目　录

第 1 章　经典系综

统计力学研究的对象是由大量粒子所组成的体系，即所谓的大数系统、或多体系统。这类系统中所发生的过程，在一般的概率理论中，谓之大数现象；在物理上，就是所谓的热现象。热现象是大块物质在宏观上、整体上呈现出来的物理性质。通常，这些大块物质包含摩尔（mole）量级的微观粒子。这些微观粒子，例如，气体中的原子或分子、晶体中的离子和电子、辐射场中的光子、等等，都遵从量子力学的运动规律。统计物理学的目的，就是要从微观粒子的动力学行为出发，应用统计的方法，解释大块物质在宏观上、整体上表现出来的热性质。由此而建立的统计物理称为量子统计力学。当然，如果微观粒子的动力学行为，在某些情形下，可用经典力学近似描写的话，则亦可建立相应的经典统计力学。显然，经典统计力学只是量子统计力学的经典极限。

在本书中，我们将主要介绍并研讨量子统计力学的系综理论，包括它的基本框架和应用。然而，历史上，系综理论首先是由Gibbs在经典统计力学中获得的，该理论现谓之经典系综理论，它是建立在经典力学的哈密顿体系之上的。量子系综理论是经典系综理论的推广。为了看清这种推广过程，也为了更好地理解系综理论，作为前导，我们有必要先简明扼要地回顾一下Gibbs经典统计系综理论的基本原理与基本架构，这就是本章的基本内容。

§1.1　经典系综的基本框架

Gibbs在1902年发表了他的专著：《统计力学的基本原理》(“Elementary Principles in Statistical Mechanics”)。在此专著中，他提出并构造了一种新的统计力学——系综理论，该理论给出了一套如何从微观粒子的动力学行为出发，应用统计方法，计算大块宏观物体的热力学量的基本框架。经过一段时间之后，人们逐渐普遍地接受了这种新的统计理论。

Gibbs的系综理论是基于经典力学的哈密顿体系的。按照哈密顿力学，系统的动力学态可用相空间（phase space）的点代表。相空间是由系统中所有粒子的广义坐标与广义动量构成的。假如一个微观粒子具有 s 个经典自由度，那么它就有 s 个广义坐标和 s 个广义动量。进一步，假如系统总共含有 N 个微观粒子，那么系统就具有 Ns 个广义坐标和 Ns 个广义动量。这 Ns 个广义坐标与 Ns 个广义动量一起所构成 $2Ns$ 维空间就是系统的相空间。记相空间的点为 (q,p)，

$$(q,p) := (q_1,\cdots,q_{Ns},p_1,\cdots,p_{Ns})$$

当系统随时间演化时，广义坐标 q 与个广义动量 p 都是时间 t 的函数，也就是说，

$$q_i = q_i(t), \tag{1.1.1a}$$

$$p_i = p_i(t), \tag{1.1.1b}$$

其中，$i = 1, \cdots, Ns$ 。因此，当系统随时间演化时，代表系统的相点将在相空间中产生一条曲线，这条曲线通常就称之为系统在相空间的轨迹。物理上，相空间的轨迹描写了系统动力学态随时间的演化。又，根据哈密顿力学，系统动力学态 (q, p) 随时间的演化可由哈密顿正则运动方程确定，

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \tag{1.1.2a}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \tag{1.1.2b}$$

其中，$i = 1, \cdots, Ns$ ，H 是系统的哈密顿量，

$$H = H(q, p, t).$$

这里，按照惯例，$\dot{q}_i$ 表示 q_i 对时间 t 的导数，$\dot{p}_i$ 亦复如是。事实上，哈密顿正则运动方程就是相空间轨迹满足的常微分方程组。在一定的初值条件下，该微分方程组有唯一解，换句话说，通过相空间的任一点，只存在唯一的一条轨迹满足哈密顿正则运动方程。这意味着，系统在相空间的轨迹是互不相交的，无论它有多少条，因为，否则的话，通过交点，系统就至少有两条轨迹，若取此交点作为初值，那就违背了解的唯一性了。

有时，为了同系统的热力学态相区别，通常称系统的动力学态为微观态，而称热力学态为宏观态。微观态的演化是由哈密顿正则运动方程直接支配的。统计物理的根本目标，就是希望从系统的微观态统计导出系统的宏观态，因而超越热力学，以期获得对热现象的更彻底的认识。Gibbs的系综理论就是实现这一目标的理论方案之一，也是迄今最为成功的方案。

为了讲述Gibbs的系综理论，我们最好使用正则运动方程的等价形式，那就是泊松括号（Poisson bracket）。泊松括号的另一好处是，它有量子力学对应。为了引进泊松括号，让我们考虑微观态 (q, p) 的一个态函数 $O(q, p)$ ，它的运动方程不难从上述的哈密顿正则运动方程导出。首先，利用复合函数求导的链式法则，我们有

$$\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{Ns} \left(\frac{\partial O}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial O}{\partial p_i}\dot{p}_i \right), \tag{1.1.3}$$

进一步，代入哈密顿正则运动方程(1.1.2a)和(1.1.2b)，我们得

$$\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{Ns} \left(\frac{\partial O}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial O}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right). \tag{1.1.4}$$

一般地，两个态函数 A 与 B 的泊松括号定义为

$$\{A, B\} := \sum_{i=1}^{Ns} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i} \right). \tag{1.1.5}$$

引用泊松括号，微观态函数的动力学方程(1.1.4)可以写为以下简洁的形式，

$$\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t} = \{O, H\}. \tag{1.1.6}$$

此式是经典力学的基本动力学方程。容易知道，当微观态函数 O 分别取为 q_i 和 p_i 时，上式就分别退化为(1.1.2a) 和(1.1.2b)。由此可知，上式是由正则运动方程导出的，而正则运动方程又可视为该式的推论，因而上式与正则运动方程相互等价。

在经典力学的框架内，微观态函数都是可观察量，故又称力学量。上式表明，当一个力学量与系统哈密顿量的泊松括号等于零时，该力学量就是一个守恒量或运动积分。特别地，每一个保守力学系统的哈密顿量本身都是一个守恒量，

$$H(q, p) = E, \tag{1.1.7}$$

其中，E 是一个常量，它代表系统的总能量。在相空间里，上式可表示为一个 $2Ns-1$ 维曲面，称为能量曲面。因此，一个保守系统的相轨道一定位于能量曲面上。

现在，我们来考虑一个集合（set），该集合的每一个成员（member，or element）都是一个经典的力学系统（mechanical system），并且所有成员都具有相同自由度以及相同的哈密顿量，然而，不同的成员却具有不同的初值条件。另外，各成员系统是相互独立的，是没有相互作用的。这样的一个集合，我们称之为系综（ensemble）。系综也可以设想为由某一给定系统及其所有可能的复制品所组成的一个集合，要注意的是，这些复制品不是完全拷贝（copy），它们只拷贝了哈密顿量，而不拷贝初值条件。从相空间看，对于任意确定的时间，系综就是一群分布在相空间的点，其中每一点代表系综中的一个成员。随着时间的演化，系综的每一个代表点都在相空间中运动，并产生一条轨道。这些轨道各各不同，并且，如前所述，它们是不会相交的。系综的这种运动可以形象地比喻为流体的流动。显然，在流动的过程中，成员系统既不会产生，也不会湮灭，即系综中成员系统的总数是守恒的。设 D 是相空间中代表点的数密度，$D = D(q, p, t)$，由于成员系统的总数是守恒的，我们有

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{Ns}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(D\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(D\dot{p}_i)\right]. \tag{1.1.8}$$

上式其实就是 $2Ns$ 维相空间中流体的连续性方程。容易看出，它是三维欧氏空间中普通流体，例如水，的连续性方程的高维推广，

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{j} = -\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\dot{x}_i), \tag{1.1.9}$$

