

热力学与统计物理

王延颢

2020 年 11 月 29 日

十四、费米子的统计性质

14.1. 金属中的自由电子气体

金属中的自由电子是强简并 $\exp(\alpha) \ll 1$ 或 $\rho\lambda_T^3 \gg 1$ 条件下的费米气体，因此除了带电之外，与低温下理想费米气体的热力学性质基本一致。

根据费米-狄拉克分布，温度为 T 时平均电子数

$$\langle a_\lambda \rangle = \frac{g_\lambda}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (14.1)$$

因为电子有两个自旋态，所以在体积 V 内，在 $(p, p + dp)$ 的动量范围内的量子态数为

$$g_p dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (14.2)$$

代入 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ ，得到在 $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ 的能量范围内的量子态数为

$$g_\varepsilon d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (14.3)$$

对应的费米分布为

$$\langle a_\varepsilon \rangle d\varepsilon = \frac{g_\varepsilon d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (14.4)$$

从而由总粒子数

$$N = \int_0^\infty \langle a_\varepsilon \rangle d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (14.5)$$

可以确定 μ 。

当 $T = 0\text{ K}$ 时，化学势记为 μ_0 （即理想费米气体的费米能 ε_F ），由式(14.1)可知

$$\langle a \rangle = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon > \mu_0 \end{cases} \quad (14.6)$$

上式表明电子从 $\varepsilon = 0$ 的状态起依次填充至 $\varepsilon = \mu_0$ 止。 μ_0 由

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N \quad (14.7)$$

确定。对上式积分，解得**费米能级**

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (14.8)$$

令 $\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m}$ ，可得**费米动量**（0 K 时电子的最大动量）

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad (14.9)$$

$T = 0$ K 时电子气体的内能为

$$U_0 = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3N}{5} \mu_0 \quad (14.10)$$

可以证明压强为

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{5} \rho \mu_0 \quad (14.11)$$

这个压强非常大，在金属中被电子与离子的静电吸引力所补偿。

当 $T > 0$ 时，由式(14.1)可知

$$\langle a \rangle = \begin{cases} > \frac{1}{2} & \varepsilon < \mu \\ \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu \\ < \frac{1}{2} & \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (14.12)$$

由于每一量子态上的平均电子数按照指数 $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)$ 随 ε 变化，实际上只在 μ 附近 $k_B T$ 的范

围内电子分布与 $T = 0$ K 时有明显差异。由于在 $k_B T \ll \mu_0$ 时恒有 $\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) \ll 1$ ，因此费米气

体的强简并条件 $\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) \ll 1$ 等价于 $T \ll T_F$ ，其中 $T_F \equiv \frac{\mu_0}{k_B}$ 是**费米温度**。

以下先粗略估计热容。由于只有在 μ 附近 $k_B T$ 范围内的电子对热容有贡献，有效电子数

$$N' \approx \frac{k_B T}{\mu} N \quad (14.13)$$

由能量均分定理，每个有效电子的能量为 $\frac{3}{2} k_B T$ ，则热容

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) \approx \frac{3}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (14.14)$$

在室温附近 $\frac{T}{T_F} \approx \frac{1}{270}$ ，因此自由电子对热容的贡献与离子振动相比可以忽略不计；而在低温

下电子热容 ($\sim T$) 将大于离子振动的热容 ($\sim T^3$)，成为对金属热容的主要贡献。

定量的计算可以得到粒子数

$$N = C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right) \quad (14.15)$$

和内能

$$U = C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{2}{5} C \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right) \quad (14.16)$$

其中常数 $C \equiv \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$ ，化学势

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0}\right)^2\right)^{-2/3} \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0}\right)^2\right) \quad (14.17)$$

从而自由电子气体的定容热容为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \approx N k_B \frac{\pi^2 k_B T}{2\mu_0} \quad (14.18)$$

14.2. 理想费米气体的一般性质

根据量子配分函数，曾经求得理想费米气体的物态方程为

$$\begin{cases} \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases} \quad (14.19)$$

其中

$$\begin{cases} \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}, \quad z = \exp(\beta\mu) \\ f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z \exp(-x^2)) = \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{5/2}} \\ f_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \end{cases} \quad (14.20)$$

数学上可以求得

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left((\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right) \quad (14.21)$$

