因此，序参量随外场强度的变化 χ ，将有 $\chi = \frac{d\Psi}{dh} = \frac{1}{a(T - T_c)}$ 。而在临界温度 $T = T_c$ 上时，我们给出 $\Psi = \left(\frac{h}{u}\right)^{1/3}$ 。

综合以上讨论，我们给出了以下几个物理量在临界点附近的幂律行为

$$\begin{aligned} \Psi &= \begin{cases} \pm\sqrt{-\frac{r}{u}} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases} \approx (T - T_c)^{1/2} \\ C_v &= \begin{cases} \frac{T_c a^2}{2u} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases} \approx (T - T_c)^0 \\ \chi &= \frac{1}{a(T - T_c)} \approx (T - T_c)^{-1} \\ \Psi &= \left(\frac{h}{u}\right)^{1/3} \end{aligned}$$

我们称这种幂律行为是连续相变的临界行为，临界行为的幂律给出一系列临界指数 $\alpha = 0, \beta = 1/2, \gamma = 1, \delta = 3$ ，这四个临界指数分别对应比热 C_V 、序参量 Ψ 和序参量响应函数 χ 随温度 T 的变化行为，以及序参量 Ψ 随外场 h 的变化行为。具体而言，被定义为

$$C_V \propto |T - T_c|^\alpha \quad \Psi \propto |T - T_c|^\beta \quad \chi = \frac{d\Psi}{dh} \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad \Psi \propto |h|^{1/\delta}$$

除了这四个临界指数以外，还有两个典型的临界指数 ν, η ，我们将在后文介绍。

4.2.2 非均匀序参量情形的 Ginzburg-Landau 理论

实际系统中，体系的序参量不一定是在空间上均匀分布的。在空间上有非平庸分布的序参量时，空间分布会造成额外的能量消耗。 Z_2 对称系统准到二阶的自由能密度泛函的最一般形式为

$$f_{GL}[\Psi] = f_0 + \frac{r}{2}\Psi^2 + \frac{u}{4}\Psi^4 + a_1\partial_x\Psi + a_2\partial_y\Psi + a_3\partial_x^2\Psi + a_4\partial_y^2\Psi + a_5\partial_x\partial_y\Psi$$

¹这里强调 Landau 理论的精神，暗示自由能为零显然是扯淡的。

为了具体期间，我们假定考虑的系统是具有中心反演对称和 C_4^z 对称的系统（一般对于正方晶格系统总是成立），此时自由能密度泛函可以写为

$$f_{GL}[\Psi] = -\frac{s}{2}(\nabla\Psi)^2 + \frac{r}{2}\Psi^2 + \frac{u}{4}\Psi^4 \quad (4.1)$$

仍然假定 $r = a(T - T_c)$ ，而 s, u 此时都是与温度无关的正实常数，符号的设定都是为了系统的稳定性起见。从泛函的形式中，立刻可以给出一个长度量纲的物理量

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{s}{|r|}} \propto |T - T_c|^{1/2}$$

这一物理量称之为**关联长度**，它代表了相变点附近系统的特征空间尺度。从关联函数中，给出了第五个临界指数 ν ，它被定义为 $\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$ ，从而单分量 Ginzburg—Landau 理论下有 $\nu = 1/2$ 。

平衡态时序参量应当使得系统的自由能 $F_{GL}[\Psi(\mathbf{x})] \equiv \int d^d\mathbf{x} f_{GL}[\Psi(\mathbf{x})]$ 取到极值，从而序参量场位形 $\Psi(\mathbf{x})$ 应当服从 Euler-Lagrange 方程 $\frac{\partial f_{GL}}{\partial \Psi} - \nabla \frac{\partial f_{GL}}{\partial \nabla \Psi} \stackrel{!}{=} 0$ ，这意味着

$$-s\nabla^2\Psi + r\Psi + u\Psi^3 - h \stackrel{!}{=} 0$$

在这里为了解析上方便起见，暂时略去 Ψ^3 项，引入傅里叶变换

$$\Psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad h(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

则上式的微分方程将满足

$$(s\mathbf{k}^2 + r)\Psi_{\mathbf{k}} = h_{\mathbf{k}}$$

从而有动量空间中的序参量行为

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \frac{h_{\mathbf{k}}}{s\mathbf{k}^2 + r}$$

我们可以定义在动量空间中的序参量响应函数 $\chi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{s\mathbf{k}^2 + r} = \frac{1}{s(\mathbf{k}^2 + \xi^{-2})}$ 。从而在相变点时，有

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \frac{h_{\mathbf{k}}}{s\mathbf{k}^2} \propto |\mathbf{k}|^{-2}$$

一般而言，在相变点可以定义所谓的**反常维度** $\chi_{\mathbf{k}} \propto \frac{1}{k^{2-\eta}}$ ，在这一定义下，我们可以说明 Ginzburg—Landau 理论的反常维度为 $\eta = 0$ 。

4.2.3 涨落效应与临界维度

值得强调的是，上述 Landau 理论都是忽略了涨落效应的平均场理论，它们给出的临界行为都和实际实验存在较大的偏差。我们需要试图在上述理论的基础上考察涨落修正。为简单起见，我们考虑针对均匀序参量的涨落，定义为 $\Psi(\mathbf{x}) = \Psi_0 + \delta\Psi(\mathbf{x})$ ，代入(4.1)，可以得到

$$f_{GL} = \frac{s}{2}(\nabla\delta\Psi)^2 + \frac{r}{2}(\Psi_0 + \delta\Psi)^2 + \frac{u}{4}(\Psi_0 + \delta\Psi)^4$$