其中，$\rho = \rho(x_1, x_2, x_3, t)$ 和 $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v} = \rho(x_1, x_2, x_3, t)(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$ 分别为流体的数密度与流密度。这两个等式的证明是一样的，它们都是成员数守恒的结果，唯一的差别就是维数的高低。为了方便与直观起见，我们下面仅给出式(1.1.9) 的证明。

以点 (x_1, x_2, x_3) 为中心，在三维欧氏空间中取一小长方体:

$$[x_1-\Delta x_1/2, x_1+\Delta x_1/2]\times[x_2-\Delta x_2/2, x_2+\Delta x_2/2]\times[x_3-\Delta x_3/2, x_3+\Delta x_3/2].$$

由 $\rho(x_1,x_2,x_3,t)$ 之定义，此长方体在单位时间内增加的粒子数显然等于

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint \rho(y_1,y_2,y_3,t)\,\mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3, \tag{1.1.10}$$

其中，y_1 的积分下、上限分别为 $x_1-\Delta x_1/2$ 和 $x_1+\Delta x_1/2$，y_2 的积分下、上限分别为 $x_2-\Delta x_2/2$ 和 $x_2+\Delta x_2/2$，y_3 的积分下、上限分别为 $x_3-\Delta x_3/2$ 和 $x_3+\Delta x_3/2$。以下，凡是涉及 y_1，y_2 和 y_3 的积分，下、上限皆准此，就不一一说明了。交换求导与积分的次序，上式也可以写为如下形式，

$$\iiint \frac{\partial}{\partial t}\rho(y_1,y_2,y_3,t)\,\mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3. \tag{1.1.11}$$

另一方面，单位时间内通过表面流进小长方体的粒子数为

$$\begin{aligned}
&\iint \mathbf{j}(x_1-\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)\cdot\mathbf{e}_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3+\iint \mathbf{j}(x_1+\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)\cdot(-\mathbf{e}_1)\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\\
&+\iint \mathbf{j}(y_1,x_2-\Delta x_2/2,y_3,t)\cdot\mathbf{e}_2\mathrm{d}y_3\mathrm{d}y_1+\iint \mathbf{j}(y_1,x_2+\Delta x_2/2,y_3,t)\cdot(-\mathbf{e}_2)\mathrm{d}y_3\mathrm{d}y_1\\
&+\iint \mathbf{j}(y_1,y_2,x_3-\Delta x_3/2,t)\cdot\mathbf{e}_3\mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2+\iint \mathbf{j}(y_1,y_2,x_3+\Delta x_3/2,t)\cdot(-\mathbf{e}_3)\mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\\
=&-\iint[j_1(x_1+\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)-j_1(x_1-\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)]\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\\
&-\iint[j_2(y_1,x_2+\Delta x_2/2,y_3,t)-j_2(y_1,x_2-\Delta x_2/2,y_3,t)]\mathrm{d}y_3\mathrm{d}y_1\\
&-\iint[j_3(y_1,y_2,x_3+\Delta x_3/2,t)-j_3(y_1,y_2,x_3-\Delta x_3/2,t)]\mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2,
\end{aligned} \tag{1.1.12}$$

其中，$\pm\mathbf{e}_i$，$i=1,2,3$，分别是小长方体六个表面的单位法矢，

$$j_i(x_1,x_2,x_3)=\mathbf{j}(x_1,x_2,x_3)\cdot\mathbf{e}_i,\qquad i=1,2,3. \tag{1.1.13}$$

利用Newton-Leibnitz公式，我们有

$$j_1(x_1+\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)-j_1(x_1-\Delta x_1/2,y_2,y_3,t)=\int\frac{\partial}{\partial y_1}j_1(y_1,y_2,y_3,t)\,\mathrm{d}y_1, \tag{1.1.14a}$$

$$j_2(y_1,x_2+\Delta x_2/2,y_3,t)-j_2(y_1,x_2-\Delta x_2/2,y_3,t)=\int\frac{\partial}{\partial y_2}j_2(y_1,y_2,y_3,t)\,\mathrm{d}y_2, \tag{1.1.14b}$$

$$j_3(y_1,y_2,x_3+\Delta x_3/2,t)-j_3(y_1,y_2,x_3-\Delta x_3/2,t)=\int\frac{\partial}{\partial y_3}j_3(y_1,y_2,y_3,t)\,\mathrm{d}y_3. \tag{1.1.14c}$$

于是，单位时间内通过表面流进小长方体的粒子数可以写为以下形式，

$$-\iiint \mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial y_i}j_i(y_1,y_2,y_3,t). \tag{1.1.15}$$

因为粒子数守恒，所以上式同式(1.1.11)相等，

$$\iiint \mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\,\frac{\partial}{\partial t}\rho(y_1,y_2,y_3,t)=-\iiint \mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial y_i}j_i(y_1,y_2,y_3,t). \tag{1.1.16}$$

现在，我们来求上式的体积导数:

$$\begin{aligned}&\lim_{\Delta x_1\to 0}\lim_{\Delta x_2\to 0}\lim_{\Delta x_3\to 0}\frac{1}{\Delta V}\iiint \mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\,\frac{\partial}{\partial t}\rho(y_1,y_2,y_3,t)\\ =&-\lim_{\Delta x_1\to 0}\lim_{\Delta x_2\to 0}\lim_{\Delta x_3\to 0}\frac{1}{\Delta V}\iiint \mathrm{d}y_1\mathrm{d}y_2\mathrm{d}y_3\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial y_i}j_i(y_1,y_2,y_3,t).\end{aligned} \tag{1.1.17}$$

其中，ΔV 是小长方体的体积，$\Delta V=\Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3$。利用积分中值定理，两边体积导数易得，我们有

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x_1,x_2,x_3,t)=-\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}j_i(x_1,x_2,x_3,t), \tag{1.1.18}$$

也即

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\nabla\cdot\mathbf{j}. \tag{1.1.19}$$

式(1.1.9)得证。容易看出，这个证明本质上与维数无关，它的高维版本是显而易见的，于是，我们有(1.1.8)。

方程(1.1.8)右边的散度还可进一步化简，注意到

$$\frac{\partial}{\partial q_i}(D\dot{q}_i)+\frac{\partial}{\partial p_i}(D\dot{p}_i)=\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i+D\left(\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}+\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}\right), \tag{1.1.20}$$

利用哈密顿正则运动方程(1.1.2a)和(1.1.2b)，我们有

$$\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}+\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}=\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}=0. \tag{1.1.21}$$

于是，我们得到

$$\frac{\partial D}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{Ns}\left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i\right). \tag{1.1.22}$$

再次利用哈密顿正则运动方程(1.1.2a)和(1.1.2b)，上式简化为

$$\frac{\partial D}{\partial t}+\{D,H\}=0. \tag{1.1.23}$$

这是系综代表点密度随时间演化的动力学方程。

考虑到系综中成员系统的总数是守恒的，

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,D(q,p,t)=N, \tag{1.1.24}$$

其中，$\mathrm{d}q\mathrm{d}p:=\prod_{i=1}^{Ns}\mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i$ 是相空间的体积元，N 是系综中成员系统的总数，我们还可以引进归一化的代表点密度 ρ，

$$\rho:=\frac{D(q,p,t)}{N}. \tag{1.1.25}$$

自然，ρ 仍就是 q、p 和 t 的函数，$\rho=\rho(q,p,t)$。重要的是，

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho(q,p,t)=1. \tag{1.1.26}$$

上式表明 ρ 在全相空间是归一化的。

另外，从方程(1.1.23)易得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\{\rho, H\}=0. \tag{1.1.27}$$

此式就是所谓的刘维定理（Liouville's theorem），有时，又称为刘维方程（Liouville's equation）。显然，刘维方程是一个关于时间和空间的一阶线性齐次偏微分方程，

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\sum_{i=1}^{Ns}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i}-\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right)=0, \tag{1.1.28}$$