在低温和高密度条件下，有 $\lambda^3 \gg v$ ，此时物态方程的第二式为

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \quad (14.22)$$

把 λ 的表达式代入上式，从而得到**费米能**（绝对零度时的化学势）

$$\varepsilon_F \equiv \mu(T=0) = \frac{1}{\beta} \ln z = \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (14.23)$$

考虑每个单粒子能级有 g 重简并，则

$$\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{gv} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (14.24)$$

根据费米-狄拉克分布，在 $T \rightarrow 0$ 时，

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle n_p \rangle &= \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_p - \varepsilon_F)) + 1} \\ &= \begin{cases} 1 & \varepsilon_p < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon_p > \varepsilon_F \end{cases} \end{aligned} \quad (14.25)$$

所以**费米能**的物理意义是：在绝对零度时，所有粒子从基态开始，依次占据最低能态，直至**费米能** ε_F 时止。在动量空间中，粒子填充一个半径为

$$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} = \hbar \left(\frac{6\pi^2}{gv} \right)^{1/3} \quad (14.26)$$

的球，球的表面成为**费米球**（最简单的费米面）。

高温时由物态方程式(14.19)的第二项可得

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3) \quad (14.27)$$

由此解得

$$z = \frac{\lambda^3}{v} + 2^{-3/2} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + O \left(\left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^3 \right) \quad (14.28)$$

因此**高温下的化学势**

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln z \approx \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} + 2^{-3/2} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 \right) \quad (14.29)$$

以下求理想费米气体在**有限低温下的热力学量**。取式(14.21)的前两项，得

$$\begin{aligned}
\varepsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \right)^{2/3} \\
&\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{8\pi^{3/2}}{\lambda^3} (\ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right) \right)^{2/3} \\
&= \frac{1}{\beta} \ln z \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right)^{2/3} = \mu \left(1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} \right)^{2/3} \\
&\approx \mu \left(1 + \frac{\pi^2}{12} (\beta\mu)^{-2} \right)
\end{aligned} \tag{14.30}$$

最后一步用到了 $\frac{1}{\beta\mu}$ 作为小量的泰勒展开。同样因为 β 值在低温下很大，所以可以近似把上式第二项中的 μ 用 ε_F 代替，并作泰勒展开，得到有限低温下的**化学势**

$$\mu \approx \varepsilon_F / \left(1 + \frac{\pi^2}{12} (\beta\varepsilon_F)^{-2} \right) \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\varepsilon_F)^{-2} \right) \tag{14.31}$$

平均填布数为

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_p - \mu)) + 1} \tag{14.32}$$

内能

$$\begin{aligned}
U &= \sum_p \varepsilon_p \langle n_p \rangle = \frac{V}{h^3} \int d^3p \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \langle n_p \rangle = \frac{4\pi V}{2mh^3} \int_0^\infty p^4 \langle n_p \rangle dp \\
&= \frac{\beta V}{20\pi^2 m^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^6 \exp(\beta(\varepsilon_p - \mu))}{(\beta(\varepsilon_p - \mu) + 1)^2} dp
\end{aligned} \tag{14.33}$$

最后一步用到了分部积分。参考获得式(14.21)的方法，最终得到**理想费米气体的内能**为

$$U = \frac{3N}{5} \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \tag{14.34}$$

定容比热为

$$C_V \approx \frac{\pi^2 N k_B}{2\beta\varepsilon_F} \tag{14.35}$$

由理想气体内能 $U = \frac{3}{2} PV$ ，可得**物态方程**为

$$PV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \tag{14.36}$$

由上式可以看出，即使在 $T = 0 \text{ K}$ ，压强也不等于零，这是因为泡利不相容原理只容许一个粒子处于动量为零的状态，其它动量不为零的粒子会产生非零压力。

亥姆霍兹自由能为

$$F = G - PV = \mu N - PV$$

$$= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\beta \varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (14.37)$$

熵为

$$S = k_B \beta (U - F) = k_B \beta \frac{\pi^2}{2} N \varepsilon_F \left(\frac{1}{\beta \varepsilon_F} \right)^2 = \frac{\pi^2 N k_B}{2 \beta \varepsilon_F} \quad (14.38)$$