准到 **Gauss 涨落**，即保留到涨落的二阶项，得到

$$f_{GL} \approx \frac{r}{2}\Psi_0^2 + \frac{u}{4}\Psi_0^4 + (r\Psi_0 + u\Psi_0^3)\delta\Psi + \frac{s}{2}(\nabla\delta\Psi)^2 + \left(\frac{r}{2} + \frac{3u\Psi_0^2}{2}\right)(\delta\Psi)^2$$

我们需要得到整个体系的自由能。由于存在涨落 $\delta\Psi(\mathbf{x})$ ，因此仅仅对空间做积分无法得到有用的结果。但我们可以假定不同涨落 $\delta\Psi$ 所给出的自由能 f_{GL} 也服从 Boltzmann 分布，从而可以给出系统的配分函数

$$Z = \int \mathcal{D}[\delta\Psi(\mathbf{x})] e^{-F_{GL}} \quad F_{GL} = \int d^d x f_{GL}[\Psi(\mathbf{x})]$$

代入 f_{GL} ，可以得到

$$Z = e^{-(r\Psi_0^2/2 + u\Psi_0^4/4)L^d} \int \mathcal{D}[\delta\Psi(\mathbf{x})] \exp\left(-\int d^d x \left[\frac{s}{2}(\nabla\delta\Psi(\mathbf{x}))^2 + \frac{1}{2}(r + 3u\Psi_0^2)(\delta\Psi)^2\right]\right)$$

引入 $\delta\Psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ ，从而有

$$\begin{aligned} \int d^d x \left[\frac{s}{2}(\nabla\delta\Psi(\mathbf{x}))^2 + \frac{1}{2}(r + 3u\Psi_0^2)(\delta\Psi)^2\right] &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[(s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) \int d^d x e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} \delta\Psi(\mathbf{k}) \delta\Psi(\mathbf{k}')\right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) \delta\Psi(\mathbf{k}) \Psi(-\mathbf{k}) \end{aligned}$$

于是更换积分主元，得到

$$Z = Z_0 \int \prod_{\mathbf{k}} d\delta\Psi(\mathbf{k}) \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) \delta\Psi(\mathbf{k}) \Psi(-\mathbf{k})\right)$$

由于我们讨论的是单分量场论，因此应当有 $\delta\Psi(\mathbf{x}) \in \mathbb{R}$ ，从而 $\delta\Psi(-\mathbf{k}) = \delta\Psi(\mathbf{k})^*$ ，从而给出

$$Z = Z_0 \prod_{\mathbf{k}} \int d\delta\Psi(\mathbf{k}) \exp\left(\frac{1}{2} (s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) \delta\Psi(\mathbf{k}) \delta\Psi(-\mathbf{k})\right)$$

由于积分核关于 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ 是对称的，因此有

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \prod_{half-\mathbf{k}} \int d\delta\Psi(\mathbf{k}) d\delta\Psi^*(\mathbf{k}) \exp\left((s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) |\delta\Psi(\mathbf{k})|^2\right) \\ &= Z_0 \prod_{half-\mathbf{k}} 2 \int d\text{Re } \delta\Psi(\mathbf{k}) d\text{Im } \delta\Psi(\mathbf{k}) \exp\left((s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2) (\text{Re}^2 \delta\Psi(\mathbf{k}) + \text{Im}^2 \delta\Psi(\mathbf{k}))\right) \\ &= Z_0 \prod_{half-\mathbf{k}} \frac{2\pi}{s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2} = Z_0 \left(\prod_{\mathbf{k}} \frac{2\pi}{s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

于是最终给出系统的自由能为

$$F = -\ln Z = (r\Psi_0 + u\Psi_0^3)L^d + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2}{2\pi} \quad (4.2)$$

最后的 $\sum_{\mathbf{k}}$ 求和项即为由涨落项所导致的自由能修正。

在平衡态下, 序参量 Ψ_0 应当使得自由能取到极小值, 注意到

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi_0} = (r + 3u\Psi_0^2)L^d + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{6u\Psi_0}{s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2} \stackrel{!}{=} 0$$

热力学极限下, 我们尝试对自由能修正项 $\sum_{\mathbf{k}}$ 求和化积分。在接近临界点时, 可以近似认为 $r, \Psi_0 \rightarrow 0$, 从而

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{s\mathbf{k}^2 + r + 3u\Psi_0^2} \approx \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} \frac{1}{\mathbf{k}^2} = \frac{S_d}{(2\pi)^d} \int_0^\Lambda k^{d-3} dk = \frac{S_d}{(2\pi)^d} k^{d-2} \Big|_0^\Lambda$$

这里 S_d 是 d 维球面的表面积, 当积分核是 d 维各向同性时, 它来自于对积分测度 $d^d \mathbf{k}$ 角向部分的积分。 Λ 是一个截断因子, 它将这一求和的紫外发散部分截断。我们注意到, 一旦 $d \leq 2$, 这一求和仍然是发散的, 发散出现在 $k = 0$ 的红外区段。这意味着对于低维系统, 即便是 Gauss 涨落也会导致长程有序被破坏, 而只允许 $\Psi_0 = 0$ 严格成立。