它的求解需要一定的初值与边值条件。在一定的初值与边值条件下，系综自初始时刻以后的归一化数密度函数 $\rho(q,p,t)$ 就完全确定了。

注意到 $\rho=\rho(q,p,t)$, 我们有

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial \rho}{\partial t}+\sum_{i=1}^{Ns}\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right). \tag{1.1.29}$$

于是，刘维方程还可表为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0. \tag{1.1.30}$$

上式说明，系综的密度函数在运动中保持不变，也就是说，代表点在相空间的运动过程中没有集中或分散的倾向，而保持原来的密度不变。显然，方程(1.1.27)和(1.1.30)是相互等价的。

由以上讨论可知，刘维方程是一个纯粹的力学结果，它当然是属于决定论的(deterministic)。然而，另一方面，非常直观地，归一化的代表点密度具有概率密度(probability density)所需要的一切数学性质。正基于此，Gibbs将归一化的代表点密度诠释(interpret)为概率密度。这一诠释改变了系综的属性，它不再是决定论式的，而是概率论式的(probabilistic)了，因而具有不确定性(uncertainty，or fluctuation(涨落))。这一在物理上的统计诠释(statistical interpretation)是Gibbs系综理论最基本的假定(postulate or axiom，数学工作者译之曰公理)，位居第一(读者于此，可以将Gibbs关于Liouville方程的统计诠释与Born 关于Schrödinger方程的统计诠释对比一下，二者在数学方面都是基于连续性方程以及密度函数的非负性的)。

另外，Gibbs系综理论还假定，任一个微观观察量 $O(q,p)$ 的概率平均 $\langle O\rangle$ 就是相应的宏观观察量,

$$\langle O\rangle:=\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\; O(q,p)\rho(q,p,t). \tag{1.1.31}$$

这条假定同样是基本的，位居第二。该假定的重要性在于，它建立了微观观察量与宏观观察量之间的对应关系。为了方便，以后称上式所代表的平均为系综平均。作为这款假定的一个重要的应用，如果取 $O=H(q,p)$ 进行系综平均，我们就得到系统的热力学内能 U ,

$$U=\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\; H(q,p)\rho(q,p,t). \tag{1.1.32}$$

在此，提请读者注意的是，上述假定的逆命题并不成立，并非任意一个宏观观察量都是某一微观观察量的系综平均。换句话说，在Gibbs系综理论里，宏观观察量与微观观察量二者之间不是一一对应的。等到将来我们讨论完Gibbs系综理论的热观以后，这一点自然就会清楚的。

由式(1.1.31)可见，宏观观察量 $\langle O\rangle$，作为系综平均，一般是时间 t 的函数：$\langle O\rangle = \langle O\rangle(t)$。当且仅当系综的概率密度 ρ 不显含时间 t 时，宏观观察量 $\langle O\rangle$ 才与时间 t 无关。因此，宏观平衡态应该对应于系综概率密度不显含时间的情形，

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \tag{1.1.33}$$

而宏观非平衡态则应该对应于系综概率密度显含时间的情形。通常，人们称前者为平衡统计，而称后者为非平衡统计。

对于平衡统计，将上式代入刘维方程(1.1.27)，即得

$$\{\rho, H\} = 0. \tag{1.1.34}$$

在此，值得指出，在统计平衡的情形下，不但系综的概率密度 ρ 不应显含时间 t，就是系统的哈密顿量 H，也不应显含时间 t。这是因为，从物理上看，如果系统的哈密顿量 H 显含时间 t，则系统的一些宏观观察量，例如，能量，一定随时间 t 而显著变化，因而系统必然处于非平衡态。换句话说，仅当系统哈密顿量 H 不显含时间 t 时，刘维方程才可能有概率密度 ρ 不显含时间 t 的解，也即，系统哈密顿量不显含时间是存在统计平衡解的必要条件。现在，因为概率密度 ρ 不应显含时间，故哈密顿量 H 也不显含时间，于是，从上式不难得知，平衡系综的概率密度是一个运动积分。这是平衡系综的一条很重要的性质。然而，仅此尚不能完全确定系综概率密度函数 $\rho(q,p)$ 的构造，这是因为上式是 $2Ns$ 维相空间的一阶偏微分方程，

$$\sum_{i=1}^{Ns}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) = 0, \tag{1.1.35}$$

若要定解，则需要象边界情况一类的条件。关于此点，也可从另一角度来讨论，按偏微分方程论，哈密顿正则运动方程(1.1.2)是刘维方程(1.1.27)的特征方程组，因此，刘维方程的通解（又称通积分）应为哈密顿正则运动方程所有积分的任意函数。这就意味着，在统计平衡的情形下，系综的概率密度 ρ 是多体系统全部的基本而独立的运动积分的函数，

$$\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{M}, N, \cdots), \tag{1.1.36}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，由于它不含时间，当然是系统的一个基本守恒量；$\mathbf{P}$ 是系统的总动量，如果系统具有平移对称性，那么它也是系统的一个基本守恒量；$\mathbf{M}$ 是系统的总角动量，如果系统是空间各向性的，它也是系统的一个基本守恒量；N 是系统的总粒子数，如果系统中粒子不发生产生与湮灭现象，它也是系统的一个基本守恒量，$\cdots\cdots$。如此看来，要想知道平衡系综的概率密度函数的完全构造，就必须事先知道系统的所有基本而独立运动积分。然而，对于自由度为大数的系统，要找出其所有的基本而独立运动积分是非常困难的，实际上，是不可能的。对此，Gibbs行深简易功夫，大手笔一挥，断言：由孤立系统所组成的系综的平衡分布为等概率概型，

$$\rho(q,p) = C, \tag{1.1.37}$$

其中，C 是一常量，其值可由归一化条件确定。通常，称该断言为等概率假定，这是Gibbs系综的第三条基本假定。又，称由等概率假定所代表的系综为微正则系综（microcanonical ensemble）。显然，对

于孤立系统而言，上式可以说是方程(1.1.33)最简易的解。这种简易解，或Gibbs断言，的合理性，等到将来我们建立了熵的统计表示以后，是可以理解的。从统计上看，它是最大熵解，因而与热力学的基本结论——孤立系统到达平衡态时，系统的熵最大——是一致的。

微正则系综的成员为孤立系统，它们的能量都是相同的，

$$H(q,p)=E, \tag{1.1.38}$$

其中，E 为常量。因此，从几何上看，微正则系综的所有成员系统的轨道均应位于相空间中的等能量曲面上。等概率假定(1.1.37)说明，在此能量曲面上，概率密度是常数，不随位置而变化。简言之，对于任何时刻，在相空间的等能量曲面(1.1.38)上，各个微观态（严格地说，各个微观态在曲面上的等面积邻域，因为对每一个微观态而言，其概率恒为零）出现的机会是均等的，没有哪一个态具有比其它态更多的优势。

有时，为了数学上处理的方便，可以先取定一非常薄的能壳区，使得

$$\rho=\rho(H)=\begin{cases}C, & E\leq H\leq E+\Delta E\\ 0, & \text{otherwise,}\end{cases} \tag{1.1.39}$$

其中，

$$C=\left(\int_E^{E+\Delta E}\mathrm{d}q\mathrm{d}p\right)^{-1}. \tag{1.1.40}$$

然后，计算系综平均，并在计算的最后取极限：$\Delta E\to 0$，

$$\langle O\rangle=\lim_{\Delta E\to 0}\int\mathrm{d}q\mathrm{d}p\,O(q,p)\rho(q,p,t). \tag{1.1.41}$$

在概率论的发展史上，等概率分布属于所谓的古典概型。在古典时期，人们认为等概率概型可以作为一切概率现象的基础，并希望从等概率分布出发导出其它一切随机现象的概率分布。后来发现，这样的观念并不总是正确的，有时会导致佯谬（paradox）。这种奇异最终导致俄罗斯学者科尔莫戈罗夫（Kolmogorov），于1933 年，提出了概率论的公理化结构，从而奠定了近代概率理论的基础。虽然如此，古典时期的概率观念对于Gibbs平衡系综却是正确的：微正则系综可以作为一切平衡分布的基础，从微正则系综出发可以导出其它所有平衡系综的概率分布。