14.3. 朗道正常费米液体理论

自然界中只有液 He^3 是真正意义上的量子费米液体, 有时也将相互作用的简并性费米体系称为量子费米液体, 例如金属中的电子气等。有相互作用的粒子体系难于确定系统能级, 因为此时单个粒子的能级失去意义。但在足够低的温度下, 只需考虑在基态附近的弱激发。

宏观物体的弱激发可以看成是一类元激发 (具有一定能量和动量的准粒子) 的集合。量子费米液体具有类似于理想费米气体的能谱结构: 基态对应于费米球内的所有单粒子态被粒子占据, 而其激发态则对应于有粒子跃迁到费米球外, 占据 $p > p_F$ 的态。

为了构造费米液体的能谱, 朗道假定原子之间的相互作用渐近地 (绝热地) 加入到系统中, 此时系统中能级的类型不发生改变。即当系统从理想费米气体通过逐渐加强相互作用过渡到液体时, 系统的能级类型不发生改变, 改变的只是原来的气体粒子被元激发 (准粒子) 所取代, 它的数目等于原来原子的数目, 并且遵守费米—狄拉克统计。

14.3.1. 费米型准粒子的物理性质

(a) **能量:** 液体总能量 U 并不简单等于各个准粒子能量, 而是准粒子动量分布函数 $n(\mathbf{p})$ 的泛函。准粒子能量 $\varepsilon(\mathbf{p})$ 也与 $n(\mathbf{p})$ 有关。因为不考虑自旋时, 分布函数的无穷小变化会引起总能量变化

$$\delta \left(\frac{U}{V} \right) = \int \varepsilon(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.39)$$

因此有

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\partial \left(\delta \frac{U}{V} \right)}{\partial (\delta n(\mathbf{p}))} \quad (14.40)$$

而 $n(\mathbf{p})$ 的归一化条件给出

$$\frac{N}{V} = \int n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.41)$$

(b) **自旋**：可以认为准粒子的自旋总是 $1/2$ 。考虑自旋时，准粒子分布函数算符成为厄米矩阵：

$$\hat{n}(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} n_{\alpha\alpha}(\mathbf{p}) & n_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) \\ n_{\beta\alpha}(\mathbf{p}) & n_{\beta\beta}(\mathbf{p}) \end{pmatrix} \quad (14.42)$$

其中 $\alpha = 1/2$ ， $\beta = -1/2$ 。准粒子数为

$$\frac{N}{V} = \text{tr} \int \hat{n} \frac{d^3 p}{h^3} = \int (n_{\alpha\alpha} + n_{\beta\beta}) \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.43)$$

总能量算符为

$$\delta \left(\frac{\hat{U}}{V} \right) = \text{tr} \int \hat{\varepsilon} \delta \hat{n} \frac{d^3 p}{h^3} = \int \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (\delta n)_{\beta\alpha} \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.44)$$

如果分布函数和能量均与自旋无关，则 $n_{\alpha\beta}$ 和 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 都退化为常数矩阵，因而有

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= 2 \int n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \\ \delta \left(\frac{U}{V} \right) &= 2 \int \varepsilon(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \end{aligned} \quad (14.45)$$

所以考虑自旋自由度时，需要乘上自旋引起的简并度 $g = 2s + 1$ 。

(c) **分布函数**：由于假设液体的能级和费米气体具有相同类型，因此准粒子的分布函数可以参考独立粒子系统费米—狄拉克统计的推导方法，由熵

$$S = -V \text{tr} \int \left(\hat{n} \ln \hat{n} - (1 - \hat{n}) \ln (1 - \hat{n}) \right) \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.46)$$

及粒子数和总能量守恒两个约束条件

$$\begin{aligned} \delta \left(\frac{N}{V} \right) &= \text{tr} \int \delta \hat{n} \frac{d^3 p}{h^3} = 0 \\ \delta \left(\frac{E}{V} \right) &= \text{tr} \int \hat{\varepsilon} \delta \hat{n} \frac{d^3 p}{h^3} = 0 \end{aligned} \quad (14.47)$$

可以求得

$$\hat{n} = \frac{1}{\exp(\beta(\hat{\varepsilon} - \mu)) + 1} \quad (14.48)$$

其中 μ 是液体的化学势。当准粒子的能量与自旋无关时，写为

$$n = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon - \mu)) + 1} \quad (14.49)$$