低维系统总不倾向于形成稳定的长程序, 我们习惯将不允许长程序存在的临界维度称之为下临界维度 d_L 。Mermin-Wagner 定理指出, 具有连续对称序参量的, 由短程相互作用所描述的二维及以下维度系统, 有限温度都不会出现严格长程序, 这意味着 $O(N)$ 不变场论所描述的统计模型 (例如 XY 模型, Heisenberg 模型) 的下临界维度为 $d_L = 2$ 。对于 Ising 模型, 它的序参量是 Z_2 对称类型, 不受 Mermin-Wagner 定理支配, 严格解表明其下临界维度为 $d_L = 1$ 。值得注意的是 Ising 模型的经典场论描述即为本节所讨论的单分量 Ψ^4 场论, 但统计场论对下临界维度 d_L 的预言并不正确。

接下来考察在无序相的自由能形式。高于临界温度 T_c 时, 平均场序参量直接归零, 因此自由能(4.2)的形式变为 (简单起见, 这里假设 $s = 1$, 并略去若干个 $\ln(2\pi)$ 的能量平移)

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln(\mathbf{k}^2 + r) = \frac{V}{2(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} \ln(\mathbf{k}^2 + r) = \frac{VS_d}{2(2\pi)^d} \int_0^\Lambda k^{d-1} \ln(k^2 + r) dk \\ &= \frac{VS_d}{2(2\pi)^d} \left[\Lambda^d \ln(\Lambda^2 + r) - 2 \int_0^\Lambda \frac{k^{d+1} dk}{k^2 + r} \right] \end{aligned}$$

我们认为 $\Lambda \gg r$, 并且第二项的分母中也近似认为 $k^2 \gg r$ 是主要的, 即 $\int_0^\Lambda \frac{k^{d+1} dk}{k^2 + r} \approx \int_0^\Lambda \frac{(k + \sqrt{r})^{d+1} dk}{k^2 + r} = \int_{\sqrt{r}}^\Lambda k^{d-1} dk = \frac{1}{d} (\Lambda^d - r^{d/2})$, 于是

$$F \approx \frac{VS_d}{(2\pi)^d} \left[\Lambda^d \ln \Lambda - \frac{1}{d} (\Lambda^d - r^{d/2}) \right]$$

略去与 r 无关的因子, 可以得到

$$F \propto r^{d/2} \propto |T - T_c|^{d/2}$$

这一自由能的幂律依赖纯粹由 Gauss 涨落所决定。在未考虑涨落时, 我们曾给出在临界点附近自由能的行为是 $F_L \propto |T - T_c|^2$ 。当靠近临界点时 $T - T_c \ll 1$, 这意味着一旦 $d/2 \leq 2$, 也就是 $d \leq 4$, 那么 Gauss 涨落效应的幂律行为就会替代平均场, 成为主导幂律行为。因此, $d_u = 4$ 是所谓的**上临界维度**, 在这一维度以上, 平均场理论可以给出良好的预言, 但在这一维度以下, 序参量涨落将成为主导相变的不可忽略的因素。

注意，我们在本小节只考虑了最低阶的 Gauss 涨落，这也是能解析计算的最准确情形。但考虑 Gauss 涨落后的临界指数预言和精确解仍然有较大的差距，因此比 Gauss 涨落更高阶的涨落效应也对相变行为起到关键的作用。

4.3 涨落耗散定理

4.3.1 序参量的涨落关联函数与响应函数

当对热力学系统引入一个外部扰动时，这一扰动有可能引起系统序参量出现响应。一般而言，外部扰动总是唯象地表达成一个外场形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \int h(\mathbf{r})m(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

这里 $m(\mathbf{r})$ 即为各个空间点 \mathbf{r} 的局域序参量，它会和在同一空间点上的一个外场 $h(\mathbf{r})$ 出现耦合，从而影响系统的哈密顿量。在正则系综下，系统的配分函数成为外场的泛函

$$Z[h(\mathbf{r})] = \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}[m(\mathbf{r})]}\right\} = \text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}_0} \exp\left(\beta \int h(\mathbf{r})m(\mathbf{r})d\mathbf{r}\right)\right\}$$

从这一形式中立刻可以看出，对配分函数做关于外场 $h(\mathbf{r})$ 的泛函微分，可以得到不同空间点处序参量的系综平均

$$\langle m(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\text{Tr}\left\{m(\mathbf{r})e^{-\beta\hat{H}}\right\}}{\text{Tr}\left\{e^{-\beta\hat{H}}\right\}} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\delta Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r})} \quad (4.3)$$

类似地，如果是做两次微分，我们可以得到

$$\frac{\delta^2 Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r})\delta h(\mathbf{r}')} = \text{Tr}\left\{\beta^2 m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')e^{-\beta\hat{H}}\right\}$$

从而得到

$$\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r})\delta h(\mathbf{r}')}$$

左侧的物理量 $\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle$ 表达了 \mathbf{r}, \mathbf{r}' 这两个空间点上序参量的关联效应。如果两个物理量 $m(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}')$ 是毫无关联的，那么经过统计平均以后的整体期望就应当归零变为各自期望的乘积，即认为这两个物理量统计独立。为了更一般地描述两个物理量之间的关联，我们可以在引入局域序参量 $m(\mathbf{r})$ 的涨落空间关联函数

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle (m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle)(m(\mathbf{r}') - \langle m(\mathbf{r}') \rangle) \rangle = \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle - \langle m(\mathbf{r}) \rangle \langle m(\mathbf{r}') \rangle$$