以上三条基本假定构成了Gibbs经典系综理论的基本框架。从此基本框架出发，可以讨论诸多的宏观热现象。其中，最重要，也是首当其冲的问题，莫过于热本身的微观解释，也就是所谓的统计热观，它当然而且应该是热力学宏观热观的深化，其中心议题就是三个极其重要的物理概念：温度（temperature）、热量（heat）和熵（entropy）。下面，我们就来着手处理这一问题，建立系综理论的热观。我们打算这样来做：一边从微正则系综出发来推导新的平衡系综，一边来研讨温度、热量和熵的统计意义。这样做的好处是，我们不但理解了系综理论的热观，也学会了如何从微正则系综出发来导出实用的平衡系综，为Gibbs系综的应用打下基础。

§1.2 经典正则系综

首先，让我们从微正则系综来导出正则系综（canonical ensemble）。正则系综描述的是一个与恒温大热源到达平衡的系统的概率分布，其中系统与热源可交换热量，但既不交换粒子，也不交换功。

我们把热源与系统联合起来看作一个孤立系统，它的哈密顿量 H 为

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \tag{1.2.1}$$

其中，H_1 和 H_2 分别表示系统和热源的哈密顿量，H_{12} 则是二者之间的相互作用。由于系统同热源的相互作用主要集中在二者的交界面附近，这部分的粒子总数（或自由度数）远远小于宏观系统的粒子总数（或自由度总数）（自然更是远远小于巨大热源的粒子总数（或自由度总数）），因而这部分的能量要远远小于系统的能量，即 $H_{12} \ll H_1$（当然更远远小于热源的能量，$H_{12} \ll H_2$，但是，这里我们主要关心的是目标系统而不是它的外部热环境，要求边界效应微弱，以便能够得到系统的本征性质），简言之，系统同热源的相互作用是一个微弱的交界面效应，可以近似略去（读者于此，可以与固体物理学中的Born-von Karman boundary condition对比一下）。于是，我们就有

$$H = H_1 + H_2. \tag{1.2.2}$$

容易知道，目标系统的概率分布为联合系的概率分布的边缘分布（marginal distribution）。下面我们就来求此边缘分布。设系统与联合系的概率密度分别为 ρ_1 和 ρ，那么，

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \lim_{\Delta E\to 0}\int \mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2\,\rho(q_1,p_1,q_2,p_2) \\
&= \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\int_{E-H_1}^{E-H_1+\Delta E}\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2}{\int_{E}^{E+\Delta E}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}p_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2} \\
&= \frac{\Omega_2(E-H_1)}{\Omega(E)},
\end{aligned} \tag{1.2.3}$$

其中，(q_1,p_1) 和 (q_2,p_2) 分别为系统和热源的广义坐标和广义动量，E 是联合系的总能量。在上式中，关于热源的积分上下限，我们使用了近似式(1.2.2)。于是，我们得

$$\rho_1(H_1) = \frac{\Omega_2(E-H_1)}{\Omega(E)}. \tag{1.2.4}$$

欲从此式定出 $\rho_1(H_1)$，我们尚需要两条数学上的引理。

引理1.2.1. *如果 $f(x)$ 是实连续函数，不恒为零，且对一切实数 x 和 y 均成立*

$$f(x)f(y) = f(x+y), \tag{1.2.5}$$

那么，

$$f(x) = e^{-\gamma x}. \tag{1.2.6}$$

其中，γ 是某一实常数。

证明. 首先，取 $x = y = 0$，并利用条件(1.2.5)，易得

$$\left[f(0)\right]^2 = f(0), \tag{1.2.7}$$

因此，$f(0) = 0$，或者 $f(0) = 1$。若为前者，则由条件(1.2.5)，得

$$f(x) = f(x)f(0) = 0. \tag{1.2.8}$$

此式显与题设—— $f(x)$ 不恒为零——矛盾，故 $f(0)=1$ 。

其次，取 $x=y=z/2$ ，其中 z 是实数，并利用条件(1.2.5)，我们有

$$f(z)=\left[f\left(\frac{z}{2}\right)\right]^2\geq 0, \tag{1.2.9}$$

也就是说，实函数 $f(x)$ 非负。

再次，反复使用式(1.2.5)，对任意正整数 n 以及任意实数 x ，有

$$f(nx)=\left[f(x)\right]^n. \tag{1.2.10}$$

于上式中取 $x=1/n$ ，得

$$f(1)=\left[f\left(\frac{1}{n}\right)\right]^n. \tag{1.2.11}$$

注意到，函数 $f(x)$ 是非负的，故 $f(1)\geq 0$ ， $f(1/n)\geq 0$ 。于是，从上式得

$$f\left(\frac{1}{n}\right)=[f(1)]^{\frac{1}{n}}. \tag{1.2.12}$$

因此，对任意正整数 m 和 n ，成立以下等式，

$$f\left(\frac{m}{n}\right)=\left[f\left(\frac{1}{n}\right)\right]^m=[f(1)]^{\frac{m}{n}}. \tag{1.2.13}$$

又，$f(0)=1$ ，因此，上式对一切非负有理数成立。

复次，取 $y=-x$ ，并利用条件(1.2.5)，同时注意到 $f(0)=1$ ，得

$$f(-x)=[f(x)]^{-1}. \tag{1.2.14}$$

联合以上两式，知式(1.2.13)对一切有理数均成立。

最后，由于有理数集合在实数集合中是稠密的，即任何一个实数 x 都可以看做是某一有理数序列 $\{q_n\}$ （ $n=1,2,\cdots$ ）的极限，

$$x=\lim_{n\to+\infty}q_n, \tag{1.2.15}$$

并注意到 $f(x)$ 是连续函数，因此，式(1.2.13)对一切实数均成立，即

$$f(x)=f(\lim_{n\to+\infty}q_n)=\lim_{n\to+\infty}f(q_n)=\lim_{n\to+\infty}[f(1)]^{q_n}=[f(1)]^{\lim_{n\to+\infty}q_n}=[f(1)]^x. \tag{1.2.16}$$