在绝对零度时，化学势就是费米球表面的能量

$$\mu(T=0) = \varepsilon_F \quad (14.50)$$

注意虽然准粒子的分布函数形式上与通常的费米—狄拉克分布相同，但是因为 ε 是 n 的泛函，所以是一个隐含 n 的自洽表达式。

动量分布函数为阶跃函数：

$$\theta(p) = \begin{cases} 1 & p < p_F \\ 0 & p \geq p_F \end{cases} \quad (14.51)$$

(d) **动量**：朗道假设准粒子具有确定的动量。假设成立的条件是动量的不确定性不仅与动量值相比非常小，而且与分布的“跃迁区”的宽度相比也很小。这里的“跃迁区”指的是在在费米面附近准粒子能够发生相互散射而产生运动的区域。这一假设在 $T \rightarrow 0$ K时可以得到满足。

(e) **有效质量**：参考理想费米气体，定义准粒子的有效质量为

$$m^* = \frac{p_F}{v_F} \quad (14.52)$$

其中准粒子的速度

$$v_F = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{p_F} \quad (14.53)$$

(f) **准粒子与空穴**：元激发看作由激发到费米球外的准粒子和在费米球内相应产生的空穴组成，能量分别为 $\varepsilon = v_F(p - p_F)$ 和 $\varepsilon = v_F(p_F - p)$ 。因为元激发数目不固定，所以化学势为零，它们的统计分布为

$$n = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \quad (14.54)$$

14.3.2. 费米型准粒子的相互作用

当系统处于接近零的有限低温时，准粒子的分布对阶跃分布函数产生微小偏移，能量大致遵从线性关系

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon^0(\mathbf{p}) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta n(\mathbf{p}') \frac{d^3 p'}{h^3} \quad (14.55)$$

其中 $\varepsilon^0(\mathbf{p})$ 是阶跃分布函数对应的准粒子能量， $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 是总能量的二阶导数。体系的能量变化

$$\begin{aligned} \delta \left(\frac{E}{V} \right) &= \int \varepsilon(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \\ &= \int \varepsilon^0(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} + \frac{1}{2} \iint f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta n(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}') \frac{d^3 p}{h^3} \frac{d^3 p'}{h^3} \end{aligned} \quad (14.56)$$

第一项可以理解为无相互作用的准粒子的贡献，第二项来自粒子间的相互作用。

以下求准粒子的有效质量 m^* 与相互作用函数 $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 之间的关系。如果分布函数及能

量均与自旋无关，则因为准粒子速度为 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}$ ，可以得到准粒子的数通量

$$\int n \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.57)$$

由于已经假设液体中准粒子数目等于真实粒子数目，二者的数通量应该相等，而真实粒子的总质量迁移就等于质量乘以数通量：

$$\int \mathbf{p} n \frac{d^3 p}{h^3} = \int m n \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \right) \frac{d^3 p}{h^3} \quad (14.58)$$

对 $n(\mathbf{p})$ 求变分，并把式(14.55)代入上式，得

$$\int \mathbf{p} \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} = m \int \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \right) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} + m \iint \frac{\partial f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} n(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}') \frac{d^3 p}{h^3} \frac{d^3 p'}{h^3} \quad (14.59)$$

右边第二项交换 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ ，利用 $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ ，并进行分部积分，得到

$$\int \mathbf{p} \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} = m \int \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \right) \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} - m \iint f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} \delta n(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} \frac{d^3 p'}{h^3} \quad (14.60)$$

因此有

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} - \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} \frac{d^3 p'}{h^3} \quad (14.61)$$

右边的 $n(\mathbf{p}')$ 近似取为阶跃函数 $\theta(\mathbf{p}')$ ，则

$$\frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} = \frac{\partial \theta(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} = -\frac{\mathbf{p}'}{p'} \delta(p' - p_F) \quad (14.62)$$

把(14.62)、(14.52)和(14.53)代入式(14.61)，得到

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{p_F}{m^*} \frac{\mathbf{p}}{p} + \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\mathbf{p}'}{p'} \delta(p' - p_F) \frac{d^3 p'}{h^3} \quad (14.63)$$