如果两个空间点上的序参量毫无关联，那么这一关联函数就会归零。

接下来，我们定义序参量的响应函数为 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta \langle m(\mathbf{r}') \rangle}{\delta h(\mathbf{r})}$ ¹，它代表当空间某点 \mathbf{r} 处的外场出现变化时，在另一空间点 \mathbf{r}' 处的序参量做出的响应行为。立刻可以注意到，响应函数天然对应

¹ 其中的对角元即为在上一节中所定义的 χ 。在这里我们一般性地认为某一点的外场也可以使得其他空间点的序参量出现响应

于关联函数

$$\begin{aligned}\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta h(\mathbf{r})} \left(\frac{1}{Z[h(\mathbf{r})]} \frac{\delta Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r}')} \right) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r}) \delta h(\mathbf{r}')} - \frac{\delta Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r}')} \frac{1}{Z^2} \frac{\delta Z[h(\mathbf{r})]}{\delta h(\mathbf{r})} \right) \\ &= \beta(\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle - \langle m(\mathbf{r}) \rangle \langle m(\mathbf{r}') \rangle) = \beta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\end{aligned}$$

对于平移不变系统，我们记 $G(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = G(\mathbf{r}, 0) \equiv G(\mathbf{r})$, $\chi(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \chi(\mathbf{r}, 0) \equiv \chi(\mathbf{r})$ ，从而立刻得到涨落空间关联和序参量响应函数是正比关系，即

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} \chi(\mathbf{r})$$

两边做傅里叶变换，亦可以得到

$$\chi(\mathbf{k}) = \beta G(\mathbf{k})$$

其中，在零动量点，我们有

$$\begin{aligned}\chi \equiv \chi(\mathbf{k} = 0) &= \beta G(\mathbf{0}) = \frac{\beta}{N} \iint G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{\beta}{N} \left(\left\langle \int m(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\rangle - \left\langle \int m(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right\rangle \left\langle \int m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\rangle \right) \\ &= \frac{\beta}{N} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)\end{aligned}$$

这里 $M = \int m(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ 是系统局域序参量的空间总和，往往对应于某种全局序参量。于是，响应函数的长波极限，正比于系统全局序参量的涨落。例如，如果我们考察的是磁性系统，局域序参量是每个空间点的磁矩 $m(\mathbf{r})$ ，那么响应函数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 对应的即为磁化率张量，而动量空间中的长波模式 χ 即为所谓的静磁化率，它直接对应于系统磁化强度的系综涨落。因此，系统中某一物理量的空间涨落，总是对应着序参量受外场的响应行为。在线性响应理论中，响应行为又总是与系统中的非平衡耗散存在关联。

4.3.2 时间关联函数与推迟格林函数

关联函数除了可以在空间上进行关联，也可以在时间上进行。我们定义有关力学量 \hat{A}, \hat{B} 的时间关联函数 $G_{AB}(t_1, t_2)$ 。可以证明¹，如果系统已经处于稳态，即系统的密度算符 $\hat{\rho}$ 与系统的哈密顿量 \hat{H} 对易，那么时间关联函数就仅仅与两个时刻的差值有关，具有时间平移对称性，即 $G(t_0 + t, t_0) = G(t, 0) \equiv G(t)$ 。

4.4 Ising 模型

4.4.1 Ising 模型的哈密顿量

对于绝缘铁磁体磁性的研究促使了 Ising 模型这一理论模型的提出。模型描述一个 D 维晶格上 N 个经典自旋，每一个自旋都可以用自旋变量 $\sigma = \pm 1$ 描述其自旋向上和自旋向下的两种状

¹证明细节见[此超链接对应知乎文章](#)

态，从而整个系统的微观状态可以用每个格点上的自旋变量取值所构成的数组 $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ 来描述，易知对于具有 N 个格点的系统，微观状态数为 2^N 种。每一个微观状态 $\{\sigma_i\}$ 的哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N B_i \sigma_i$$

第二项是单体项，描述自旋与外场之间的耦合，外场在各个格点上的取值为 B_i 。第一项为二体项，描述格点自旋之间的耦合相互作用，这里只考虑最近邻相互作用。我们记格点 i 的全部最近邻格点构成的集合为 Ω_i ，从而相互作用可以被改写为

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \Omega_i} \sigma_i \sigma_j \quad (4.4)$$

在零温下，系统总是处于能量基态，即 $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_N = \pm 1$ 的完全同向自旋排布，它是二重简并的状态，呈现完全的有序。在有限温下，会以一定几率出现激发态。例如我们考察一维开边界的 Ising 自旋链，它存在 kink 型元激发，即

$$\sigma_1 = \dots = \sigma_{i-1} = -\sigma_i = \dots = -\sigma_N = \pm 1$$

即整个自旋链上存在一个 kink，从而给出了一个 $2J$ 大小的激发能。由于 kink 出现的位置 $i-1, i$ 有 $N-1$ 种选择，因此一个 kink 给出的激发态存在 $N-1$ 重简并。注意到，在有限温下激发态的简并度远远高于基态，因此只要满足 $Ne^{-2\beta J} \gg 1$ ，那么系统处于激发态的几率就要远远大于基态，因此在热力学极限下，一维 Ising 自旋链在任意小的热激发下，单格点翻转给出的 kink 都会破坏基态的有序。但这一点对二维来说并不成立，这是因为二维体系下一个自旋的翻转也存在一个有限量级的 $8J$ 的激发能，尽管单格点自旋翻转的简并度也很高，但这一翻转本身并没有破坏基态的长程有序。如果我们希望基态的长程有序被破坏，那我们至少需要形成一个贯穿整个系统的畴壁，在畴壁两侧自旋相反，畴壁内部自旋指向一致。这种状态的激发需要一个高达 $2\sqrt{N}J$ 量级的激发，而简并度也仅仅只有 \sqrt{N} 的量级，因此此时很小的有限温并不能将长程序破坏。可见长程有序的形成高度依赖于系统的维度。