又，因为 $f(x)$ 非负，且不恒为零，所以由有上式知 $f(1)>0$ 。令

$$\gamma=-\ln f(1), \tag{1.2.17}$$

我们有

$$f(x)=\mathrm{e}^{-\gamma x}. \tag{1.2.18}$$

即结论(1.2.6)对一切实数均成立。引理得证。 ■

引理1.2.2. 如果 $f(x)$ 和 $g(x)$ 都是不恒等于零的连续实函数，并且对一切实数 x 和 y 均成立

$$f(x)g(y) = h(x+y), \tag{1.2.19}$$

其中，$h(x)$ 是某一实函数，那么，

$$f(x) = ae^{-\gamma x}, \tag{1.2.20}$$

其中，a 和 γ 是均是实常数，并且 $a \neq 0$。

证明. 首先，假设 $f(0)=0$，那么，由条件(1.2.19)得

$$h(y) = f(0)g(y) \equiv 0. \tag{1.2.21}$$

又，因为 $g(y)$ 不恒等于零，所以必然存在一个实数 α，使得 $g(\alpha) \neq 0$。再用条件(1.2.19)，得

$$f(x) = \frac{h(x+\alpha)}{g(\alpha)} \equiv 0. \tag{1.2.22}$$

上式同题设—— $f(x)$ 不恒等于零——矛盾，故 $f(0) \neq 0$。同理可得 $g(0) \neq 0$。

其次，取 $x=z$，$y=0$，其中 z 是一实数，由式(1.2.19)得

$$f(z)g(0) = h(z). \tag{1.2.23}$$

同理，取 $x=0$，$y=z$，又得

$$f(0)g(z) = h(z). \tag{1.2.24}$$

联立以上两式，有

$$g(0)f(z) = f(0)g(z) = h(z). \tag{1.2.25}$$

两边同时除以 $f(0)g(0)$，则有

$$\frac{f(z)}{f(0)} = \frac{g(z)}{g(0)} = \frac{h(z)}{h(0)}. \tag{1.2.26}$$

记此共同之比值为 $p(z)$，则

$$f(z) = f(0)p(z), \tag{1.2.27}$$

$$g(z) = g(0)p(z), \tag{1.2.28}$$

$$h(z) = h(0)p(z). \tag{1.2.29}$$

将它们代入式(1.2.19)，得

$$p(x)p(y) = p(x+y). \tag{1.2.30}$$

由引理1.2.1知

$$p(x) = \mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.31}$$

其中，γ 是一实常数。由此得

$$f(x) = a\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.32}$$

其中，$a=f(0)\neq 0$ 是一实常数。引理得证。 ■

从上面的证明过程可见，常数 γ 为三个函数，$f(x)$ 、$g(x)$ 和 $h(x)$ ，共同所有之因子，

$$f(x)=a\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.33}$$

$$g(x)=b\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.34}$$

$$h(x)=c\mathrm{e}^{-\gamma x}. \tag{1.2.35}$$

这一点是重要的，我们下面将要用到。至于三个系数，$a=f(0)$ 属于 $f(x)$ 自身；$b=g(0)$ 属于 $g(x)$ 自身；而 $c=ab$ 。另外，如果函数 f 和 g 还含有其它的变量或参变量，例如，f 除变量 x 外，还含有变量 $r_1,\cdots,r_m$ ，g 除含有变量 y 外，还含有变量 $s_1,\cdots,s_n$, 即

$$f=f(x,r_1,\cdots,r_m), \tag{1.2.36}$$

$$g=g(y,s_1,\cdots,s_n), \tag{1.2.37}$$

$$h=h(x+y,r_1,\cdots,r_m,s_1,\cdots,s_n), \tag{1.2.38}$$

那么，我们不难得知, 上面的结论仍然成立，只是系数 a 现在不再是常数，而是变量 $r_1,\cdots,r_m$ 的函数而已，同样地，系数 b 也不再是常数，而是变量 $s_1,\cdots,s_n$ 的函数. 也就是说,

$$f(x)=a(r_1,\cdots,r_m)\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.39}$$

$$g(x)=b(s_1,\cdots,s_n)\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.40}$$

$$h(x)=c(r_1,\cdots,r_m,s_1,\cdots,s_n)\mathrm{e}^{-\gamma x}, \tag{1.2.41}$$

其中，

$$c(r_1,\cdots,r_m,s_1,\cdots,s_n)=a(r_1,\cdots,r_m)b(s_1,\cdots,s_n). \tag{1.2.42}$$

这个结果，我们下面也会用到。

现在，回到式(1.2.4)，我们有

$$\rho_1(H_1)g(H_2)=h(H_1+H_2), \tag{1.2.43}$$

其中，

$$g(H_2)=\frac{1}{\Omega_2(E-H_1)}, \tag{1.2.44}$$

$$h(H_1+H_2)=\frac{1}{\Omega(E)}. \tag{1.2.45}$$

利用引理1.2.2，得

$$\rho_1(H_1)=A\mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{1.2.46}$$

其中，A 和 β 均是实常数。上式即是正则系综的概率分布密度。

前面业已指出，常数 β 是函数 $\rho_1(H_1)$ 与函数 $g(H_2)$ 共同所有之因子。又，从上易知，函数 $\rho_1(H_1)$ 描写的是目标系统；函数 $g(H_2)$ 描写的是热源（目标系统的环境）。因此，从物理上看，常数 β 的存在说明，当系统与热源到达热平衡时，二者之间存在一个双边共同所有的因子。这与热力学第零定律，也就是热平衡定律，是一致的，因此，我们得到了热力学第零定律，或者说温度，的系综解释。这种统计解释也说明，β 应该是系统温度的函数。

至于常数 A，它属于系统本身，与热源无关，我们可以通过归一化条件来确定它，

$$A\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H_1}=1, \tag{1.2.47}$$

也即

$$A=\left(\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H_1}\right)^{-1}. \tag{1.2.48}$$

在上面的推导过程中，我们只显式地写出了函数 h 或 Ω 对能量的依赖关系，而隐去了 h 或 Ω 的其它自变量或参变量，如果它们存在的话；对于函数 ρ_1 与 h （或 Ω_2 ），亦复如是。从引理1.2.2后面的讨论易知，这样的简省，并不影响上面的结果。例如，对于 ρ_1，所隐去的那些参变量（例如，目标系统的体积和粒子总数），事实上，都已自动地包含在常数 A 中了。

从物理上看，能量越高的态，出现的概率应该越小，于是，式(1.2.46)表明, 因子 β 应该是正的，$\beta>0$。为了具体地确定因子 β，我们注意到，上面的推导意味着，β 作为温度的函数是普遍适用的，与具体系统无关。因此，我们可以选择任意一个便于计算的系统，例如，理想气体，来建立因子 β 与温度的关系。理想气体哈密顿量 H 为

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \tag{1.2.49}$$

其中，N 是系统所包含的粒子的总数，m 是粒子的质量，$\mathbf{p}_i$ 是第 i 个粒子的动量。其压强 P 为

$$P=\left\langle -\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle \tag{1.2.50}$$

其中，V 是系统的体积。于是，

$$P=-\frac{\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\frac{\partial H}{\partial V}\mathrm{e}^{-\beta H}}{\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H}}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z, \tag{1.2.51}$$

其中，Z 是所谓的配分函数（partition function），

$$\begin{aligned} Z&=\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H}=\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\mathbf{q}_i\mathrm{d}\mathbf{p}_i\,\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i^2}\\ &=\left[\int_0^V\mathrm{d}\mathbf{q}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\mathbf{p}\,\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2}\right]^N=\left[V\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right]^N. \end{aligned} \tag{1.2.52}$$

将此配分函数代入(1.2.51)，得

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{N}{V}. \tag{1.2.53}$$

与理想气体的物态方程,

$$PV=Nk_BT, \tag{1.2.54}$$

对比，即得

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{1.2.55}$$

其中，k_B 是所谓的玻尔兹曼常数（Boltzmann constant），T 是温度。逆转上式，我们得到

$$T = \frac{1}{k_B \beta}. \tag{1.2.56}$$

此式即是Gibbs系综理论对温度 T 的统计解释。如前所述，β 是系统与环境（热源）的公因子，上式表明，处于热平衡的两个系统，它们有一共同的因子，该因子与温度是一一对应的。显然，适当地改变标度，该因子 β 可以选作为温度，也就是说，这个因子 β 本质上就是温度。这个解释与热力学第零定律完全一致。这是Gibbs系综理论的成功之处。

在此，我们比较一下内能和温度是有意思的：一方面，从热力学的观点看，内能和温度都是宏观态函数，都是宏观观察量，因而二者的地位是平行的、平等的、对称的。另一方面，从Gibbs 系综的观点看，内能，如所周知，是微观观察量哈密顿量的统计平均；然而，温度则不然，它没有微观观察量与之对应，也不能表为微观观察量的统计平均。因此，二者的系综诠释是不平行、不平等、不对称的。总之，在Gibbs 系综理论里，微观观察量总有宏观观察量——微观观察量的系综平均——与之对应，但是，宏观观察量却不一定有相应的微观观察量可以用作系综平均。换句话说，在Gibbs 系综理论里，宏观观察量与微观观察量之间不存在一一对应的关系。

现在，我们来讨论热量。从热力学，我们知道，

$$đQ = T\mathrm{d}S, \tag{1.2.57}$$

其中，Q 和 S 分别是热量和熵。如前所述，温度 T 没有相应的微观观察量可以用作系综平均，因此，即便熵 S 有微观观察量可用，热量 Q 也不可能有微观观察量可用。所以，要得到热量的系综诠释，我们得另想办法。注意到热量属于能量的一种，因此，我们可以考虑使用能量的转化与守恒定律来计算热量。按此，在系综里，我们可以将热量的微元定义如下，

$$đQ := \mathrm{d}U - đW = \mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n} Y_i \mathrm{d}X_i, \tag{1.2.58}$$