由球坐标系

$$\frac{d^3 p'}{h^3} = \frac{2}{h^3} p'^2 dp' \sin \theta d\theta d\phi \quad (14.64)$$

其中因子 2 来自于自旋简并，同时令 $p = p_F$ 并用 $\mathbf{p}_F$ 点乘式(14.63)，可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} &= \frac{1}{m^*} + \frac{2}{p_F h^3} \iint f(\theta) (\mathbf{p}_F \cdot \mathbf{p}') \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{m^*} + \frac{2p_F}{h^3} \iint f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (14.65)$$

其中已经把相互作用函数 f 的自变量由 $\mathbf{p}_F$ 和 $\mathbf{p}'_F$ 变成它们之间的夹角 θ 。这就是相互作用函数 f 与有效质量 m^* 之间的关系。用 m^* 代替真实费米粒子的质量 m ，就可以仿照理想费米气体的公式求得系统的热力学量。

14.4. 超导

当非理想费米气体的粒子间存在吸引势时，费米面附近的一对动量、自旋相反的粒子能形成一种特殊的束缚态—库珀对（Cooper）对，使元激发能谱中出现能隙，形成超流相。最具有代表性的例子就是超导，即**转变温度以下材料呈现零电阻和完全的抗磁性**。超导体中的弱吸引力来自于电子—声子—电子相互作用。

当一个电子与晶格作用时，晶格会产生轻微的形变，使局部正电荷增多。此时接近的另一个自旋相反的电子受到形变晶格的作用，会与之之前的电子形成有效吸引，结合成为库珀对。大量的库珀对形成玻色—爱因斯坦凝聚，集中到同一量子态，而其中的电子服从泡利不相容原理，所以要破坏一个电子或者一个库珀对，就需要抗衡整个体系的束缚能。因此在能隙之下，所有的库珀对以整体相干的方式进行传导运动，不出现电子的散射，因而形成零电阻。

14.4.1. BCS 理论

设 N 个自旋为 $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ 的费米子组成的体系满足与排斥势情形相同的条件，动能处于费米面两侧 ΔE 范围内，自旋与动量均相反的一对粒子之间存在着弱吸引力，其它粒子的行为类似于理想气体。系统哈密顿量可以写为 **Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 约化哈密顿量**：

$$\hat{H} = \sum_{p,\sigma} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{p,\sigma}^\dagger \hat{a}_{p,\sigma} + \sum_{p,p'} V_{pp'} \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (14.66)$$

其中

$$V_{pp'} = \langle p'\uparrow, -p'\downarrow | \hat{V} | p\uparrow, -p\downarrow \rangle = \begin{cases} -V_0 & \left| \frac{p^2}{2m} - \mu \right| \leq \Delta E, \left| \frac{p'^2}{2m} - \mu \right| \leq \Delta E \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (14.67)$$

这个哈密顿量给出的物理图像是：**只有在费米面附近两个具有相反的动量和自旋的粒子之间才有相互作用形成 Cooper 对**。当粒子能量超过费米面以上 ΔE 的范围就不再形成电子对，电子的激发成为单电子激发，系统不再呈现超导性。

在巨正则系综下，将算符写成平均值与涨落的形式：

$$\begin{aligned} \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger &= \langle \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger \rangle + \Delta (\hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger) \\ \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} &= \langle \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} \rangle + \Delta (\hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow}) \end{aligned} \quad (14.68)$$

代入哈密顿量表达式(14.67)，并且认为两个涨落的乘积项为小量从而略去，得到

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &\approx \sum_{p,p'} V_{pp'} \langle \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger \rangle \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} \\ &+ \sum_{p,p'} V_{pp'} \langle \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} \rangle \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger \\ &- \sum_{p,p'} V_{pp'} \langle \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} \rangle \langle \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger \rangle \\ &= \sum_{p,p'} V_{pp'} (\chi_p^* \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} + \chi_{p'} \hat{a}_{p\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-p\downarrow}^\dagger) - \sum_{p,p'} V_{pp'} \chi_p^* \chi_{p'} \end{aligned} \quad (14.69)$$