Ising 模型有一个平庸的量子版本，即将所有的自旋变量对应到自旋算符 z 分量，即

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z - \sum_{i=1}^N B_i \hat{S}_i^z$$

由于 $[\hat{H}, \hat{S}_i^z] = 0$ ，因此可以立刻给出其基矢形式为 $|\{s_i^z\}\rangle$ 。从而在这一组表象下，每一个经典构型所对应的量子直积态就一定是本征态，它所给出的本征值和经典版本中每一个构型给出的能量完全对应。但如果我们在其中引入一个横场项，即给出所谓的横场 Ising 模型

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z - \sum_i B_i^z \hat{S}_i^z - \sum_i B_i^x \hat{S}_i^x$$

由于 \hat{S}^x, \hat{S}^z ，因此横场所主导的一项会引入量子涨落效应，这使得系统出现在零温下的所谓量子相变。在本章中我们暂时不谈这种现象，主要讨论由热涨落所驱动的相变行为。

4.4.2 Ising 模型的平均场理论

A. 平均场下的相变温度

我们将哈密顿量中的耦合项进行平均场，即

$$\sigma_i \sigma_j \approx \langle \sigma_i \rangle \sigma_j + \sigma_i \langle \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

于是在平均场近似下，哈密顿量被近似为

$$\begin{aligned} H_{MF} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} (\langle \sigma_i \rangle \sigma_j + \sigma_i \langle \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle) - B \sum_{i=1}^N \sigma_i \\ &= -J \sum_i \sigma_i \sum_{j \in \Omega_i} \langle \sigma_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_i \langle \sigma_i \rangle \sum_{j \in \Omega_i} \langle \sigma_j \rangle - B \sum_{i=1}^N \sigma_i \end{aligned}$$

考虑空间均匀条件，即认为磁矩处处相等，有 $\langle \sigma_i \rangle = m$ ，于是得到

$$H_{MF} = -JmZ \sum_i \sigma_i + \frac{1}{2} N Z J m^2 - B \sum_{i=1}^N \sigma_i = -(JmZ + B) \sum_{i=1}^N \sigma_i + \frac{1}{2} J N Z m^2$$

这里 Z 是模型中各个格点的配位数，从而在平均场近似下相互作用被平均掉。注意到，平均场的效果相当于将相互作用项变为了对每个格点附加一个强度为 JmZ 大小的“内磁场”。立刻可以得到配分函数

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{MF} &= \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N = \pm 1} e^{-\beta H_{MF}} = e^{J N Z m^2 / 2} \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N = \pm 1} \prod_{i=1}^N e^{\beta(B - JmZ)\sigma_i} \\ &= e^{J N Z m^2 / 2} \prod_{i=1}^N \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{-\beta(B - JmZ)\sigma_i} = e^{J N Z m^2 / 2} (2 \cosh \beta(B + JmZ))^N \\ &= \left[2e^{-\beta J Z m^2 / 2} 2 \cosh \beta(B + JmZ) \right]^N \end{aligned}$$

现在，我们需要考察模型中的 $m = \langle \sigma_i \rangle$ 的取值。为此，我们有

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_{MF}} \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N = \pm 1} \sigma_i e^{-\beta H_{MF}} = \frac{\sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta(B + JmZ)\sigma_i} \sigma_i}{\sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta(B + JmZ)\sigma_i}} = \tanh [\beta(B + JmZ)]$$

这给出了一个关于磁化强度 m 的自洽方程。于是在不存在相互作用，即 $J = 0$ 时，立刻可以给出

$$m = \tanh \beta B$$

这是无相互作用的顺磁相的结果。而如果无外场，方程形式为

$$m = \tanh (Jm\beta Z)$$

如果存在一个关于 m 的非零解，这代表在零场下 Ising 模型存在一个自发磁化状态。注意到两边都是关于 m 的奇函数，因此一旦某一种自发磁化状态存在，对应的磁化强度为 m ，那么自发磁化

强度为 $-m$ 的解也一定存在。可以看成，如果 $JmZ > 1$ ，那么一定存在非零解。而在 $JmZ < 1$ 则不存在非零解。因此，依据平均场理论，我们可以给出临界温度 T_c 满足

$$\beta_C = \frac{1}{JZ} \quad T_c = \frac{JZ}{k_B} \quad (4.5)$$

这意味着当相互作用耦合强度越大，格点的近邻数越多，越容易出现（即临界温度越高）铁磁态。

将零场临界温度代回到自洽方程，得到

$$m = \tanh\left(\beta T + \frac{\beta}{\beta_C} m\right)$$

求解这一自洽方程，就能得到 Ising 模型在平均场下的相图 $m = m(T, B)$ 。当固定在不同的温度时，考察磁化强度随序参量 B 的变化。在 $T < T_c$ 的温度区域，磁化强度 m 在零场 $B = 0$ 位置处出现跃变，这意味着跨越零场时出现一级相变。而在 $T = T_c$ 时，磁化强度 m 在零场位置 $B = 0$ 处导数发散，属于二级相变。最后，在 $T > T_c$ 区域时，磁化强度跨越零场不会出现跃变。可以看出，铁磁 Ising 模型和气液相变具有很强的对偶特征。