其中，U 是内能，W 是功，Y_i 和 X_i（$i = 1, \cdots, n$）分别是热力学意义下的广义力和广义位移。这种定义与热力学第一定律是一致的，或者说，它实际上就是热力学第一定律。已经知道，内能是系统哈密顿量的统计平均。现在，我来讨论广义力和广义位移的系综计算。从宏观上看，二者都是热力学变量或态函数，因而是平行的、对等的，但从微观上看，二者具有本质性的区别：广义位移是外参数，它可以由外部完全控制，例如，作用于系统的电场或磁场、系统的体积或面积，等等。由此可知，广义位移没有不确定性，不是随机变量，因而不具有统计性。事实上，它是由系统外部直接决定的。这表明，广义位移在宏观、微观上是一致的、全同的，本身没有宏观、微观之分。理论上，我们容易得知，广义位移将以外部参数的形式出现或隐含在系统的哈密顿量之中，前者，如作用于系统的电场或磁场，后者，如系统的体积或面积。与之相反，在微观上，广义力描写的是系统本身的力学性质，完全是一种力学量，因而具有严格的统计性——宏观广义力是微观广义力的统计平均。在平衡态或准静态

过程中，由虚功原理，广义力与广义位移在微观上形成对偶：

$$\hat{Y}_i = \frac{\partial H}{\partial X_i}, \tag{1.2.59}$$

其中，$\hat{Y}_i$ 是与 Y_i（$i=1,\cdots,n$）对应的微观力学量。明乎此，我们有

$$U = \frac{1}{Z}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, H\mathrm{e}^{-\beta H} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z, \tag{1.2.60}$$

$$Y_i = \frac{1}{Z}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \frac{\partial H}{\partial X_i}\mathrm{e}^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial X_i}\ln Z, \tag{1.2.61}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，Z 是正则系综的配分函数，

$$Z = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{1.2.62}$$

如前所述，系统哈密顿量 H 是广义位移 X 的显式或隐式函数，因此，我们不难从上式看出，配分函数 Z 是 β 和 X 的函数，即

$$Z = Z(\beta, X). \tag{1.2.63}$$

由是，我们可得

$$đQ = \frac{1}{\beta}\left[-\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial}{\partial X_i}\ln Z\right)\mathrm{d}X_i\right]. \tag{1.2.64}$$

又，从式(1.2.63)，我们有

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial}{\partial X_i}\ln Z\right)\mathrm{d}X_i = \mathrm{d}\ln Z - \left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)\mathrm{d}\beta. \tag{1.2.65}$$

最后，将此式代入式(1.2.64)，我们得到

$$đQ = \frac{1}{\beta}\mathrm{d}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right). \tag{1.2.66}$$

令

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right), \tag{1.2.67}$$

则式(1.2.66)可改写为以下形式，

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}đQ. \tag{1.2.68}$$

上式表明，微分形式$đQ$有积分因子，而且这个积分因子的倒数就是温度 T。这个结论与热力学第二定律是完全一致的，因而，上式也可以看作是热力学第二定律的系综诠释。反过来，这也说明定义(1.2.58) 是合理的。另外，上式还表明了，式(1.2.67)所定义的 S 就是系统的熵。这样，我们还顺便得到了熵的系综诠释。

注意到式(1.2.60)，式(1.2.67)可以写为以下的形式，

$$S = k_B\left(\beta\langle H\rangle + \ln Z\right). \tag{1.2.69}$$

上式还可以进一步改写为如下的简洁形式，

$$S/k_B = \langle -\ln\rho\rangle, \tag{1.2.70}$$

其中，ρ 是正则系综的分布密度，

$$\rho = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{1.2.71}$$

式(1.2.70)表明，以 k_B 作为自然单位，熵恰好等于负的分布密度的统计平均。这种形式的熵是由Boltzmann, Gibbs，以及Shannon先后以不同的方式独立发现的，因而，常被称为Boltzmann-Gibbs-Shannon（BGS）熵。这里，或许须要提起注意的是，ρ 是概率分布密度，是统计性质的量，不是力学量或微观观察量，因此，作为宏观态函数或宏观观察量的熵，正如温度与热量，是没有相应的微观观察量可以用作系综平均的。

将式(1.2.68)代入式(1.2.58)，我们就得到热力学基本等式，

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \sum_{i=1}^{n} Y_i \mathrm{d}X_i. \tag{1.2.72}$$

热力学基本等式是一切热力学计算的基础。不过对于正则系综而言，直接使用上式并不方便，这是因为内能 U 的自然坐标 S 和 X 与正则系综中系统所处的热力学环境不相匹配。与该环境匹配的热力学坐标为 T 和 X，因此，更为方便的是使用自由能 F，

$$F = U - TS. \tag{1.2.73}$$

将内能的系综表示式(1.2.60)与熵的系综表示式(1.2.67)代入上式，我们得

$$F = -k_B T \ln Z. \tag{1.2.74}$$

此式就是自由能的系综诠释。显然，自由能也是无微观观察量可对应的。自由能的微分形式是

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n} Y_i \mathrm{d}X_i. \tag{1.2.75}$$

此式是正则系综的基本微分形式，用之较式(1.2.72)方便。

在以上的讨论中，我们是先定义热量，然后再得到熵的系综表示的。我们也可以把此程序颠倒过来，先定义熵，再得到热量的表示。我们将会发现，颠倒以后的程序更为顺畅，也更为简洁。不过，先定义热量在物理上更易理解——能量守恒；若先定义熵，则不然。这是因为熵这个概念是相当抽象的，不但在物理上如此，而且在数学上也如此。物理上，Boltzmann为得到 H 定理所付出的艰辛是众生周知的（H 定理中的 H，其实就是熵，二者相差一个负号而已）；信息论中，天才的Shannon又何莫不然。直至目前，概率论学者也没有停止对熵的探索，因为互联网时代的信息较之Shannon当时所面对的第二次世界大战时的通讯要复杂得太多。

不同于温度与热量，兹二者为热力学与统计物理所特有，熵是更为广泛、更为一般的概念，为一切概率学科所共有。这一点可以很容易地从式(1.2.70)看出，该式右边只与分布密度有关。因此，熵的概念可以超出统计物理，抽象并推广至概率理论之中：凡有分布密度 ρ 者，皆可赋熵 $\tilde{S}$，

$$\tilde{S} := \langle -\ln \rho \rangle. \tag{1.2.76}$$

此式中的概率分布密度 ρ 不必有物理含义，可以是任何在数学上所许可的分布密度。熵 $\tilde{S}$ 是纯量，无量纲；熵 S 当然有量纲。如果以 k_B 作为 S 的单位，则二者正等无异。经过Shannon等的详细研究，数

学上已经清楚，熵 $\tilde{S}$ 可以作为信息的度量，准确地说，熵 $\tilde{S}$ 可以量度系统的无序度：其取值随系统无序度的增加而增加。在物理上，这一点更是十分直观的。正因熵有如此的一般性，我们将它作为基本量引入系综理论应该是合理的。下面，我们就以式(1.2.76)，或者更确切地说，式(1.2.70)，作为熵的定义，并以此为出发点来讨论正则分布。

对式(1.2.70) 取微分，得

$$\mathrm{d}S = k_B\left[\beta\mathrm{d}\left\langle H\right\rangle + \left\langle H\right\rangle\mathrm{d}\beta + \mathrm{d}\ln Z\right]. \tag{1.2.77}$$