其中

$$\begin{aligned}
\chi_p^* &= \langle \hat{a}_{p\uparrow}^+ \hat{a}_{-p\downarrow}^+ \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}_{p\uparrow}^+ \hat{a}_{-p\downarrow}^+) \\
\chi_{p'} &= \langle \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}_{-p'\downarrow} \hat{a}_{p'\uparrow}) \\
\hat{\rho} &= \frac{\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))}{\text{tr}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})))} \\
\hat{N} &= \sum_{p\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma}
\end{aligned} \tag{14.70}$$

因为 χ_p^* 和 $\chi_{p'}$ 的求解需要用到 $\hat{\rho}$ ，而 $\hat{\rho}$ 的表达式中包含 $\hat{H}$ ， $\hat{H}$ 的表达式中又包含 χ_p^* 和 $\chi_{p'}$ ，所以这些量需要自洽求解。

令

$$\begin{aligned}
\varepsilon_p &= \frac{p^2}{2m} - \mu \\
\Delta_p &\equiv \sum_{p'} V_{pp'} \chi_{p'} \\
\Delta_{p'}^* &\equiv \sum_p V_{pp'} \chi_p^*
\end{aligned} \tag{14.71}$$

则

$$\begin{aligned}
\hat{H}' &= \hat{H} - \mu\hat{N} = (\hat{H}_0 - \mu\hat{N}) + \hat{H}_1 \\
&= \sum_{p,\sigma} (\varepsilon_p \hat{a}_{p\uparrow}^+ \hat{a}_{p\uparrow} + \varepsilon_p \hat{a}_{-p\downarrow}^+ \hat{a}_{-p\downarrow} + \Delta_p \hat{a}_{p\uparrow}^+ \hat{a}_{-p\downarrow} + \Delta_p^* \hat{a}_{-p\downarrow} \hat{a}_{p\uparrow}) - \sum_p \Delta_p \chi_p \\
&\equiv \sum_p \hat{H}'_p - \sum_p \Delta_p \chi_p
\end{aligned} \tag{14.72}$$

其中第二项为常数。引入**博戈留波夫变换**对该哈密顿量进行对角化：

$$\begin{aligned}
\hat{\gamma}_{p0} &= u_p \hat{a}_{p\uparrow} - v_p \hat{a}_{-p\downarrow}^+ \\
\hat{\gamma}_{p0}^+ &= u_p \hat{a}_{p\uparrow}^+ - v_p \hat{a}_{-p\downarrow} \\
\hat{\gamma}_{p1} &= u_p \hat{a}_{-p\downarrow} + v_p \hat{a}_{p\uparrow}^+ \\
\hat{\gamma}_{p1}^+ &= u_p \hat{a}_{-p\downarrow}^+ + v_p \hat{a}_{p\uparrow}
\end{aligned} \tag{14.73}$$

其中 u_p, v_p 为实数，且 $u_p = u_{-p}$ ， $v_p = v_{-p}$ 。它们是准粒子的产生和消灭算符，因为每个动量有两个自旋态，所以每个 p 有两个产生算符及两个消灭算符。为了使新算符满足对易关系

$$\begin{aligned}
\{\hat{\gamma}_{p\alpha}, \hat{\gamma}_{p'\alpha'}^+\} &= \delta_{pp'} \delta_{\alpha\alpha'} \\
\{\hat{\gamma}_{p\alpha}^+, \hat{\gamma}_{p'\alpha'}^+\} &= \{\hat{\gamma}_{p\alpha}, \hat{\gamma}_{p'\alpha'}\} = 0
\end{aligned} \tag{14.74}$$

其中 $\alpha=0$ 或 1 ，必须有

$$u_p^2 + v_p^2 = 1 \tag{14.75}$$

把逆变换

$$\begin{aligned}
\hat{a}_{p\uparrow} &= u_p \hat{\gamma}_{p0} + v_p \hat{\gamma}_{p1}^+ \\
\hat{a}_{p\uparrow}^+ &= u_p \hat{\gamma}_{p0}^+ + v_p \hat{\gamma}_{p1} \\
\hat{a}_{-p\downarrow} &= u_p \hat{\gamma}_{p1} - v_p \hat{\gamma}_{p0}^+ \\
\hat{a}_{-p\downarrow}^+ &= u_p \hat{\gamma}_{p1}^+ - v_p \hat{\gamma}_{p0}
\end{aligned} \tag{14.76}$$