B. 平均场下的临界行为

在零场下，临界温度附近，自洽方程可以展开为

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T} m\right) \approx \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} m\right)^3$$

从而在临界点附近，我们有

$$m \approx \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}$$

在零场临界温度下，我们考虑零场附近的临界行为。由于 $\tanh^{-1}(x) \approx x + \frac{x^3}{3}$ ，有

$$\beta_C B + m = \tanh^{-1}(m) \approx m + \frac{1}{3} m^3$$

从而给出

$$m(T_c, B) = (3\beta_C B)^{1/3}$$

可以看出，在穿过零场时，磁化强度 m 本身是连续变化的，但是对磁场的偏导（即磁化率）在零场是发散的，因此磁场穿过零场点也出现了二级相变。

接下来，为了考察磁化率，我们对自洽方程两侧对磁场 B 求偏到，得到

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial B} \stackrel{!}{=} \frac{\beta + \frac{\beta}{\beta_C} \frac{\partial m}{\partial B}}{\cosh^2\left(\beta B + \frac{\beta}{\beta_C} m\right)}$$

在零场点，我们就有

$$\chi(B=0) = \frac{\beta}{\cosh^2\left(\frac{T_c}{T} m\right) - \frac{T_c}{T}}$$

在高温端逼近临界点时，我们有 $m = 0$ ，从而有

$$\chi(B=0, T \rightarrow T_c^+) \approx \beta \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-1} = \frac{1}{k_B(T - T_c)}$$

在低温端逼近临界点时，我们有 $m = \pm\sqrt{3}\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}$ ，从而有

$$\chi(B=0, T \rightarrow T_c) = \beta \left[\cosh^2 \left(\frac{T_c}{T} m \right) - \frac{T_c}{T} \right]^{-1} \approx \beta \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} m \right)^2 - \frac{T_c}{T} \right] \approx 2 \frac{T_c - T}{T_c}$$

于是得到

$$\chi = \frac{1}{2k_B(T - T_c)}$$

因此在零场条件下，温度逼近临界点时，磁化率也会出现 -1 幂律的发散行为。

C. 关联函数及其临界指数

我们定义所谓的自旋涨落关联函数

$$G_{ij} \equiv \langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \rangle = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

它考察两个格点之间自旋涨落的相关性。我们用位置矢量来区分不同的自旋，改写成更契合场论的形式。同时，考虑到空间的均匀性，将其简化为

$$G(\mathbf{r}) = \langle \sigma(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{0}) \rangle - m^2$$

关联函数随着距离 $r = |\mathbf{r}|$ 的增大而存在衰减，一般的衰减形式为

$$G(r, T, B) \sim \frac{1}{r^p \exp\left(-\frac{r}{\xi(T, B)}\right)} \quad r \gg a$$

这里 $\xi(T, B)$ 即为关联函数衰减的特征长度。在零场下温度趋向于临界点 T_c 时，关联长度的发散行为给出临界指数 ν

$$\xi(T, 0) \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\nu} \quad (4.6)$$

而零温下关联函数的发散行为给出第六个关联函数 η

$$G(r, T_c, 0) \sim \frac{1}{r^p} = \frac{1}{r^{D-2+\eta}}$$

下面我们试图通过平均场理论给出 ν, δ 的值。为了克服平均场本身忽略了关联的特性，我们引入非均匀的外场，从而

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N B_i \sigma_i$$

平均场近似哈密顿量为

$$H_{MF} = - \sum_{i=1}^N \tilde{B}_i \sigma_i \quad \tilde{B}_i = B_i + J \sum_{j \in \Omega_i} m_j$$

从而给出自治方程

$$m_i = \langle \sigma_i \rangle = \tanh \left(\beta B_i + \beta J \sum_{l \in \Omega_i} m_l \right) \equiv \tanh \left(h_i + K \sum_{l \in \Omega_i} m_l \right)$$

这里我们定义 $K = \beta J, h_i = \beta B_i$, 进一步有

$$h_i + K \sum_{l \in \Omega_i} m_l = \tanh^{-1}(m_i) \quad (4.7)$$

在临界点附近有 m_i 很小, 于是可以将其展开为

$$h_i + K \sum_{l \in \Omega_i} m_l \approx m_i + \frac{1}{3} m_i^3$$

两边对 j 点处的约化磁场 h_j 微分, 得到

$$(1 + m_i^2) \frac{\partial m_i}{\partial h_j} = \frac{\partial h_i}{\partial h_j} + K \sum_{l \in \Omega_i} \frac{\partial m_l}{\partial h_j}$$

从而得到

$$(1 + m_i^2) G(i, j) = \delta_{i,j} + K \sum_{l \in \Omega_i} G(l, j)$$

现在我们讨论 D 维方晶格, 并且假设空间均匀, 从而 $m_i = m$, 于是上式被改写为

$$(1 + m^2) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + K \sum_{\boldsymbol{\delta}} G(\mathbf{r} + \boldsymbol{\delta}, \mathbf{r}')$$