利用式(1.2.63)，并注意到 $Z=Z(\beta,X)$，我们有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\ln Z &= -\frac{1}{Z}\left[\int\mathrm{d}q\mathrm{d}p\ (H\mathrm{d}\beta+\beta\mathrm{d}H)\,\mathrm{e}^{-\beta H}\right]\\ &= -\frac{1}{Z}\left[\int\mathrm{d}q\mathrm{d}p\left(H\mathrm{d}\beta+\beta\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial H}{\partial X_i}\mathrm{d}X_i\right)\mathrm{e}^{-\beta H}\right]\\ &= -\left\langle H\right\rangle\mathrm{d}\beta-\beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i.\end{aligned} \tag{1.2.78}$$

将此式代入式(1.2.77)，得

$$\mathrm{d}S = k_B\beta\left[\mathrm{d}\left\langle H\right\rangle-\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i\right]. \tag{1.2.79}$$

按照Gibbs系综理论的第二条假定，有

$$U=\left\langle H\right\rangle, \tag{1.2.80}$$

$$Y_i=\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle. \tag{1.2.81}$$

于是，式(1.2.79)可写成以下形式，

$$\mathrm{d}S = k_B\beta\mathrm{d}U-\sum_{i=1}^{n}k_B\beta Y_i\mathrm{d}X_i. \tag{1.2.82}$$

将此统计微分形式与热力学的基本微分形式，

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}U-\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{T}Y_i\mathrm{d}X_i, \tag{1.2.83}$$

二者相减，得零微分形式，

$$\left(k_B\beta-\frac{1}{T}\right)\mathrm{d}U-\sum_{i=1}^{n}\left(k_B\beta-\frac{1}{T}\right)Y_i\mathrm{d}X_i=0. \tag{1.2.84}$$

由于 U 和 X_i（$i=1,\cdots n$）相互独立的自由变量，故

$$k_B\beta-\frac{1}{T}=0, \tag{1.2.85}$$

$$\left(k_B\beta-\frac{1}{T}\right)Y_i=0, \tag{1.2.86}$$

也就是说，

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \tag{1.2.87}$$

此式与前法所得结果一致，但是，现在的方法更为简洁，不用对什么特别的系统进行计算了。

另外，从式(1.2.82)或式(1.2.83)，易知

$$đQ = T\mathrm{d}S. \tag{1.2.88}$$

此结果与前法所得一致，只是逻辑程序颠了倒而已。读者不难发现，现在的逻辑程序比原来的流畅了许多，也简洁了许多。

最后，本小节的主要结果就是，组成微正则系综的系统的一小部分是按正则分布的。正则分布的密度是

$$\rho = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{1.2.89}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，$\beta = 1/(k_B T)$，Z 是系统的配分函数，

$$Z = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{1.2.90}$$

这个结果是由Gibbs首先得到的，经常被称为关于正则分布的Gibbs定理。

§1.3 经典巨正则系综

作为第二个例子，现在，让我们从微正则系综来导出巨正则系综（grand canonical ensemble）。同正则系综相比，巨正则系综中的系统，除了可以与热源交换热量以外，还可以交换粒子，但仍不可与热源交换功。我们继续把热源与系统联合起来看作一个孤立系统，它的哈密顿量 H 为

$$H = H_1 + H_2, \tag{1.3.1}$$

其中，H_1 和 H_2 分别表示系统和热源的哈密顿量。基于与正则系综同样的理由，我们略去了微弱的交界面效应。

另外，我们还假定粒子在交换过程中既不产生也不湮灭，也即，粒子在联合系中的总数 N 是守恒的，

$$N = N_1 + N_2, \tag{1.3.2}$$

其中，N_1 和 N_2 分别为系统和热源的粒子数。

按假设，联合系满足微正则分布，

$$\rho_N = \begin{cases} C, & E \le H \le E + \Delta E \\ 0, & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{1.3.3}$$

其中，

$$C = \left(\int_E^{E+\Delta E} \mathrm{d}q\mathrm{d}p \right)^{-1}. \tag{1.3.4}$$

目标系统的分布 ρ_1 为联合分布的边缘分布，

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \lim_{\Delta E\to 0}\int \mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2\,\rho_N(q_1,p_1,q_2,p_2)\\
&= \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\int_{E-H_1}^{E-H_1+\Delta E}\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2}{\int_{E}^{E+\Delta E}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}p_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2}\\
&= \frac{\Omega_2(E-H_1,N-N_1)}{\Omega(E,N)},
\end{aligned}\tag{1.3.5}$$

也就是说，

$$\rho_1(H_1,N_1)g(H_2,N_2) = h(H_1+H_2,N_1+N_2),\tag{1.3.6}$$

其中，

$$g(H_2,N_2) = \frac{1}{\Omega_2(E-H_1,N-N_1)},\tag{1.3.7}$$

$$h(H_1+H_2,N_1+N_2) = \frac{1}{\Omega(E,N)}.\tag{1.3.8}$$

固定 N_1 和 N_2，对变量 E_1 和 E_2 使用引理1.2.2(参见该引理后的讨论)，我们有

$$\rho_1(H_1,N_1) = \sigma_1(N_1)\mathrm{e}^{-\beta H_1},\tag{1.3.9}$$

$$g(H_2,N_2) = \sigma_2(N_2)\mathrm{e}^{-\beta H_2},\tag{1.3.10}$$

$$h(H,N) = \sigma(N)\mathrm{e}^{-\beta H}.\tag{1.3.11}$$

现在，将它们返回方程(1.3.6)，得

$$\sigma_1(N_1)\sigma_2(N_2) = \sigma(N_1+N_2).\tag{1.3.12}$$

欲定 $\sigma_1(N_1)$ 等，我们需要将引理1.2.1 和1.2.2稍加修改，这是因为，现在，N_1 和 N_2 均是非负整数，属离散型随机变量。

引理1.3.1. *设 n 为非负整数。如果 $f(n)$ 是非负实函数，至少有两点不为零，且对一切非负整数 m 和 n 均成立*

$$f(m)f(n) = f(m+n),\tag{1.3.13}$$

那么，

$$f(n) = e^{-\gamma n}.\tag{1.3.14}$$

其中，γ 是某一实常数。

证明. 首先，同前易证 $f(0)=1$。其次，反复使用式(1.3.13)，易得

$$f(n) = \big[f(1)\big]^n.\tag{1.3.15}$$

上式对一切正整数 n 都成立。由于函数 $f(x)$ 是非负的，且至少有两点不为零，因此，除 $f(0) \neq 0$ 之外，至少还存在一点 $n > 0$，使得 $f(n) > 0$，这就意味着 $f(1)$ 必须大于零，$f(1) > 0$。于是，从上式得

$$f(n) = \mathrm{e}^{-\gamma n}, \tag{1.3.16}$$

其中，

$$\gamma = -\ln f(1), \tag{1.3.17}$$

上式对一切正整数均成立。另外，注意到 $f(0) = 1$，因此，上式实际上对一切非负整数均成立。引理得证。 ■

有了引理1.3.1，仿引理1.2.2之证明，易得引理1.2.2如下之修改版，

引理1.3.2. 设 n 为非负整数。如果 $f(n)$ 和 $g(n)$ 都是非负实函数，至少有两点不为零，且对一切非负整数 m 和 n 均成立

$$f(m)g(n) = h(m+n), \tag{1.3.18}$$

其中，$h(n)$ 是某一实函数，那么，

$$f(n) = ae^{-\gamma n}, \tag{1.3.19}$$

其中，a 和 γ 是均是实常数，并且 $a \neq 0$。

现在，将引理1.3.2应用到方程(1.3.12)，我们有

$$\sigma_1(N_1) = A\mathrm{e}^{-\alpha N_1}, \tag{1.3.20}$$

其中，A 是一实常数。提请注意的是，参数 α 则是一个系统与热源（兼粒子源）共同所有的因子。

将此解返回方程(1.3.9)，我们最后得到

$$\rho_1(H_1, N_1) = A\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}, \tag{1.3.21}$$