代入式(14.72)，得

$$\begin{aligned}
\hat{H}'_p &= (\varepsilon_p (u_p^2 - v_p^2) - (\Delta_p^* + \Delta_p) u_p v_p) (\hat{\gamma}_{p0}^+ \hat{\gamma}_{p0} + \hat{\gamma}_{p1}^+ \hat{\gamma}_{p1}) \\
&+ (2\varepsilon_p u_p v_p + (\Delta_p u_p^2 - \Delta_p^* v_p^2)) \hat{\gamma}_{p0}^+ \hat{\gamma}_{p1} \\
&+ (2\varepsilon_p u_p v_p + (\Delta_p^* u_p^2 - \Delta_p v_p^2)) \hat{\gamma}_{p1} \hat{\gamma}_{p0} \\
&+ (2\varepsilon_p v_p^2 + (\Delta_p^* + \Delta_p) u_p v_p)
\end{aligned} \tag{14.77}$$

Δ_p 一般是复数，但是讨论系统热力学性质时，位相因子不重要，虚部可舍去，所以可令其为实数，即 $\Delta_p^* = \Delta_p$ 。上式中第一项是对角化的，第四项为常数，使第二和第三项为零的条件是

$$2\varepsilon_p u_p v_p + \Delta_p (u_p^2 - v_p^2) = 0 \tag{14.78}$$

和条件(14.75)联立并令

$$\begin{aligned}
u_p &= \cos \alpha_p \\
v_p &= \sin \alpha_p
\end{aligned} \tag{14.79}$$

可以解得

$$\begin{aligned}
\varepsilon_p \sin 2\alpha_p + \Delta_p \cos 2\alpha_p &= 0 \\
\tan 2\alpha_p &= -\Delta_p / \varepsilon_p \\
\cos 2\alpha_p &= \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}} \\
\sin 2\alpha_p &= \frac{-\Delta_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}}
\end{aligned} \tag{14.80}$$

由这些结果可以把式(14.77)写成

$$\hat{H}' = E_0 + \sum_{p\sigma} E_p \hat{\gamma}_{p\sigma}^+ \hat{\gamma}_{p\sigma} \tag{14.81}$$

其中

$$E_0 = \sum_p (2\varepsilon_p v_p^2 + 2\Delta_p u_p v_p) - \sum_p \Delta_p \chi_p \tag{14.82}$$

是基态能量，并且元激发能谱

$$E_p = \varepsilon_p \cos 2\alpha_p - \Delta_p \sin 2\alpha_p = \varepsilon_p (u_p^2 - v_p^2) - 2\Delta_p u_p v_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2} \tag{14.83}$$

当粒子处于基态时， $\varepsilon_p = 0$ ，但此时元激发的能隙 $\Delta_p \neq 0$ ，对应于破坏 Cooper 对的能量。

元激发的粒子数算符在无外场时与自旋无关，且服从费米统计，因此有

$$n_p = \langle \hat{\gamma}_{p\sigma}^+ \hat{\gamma}_{p\sigma} \rangle = \frac{1}{\exp(\beta E_p) + 1} = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \frac{\beta E_p}{2} \right) \quad (14.84)$$

14.4.2. 能隙方程

以下导出能隙函数 Δ_p 所满足的方程。元激发的占有数表象中有

$$\begin{aligned} \langle \hat{\gamma}_{p0}^+ \hat{\gamma}_{p1}^+ \rangle &= 0 \\ \langle \hat{\gamma}_{p1} \hat{\gamma}_{p0} \rangle &= 0 \\ \{ \hat{\gamma}_{p1}, \hat{\gamma}_{p1}^+ \} &= 1 \end{aligned} \quad (14.85)$$

因此由式(14.70)有

$$\begin{aligned} \chi_p &= \langle \hat{a}_{-p\downarrow} \hat{a}_{p\uparrow} \rangle = \langle (u_p \hat{\gamma}_{p1} - v_p \hat{\gamma}_{p0}^+) (u_p \hat{\gamma}_{p0} + v_p \hat{\gamma}_{p1}^+) \rangle \\ &= u_p v_p \langle \hat{\gamma}_{p1} \hat{\gamma}_{p1}^+ \rangle - u_p v_p \langle \hat{\gamma}_{p0}^+ \hat{\gamma}_{p0} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta_p}{E_p} \tanh \frac{\beta E_p}{2} \end{aligned} \quad (14.86)$$