令 $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$, 就有

$$-K \sum_{\boldsymbol{\delta}} G(\mathbf{r} + \boldsymbol{\delta}) + (1 + m^2) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$$

现在两边做傅里叶变换, 即代入 $G(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, 这里要求 \mathbf{k} 是倒格矢 \mathbf{b}_i 的公度因子。从而我们得到

$$G_{\mathbf{k}} \left(-K \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}} + (1 + m^2) \right) = 1$$

立刻得到

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + m^2 - K \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}}}$$

对于方晶格，上式可以进一步改写为

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + m^2 - 2K \sum_{d=1}^D \cos k_d a}$$

这里 $k_d = \frac{2\pi}{L} n_d \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}_{L/a}$ 。在 Γ 点 $\mathbf{k} = 0$ 附近，有

$$\sum_{d=1}^D \cos k_d a = \sum_{d=1}^D \left(1 - \frac{1}{2} k_d^2 a^2 \right) = D - \frac{a^2}{2} \sum_{d=1}^D k_d^2 = D - \frac{1}{2} \mathbf{k}^2 a^2$$

于是 Γ 点附近的关联函数近似为

$$G_{\mathbf{k}} \approx \frac{1}{1 + m^2 - 2K(D - \mathbf{k}^2 a^2/2)} = \frac{1}{1 + m^2 - 2KD + K\mathbf{k}^2 a^2}$$

考虑到平均场近似下， T_c 满足(4.5)，从而

$$2KD = KZ = \beta JZ = \beta/\beta_C = \frac{T_c}{T} = \frac{1}{1+t} \approx 1-t$$

于是我们有

$$G_{\mathbf{k}} = \frac{1}{m^2 + t + K\mathbf{k}^2 a^2}$$

于是在 $T = T_c$ ，即 $t = 0$ 时，发散行为有

$$G_{\mathbf{k}} \propto k^{-2}$$

从而平均场下的临界指数 $\eta = 0$ 。

4.4.3 Ising 模型的严格解

A. 一维 Ising 模型的严格解

一维 Ising 的哈密顿量为

$$-\beta H = \sum_{i=1}^N \left(K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right)$$

从而得到配分函数为

$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ K \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\}$$

定义所谓的转移矩阵

$$T_{s_1, s_2} = e^{K s_1 s_2 + h(s_1 + s_2)/2} \quad s_{1,2} = \pm 1$$

它是一个 2×2 矩阵，显式表达为

$$T = \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix}$$

于是配分函数可以被表达为

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_i\}=\pm 1} \prod_{i=1}^N T_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_N=\pm 1} (T^{N-1})_{\sigma_1 \sigma_N} T_{\sigma_N \sigma_1} = \text{Tr}\{T^N\}$$

T 矩阵的本征值为

$$\lambda_{1,2} = e^K \left(\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 J + e^{-4K}} \right)$$

从而有

$$\mathcal{Z} = \lambda_1^N + \lambda_2^N \approx \lambda_1^N \quad (4.8)$$

最后一步近似来源于 $\lambda_2 < \lambda_1$ ，于是在热力学极限下 λ_2 的贡献可以被略去。根据配分函数，可以得到自由能，进而得到比热的形式为

$$c_B(T, 0) = k_B \beta^2 J^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta J)}$$

比热的形式是严格光滑的，这意味着事实上一维 Ising 模型不存在相变，这说明平均场近似对于 Ising 模型的预言并不准确。序参量可以通过如下热力学表达得到

$$m = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = \frac{\sinh \beta B}{\sqrt{\sinh^2 \beta B + e^{-4\beta J}}}$$

从而序参量的形式也指出，Ising 模型不存在有限温下的相变。

B. 二维 Ising 模型严格解

二维零场 Ising 模型的配分函数为

$$\frac{1}{N} \ln \mathcal{Z} = \ln [2 \cosh 2\beta J] + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi}}{2} \right] d\phi$$

这里

$$\kappa = \frac{2 \sinh 2\beta J}{\cosh^2 2\beta J}$$

比热呈现对数发散形式，这对应于 $\alpha = 0^+$ 的临界指数。

C. 无穷程 Ising 模型

当 Ising 相互作用不限制于最近邻时，对应的是一种无穷维的 Ising 模型。这一模型的平均场近似和严格解是一致的。

4.4.4 Ginzburg 判据—平均场成立的条件

平均场之所以会给出与严格解不一致的预期，主要是在近似过程中忽略了各个格点的涨落项，即 $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$ 。如果这一近似是被容许的，那么平均场近似就可以被容许的。为此，我们考察自关联 $G(0)$ ，它的严格表达为

$$G(0) = \langle \sigma_i^2 \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2 = 1 - m^2 \sim 1 - |t| \quad (4.9)$$

而平均场的结果为

$$G_{MF}(0) = \frac{2Da^{D-2}}{(2\pi)^D} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{1}{k^2 + \xi^{-2}} d^D \mathbf{k}$$

例如对于一维体系 ($D = 1$), 平均场的结果是

$$G_{MF}^{(D=1)}(0) = \frac{\xi}{a} \sim \frac{|t|^{-1/2}}{a} \quad (4.10)$$

它和 $G(0)$ 严格解的行为偏离很严重。而到了 $D = 5$ 时, 幂律行为已经几乎一致。

4.5 标度理论

二级相变在相变点附近各物理量的发散呈现幂律行为, 幂律依赖的指数呈现一定的标度律关系, 使得这些临界指数之间并不独立。通过标度律可以给出各种二级相变之间的普适类, 在同一普适类中的各种相变即便来自于不同的物理系统, 但都总具有同一套标度律。