从而能隙函数

$$\begin{aligned} \Delta_p &= \sum_{p'} V_{pp'} \chi_{p'} = -\frac{1}{2} \sum_{p'} V_{pp'} \frac{\Delta_{p'}}{E_{p'}} \tanh \frac{\beta E_{p'}}{2} \\ &= \frac{V_0}{2} \sum_{\substack{p' \\ \left| \frac{p'^2}{2m} - \mu \right| \leq \Delta E}} \frac{\Delta_{p'}}{\sqrt{\varepsilon_{p'}^2 + \Delta_{p'}^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon_{p'}^2 + \Delta_{p'}^2}}{2k_B T} \end{aligned} \quad (14.87)$$

上式说明能隙函数除了求和条件外与 $\mathbf{p}$ 不相关，因此可以写成分段函数

$$\Delta_p = \begin{cases} \Delta(T) & \left| \frac{p^2}{2m} - \mu \right| \leq \Delta E \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (14.88)$$

把式(14.88)代入式(14.87)，得

$$\frac{V_0}{2} \sum_p \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2(T)}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2(T)}}{2k_B T} = 1 \quad (14.89)$$

求和换成积分，得到

$$\frac{V_0}{2} \int_{\pm \Delta p} \frac{\tanh \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2(T)} \right)}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2(T)}} g(\varepsilon) d\varepsilon = V_0 \int_0^{\Delta \varepsilon} \frac{\tanh \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} g(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (14.90)$$

其中 $g(\varepsilon)$ 为能态密度。因为积分区域限制在费米面附近，所以可以近似地用费米面上的态

密度来代替 $g(\varepsilon)$ ：

$$g(\varepsilon) \approx g_0 = \frac{mp_F}{\pi^2 \hbar^3} \quad (14.91)$$

从而得到 **BCS** 的能隙方程

$$g_0 V_0 \int_0^{\Delta\varepsilon} \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} d\varepsilon = 1 \quad (14.92)$$

当 $T \rightarrow 0$ K 时有

$$\tanh \frac{E_k}{2k_B T} \rightarrow 1 \quad (14.93)$$

则

$$\begin{aligned} g_0 V_0 \int_0^{\Delta\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(0)}} d\varepsilon &\approx g_0 V_0 \sinh^{-1} \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta(0)} = 1 \\ \Rightarrow \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta(0)} &= \sinh\left(\frac{1}{g_0 V_0}\right) \end{aligned} \quad (14.94)$$

当相互作用很弱时, $g_0 V_0 \ll 1$, 有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta(0)} &\approx \frac{1}{2} \exp\left(\frac{1}{g_0 V_0}\right) \\ \Rightarrow \Delta(0) &= 2\Delta\varepsilon \exp\left(-\frac{1}{g_0 V_0}\right) \end{aligned} \quad (14.95)$$

这就是**绝对零度**时的能隙。

14.4.3. 临界温度与普适常数

由于在 $T > T_c$ 时能谱将从元激发谱回到正常能谱, 所以转变温度 T_c 处

$$\Delta(T_c) = 0 \quad (14.96)$$

利用这一点可以求出**超导的临界温度**, 由式(14.92)可得

$$\begin{aligned} 1 &= g_0 V_0 \int_0^{\Delta\varepsilon} \frac{\tanh\left(\frac{1}{2} \beta_c \varepsilon\right)}{\varepsilon} d\varepsilon = g_0 V_0 \int_0^{\frac{1}{2} \beta_c \Delta\varepsilon} \frac{\tanh x}{x} dx = g_0 V_0 \ln(1.13 \beta_c \Delta\varepsilon) \\ \Rightarrow T_c &= \frac{1.13}{k_B} \Delta\varepsilon \exp\left(-\frac{1}{g_0 V_0}\right) \end{aligned} \quad (14.97)$$

超导体的 $\Delta\varepsilon \sim \hbar \omega_D$, 其中 ω_D 是德拜频率, 而 $\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$, 其中 M 是粒子质量, 所以

有 $T_c \sim 1/\sqrt{M}$ 。由式(14.95)和(14.97), 得到与材料无关的**普适常数**

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.77 \quad (14.98)$$