为此, 我们首先介绍所谓的标度变换与齐函数的概念。用 λ 所标记的尺度变换会将 $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ 变换为 $\lambda^T \mathbf{x}$ 。如果一个二元函数 $F(x, y)$ 在标度变换满足

$$F(\lambda^p x, \lambda^q y) = \lambda F(x, y)$$

这里 $\lambda > 0$ 并且 $p, q \in \mathbb{R}$, 则称 $F(x, y)$ 是以 p, q 为**标度幂的广义齐函数**。注意到, 在 $x > 0$ 时, 总可以找到一个 x_0 使得 $\lambda^p x_0 = 1$, 从而这一 p, q 广义齐函数又满足

$$F(1, x_0^{-1/p} y) = x_0^{-1/p} F(x, y)$$

因此 p, q 广义齐函数一定具有形式

$$F(x, y) = x_0^{1/p} F(1, x_0^{-1/p} y) = x^{1/p} g_+ \left(\frac{y}{x^{1/p}} \right)$$

类似地在 $x < 0$ 的位置有类似讨论。从而一个 p, q 二元齐函数一定可以写为形式

$$F(x, y) = |x|^{1/p} g_{\pm} \left(\frac{y}{|x|^{q/p}} \right)$$

我们记单格点自由能 $f = f(t, h)$, 它在 $t = 0, h = 0$ 是临界点。人为地将单格点自由能划分为奇异部分和非奇异部分之和, 即 $f = f_n + f_s$, 于是 f_s 是给出临界行为的关键。Widom 假设 f_s 以 t, h 为自变量的广义齐函数 (以后省略下标 s), 即

$$f(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda f(t, h) \quad (4.11)$$

这里标度幂 p, q 待定, 接下来我们需要将各个临界指数与标度幂联系。序参量 m 具有行为

$$m = - \left(\frac{\partial f}{\partial B} \right)_T \approx -k_B T_C \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)_t \sim - \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)_t$$

将(4.11)两边对 h 求偏导, 得到

$$\lambda^q m(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda m(t, h)$$

立刻可以发现只要做 $\lambda^{1-q} \rightarrow \lambda$ 的变换，则序参量也成为个广义齐函数，即

$$m\left(\lambda^{\frac{p}{1-q}}t, \lambda^{\frac{q}{1-q}}h\right) = \lambda m(t, h) \quad (4.12)$$

在 $h = 0$ 时，得到关于约化温度的一元齐函数形式 $m\left(\lambda^{\frac{p}{1-q}}, 0\right) = \lambda m(t, 0)$ ，从而立刻得到

$$m(t, 0) \propto |t|^{\frac{1-q}{p}} \Rightarrow \beta = \frac{1-q}{p}$$

在 $t = 0$ 时做类似的讨论，就会得到 $\delta = \frac{q}{1-q}$ 。对 m 两边对 B 再做偏导，就可以得到磁化率所对应的临界指数 $\gamma = \frac{2q-1}{p}$ 。而如果对 f 做 t 的二阶偏导，我们有

$$U = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_h = -\frac{1}{T_c}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_h \quad (4.13)$$

于是

$$c_v = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_h = -\frac{1}{T_c}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}\right)_h \propto \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}\right)_h \quad (4.14)$$

对(4.11)两边对 t 微分，得到

$$\lambda^p s(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda s(t, h)$$

再次对 t 微分，得到

$$\lambda^{2p} c(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda c(t, h)$$

经过标准化后得到

$$c\left(\lambda^{\frac{p}{1-2p}}, \lambda^{\frac{q}{1-2p}}h\right) = \lambda c(t, h)$$

立刻得到在 $h = 0$ 时，有

$$c(t) \sim |t|^{\frac{1-2p}{p}} \quad (4.15)$$

得到

$$\alpha = \frac{2p-1}{p}$$

比较这四个临界指数与标度幂的关系，可以得到如下的两个标度律

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma = 0 \\ \gamma = \beta(\delta - 1) \end{cases} \quad (4.16)$$

接下来考察涉及到关联函数的两个临界指数 ν, η 的标度律。Fisher 假设在零场下，远距离的临界点附近的关联函数是 r, t 的广义齐函数，即

$$G(r, t) \sim r^{-(D-2+\eta)} g(r/\xi) \quad (4.17)$$

在这种假设下，标度幂和临界指数 ν, η 满足

$$G(\lambda r, \lambda^{-1/\nu} t) = \lambda^{-(D-2+\eta)} G(r, t)$$

利用 $k_B T \chi = \sum_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t)$ ，因此得到

$$k_B T \chi = \sum_{r < R} G(r, t) + a^{-D} \int_R^\infty G(r, t) d^D \mathbf{r} \sim \int_R^\infty \frac{1}{r^{D-2+\eta}} g(r/\xi) d^D r \approx \xi^{2-\eta} \int_0^\infty x^{1-\eta} g(x) dx \sim |t|^{-\nu(2-\eta)}$$

对比两侧的发散幂律，我们得到

$$\nu(2 - \eta) = \gamma$$

这被称为 **Fisher 标度律**。