此式即是巨系综的分布函数。这里，参数 β 和 α 是系统与热源（兼粒子源）共同所有的两个因子。物理上，它们就是，当系统与热源到达平衡时，双方共同具有的两个物理参量。不久之后，我们就会知道，参量 β 代表的是热平衡条件，因而，它与平衡双方共同的温度有关；参量 α 代表的是化学平衡条件，因而，它与平衡双方共同的化学势有关。与 β 和 α 不同，上式中的 A 是一实常数，为系统本身所有，我们可以通过归一化条件来确定它，

$$A\sum_{N=0}^{+\infty}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1} = 1, \tag{1.3.22}$$

即

$$A = \left(\sum_{N=0}^{+\infty}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}\right)^{-1}. \tag{1.3.23}$$

现在，我们来考察系统的熵。按照熵 S 的定义(1.2.70)，我们有

$$S = -k_B\left\langle \ln\rho(H,N)\right\rangle = k_B\left(\beta\left\langle H\right\rangle + \alpha\left\langle N\right\rangle + \ln\Xi\right), \tag{1.3.24}$$

其中，Ξ 是所谓的配分函数，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H-\alpha N}. \tag{1.3.25}$$

在此及以后，为方便故，我们将略去系统的下标“1”。注意到 H 显式或隐式地含有作为外部参变量的热力学广义位移 X，我们有

$$\Xi = \Xi(\beta, \alpha, X). \tag{1.3.26}$$

对熵 S 取微分，得

$$\mathrm{d}S = k_B \left(\beta \mathrm{d}\langle H\rangle + \langle H\rangle \mathrm{d}\beta + \alpha \mathrm{d}\langle N\rangle + \langle N\rangle \mathrm{d}\alpha + \mathrm{d}\ln\Xi\right), \tag{1.3.27}$$

其中，

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\ln\Xi &= \frac{1}{\Xi}\mathrm{d}\Xi \\
&= -\frac{1}{\Xi}\left[\sum_{N=0}^{+\infty}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H-\alpha N}\left(\beta\mathrm{d}H + H\mathrm{d}\beta + N\mathrm{d}\alpha\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\Xi}\left[\sum_{N=0}^{+\infty}\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\mathrm{e}^{-\beta H-\alpha N}\left(\beta\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial H}{\partial X_i}\mathrm{d}X_i + H\mathrm{d}\beta + N\mathrm{d}\alpha\right)\right] \\
&= -\beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i - \langle H\rangle\mathrm{d}\beta - \langle N\rangle\mathrm{d}\alpha,
\end{aligned} \tag{1.3.28}$$

将式(1.3.28)代入式(2.8.30)，得

$$\mathrm{d}S = k_B\left(\beta\mathrm{d}\langle H\rangle - \beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i + \alpha\mathrm{d}\langle N\rangle\right). \tag{1.3.29}$$

由于

$$U = \langle H\rangle, \tag{1.3.30}$$

$$\bar{N} = \langle N\rangle, \tag{1.3.31}$$

$$Y_i = \left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle. \tag{1.3.32}$$

其中，U 、$\bar{N}$ 和 Y_i 分别是系统的内能、粒子数和广义力，因此，式(1.3.29)可写成如下形式，

$$\mathrm{d}S = k_B\beta\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}k_B\beta Y_i\mathrm{d}X_i + k_B\alpha\mathrm{d}\bar{N}. \tag{1.3.33}$$

与热力学基本微分形式，

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}\frac{Y_i}{T}\mathrm{d}X_i - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}\bar{N}, \tag{1.3.34}$$

其中 T 和 μ 分别是系统的温度和化学势，相比较，得

$$k_B\beta - \frac{1}{T} = 0, \tag{1.3.35}$$

$$\left(k_B\beta - \frac{1}{T}\right)Y_i = 0, \tag{1.3.36}$$

$$k_B\alpha + \frac{\mu}{T} = 0. \tag{1.3.37}$$

于是，我们显然有

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{1.3.38}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}. \tag{1.3.39}$$

从物理上看，这意味着，当系统与热源到达平衡后，双方拥有相同的温度和化学势。

在巨正则系综中，系统的自然变量是温度 T、广义位移 X_i（$i = 1, \cdots n$）、以及化学势 μ，为了得到与该环境更加熨帖的特性函数，只须对热力学基本微分形式作勒让德变换（Legendre transformation）即可，易知，此时特性函数应取为

$$J := U - TS - \mu \bar{N}. \tag{1.3.40}$$

有时，又称 J 为热力学巨势（grand thermodynamic potential）。相应地，

$$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n} Y_i \mathrm{d}X_i - \bar{N}\mathrm{d}\mu. \tag{1.3.41}$$

此式是属于巨正则系综的基本微分形式。巨势 J 的系综表示也不难求得，

$$J = -k_B T \ln \Xi. \tag{1.3.42}$$

至此，我们得到了本小节的主要结果：组成微正则系综的系统中，粒子数可变的一小部分是按巨正则分布的。巨正则分布的密度是

$$\rho = \frac{1}{\Xi} \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)}, \tag{1.3.43}$$

其中，H 和 N 分别是系统的哈密顿量和粒子数，μ 是系统的化学势，$\beta = 1/(k_B T)$，Ξ 是巨系综的配分函数，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)}. \tag{1.3.44}$$

这个结果也称为关于巨系综的Gibbs定理。

正则系综和巨正则系综是两个常用的系综。至于其它的系综，类似可得，我们就不一一列举了。

§1.4 平衡分布的极值性质

注意到熵的定义，容易看出，熵是分布密度的泛函，

$$S = S[\rho]. \tag{1.4.1}$$

因此，当所涉及的问题中所许可的概率分布构成一个集合时，人们就可以在此集合内对熵进行比较。在这种比较中，最有价值的就是所谓的极值问题。如果问题的实际解又恰好是极值解时，那就更是如此了。有趣得紧，Gibbs平衡系综的分布正是这样的，它们都是在一定约束条件下关于熵的极值解。

在进入正题之前，我们先介绍一个重要的不等式，以备引用，

$$\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}, \quad 0 < x \in \mathbb{R}, \tag{1.4.2}$$

上式中等号成立，当且仅当 $x=1$。证明是容易的，只要证明相应的等价命题就行了：函数 $f(x):=\ln x+1/x-1$ 在 $x>0$ 的区间上有唯一的临界点（critical point），$x=1$，并且 $f(x)$ 在该临界点处取极小值 0。

我们先来证明微正则系综的极值性质：在微正则系综所有可能的平衡分布中，等概率分布所对应的熵最大。我们打算分两步来做：首先，证明等概率分布是关于熵的极值分布；然后，证明该极值是最大的。

容易知道，如何寻求熵的极值分布属于泛函的变分问题。对微正则系综而言，它相当于以下泛函的条件极值问题，

$$S=-k_B\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho(q,p)\ln\rho(q,p), \tag{1.4.3}$$

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho(q,p)=1. \tag{1.4.4}$$

引入拉格朗日乘子（Lagrange multiplier）λ，并作变分，得

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \left[\ln\rho(q,p)+1+k_B^{-1}\lambda\right]\delta\rho(q,p)=0. \tag{1.4.5}$$

上式蕴含着

$$\ln\rho(q,p)+1+k_B^{-1}\lambda=0, \tag{1.4.6}$$

也就是说，

$$\rho(q,p)=\mathrm{e}^{-k_B^{-1}\lambda-1}=C, \tag{1.4.7}$$

其中，C 是常数，可以用归一化条件确定。这就证明了，等概率分布是关于熵的极值分布，而且是唯一可能的极值分布。

为了证明等概率分布的最值性，设 ρ 为等概率分布，ρ' 为任意别的分布，并且令 $x:=\rho'/\rho$，则 $x\geq 0$。我们先考虑 $x>0$ 的情况，此时 $\rho'>0$，将 x 代入式(1.4.2), 易得

$$\rho'\ln\rho'-\rho'\ln\rho\geq\rho'-\rho. \tag{1.4.8}$$

如果 $x=0$，则 $\rho'=0$。对于这种情况，上式是显然成立的。总之，不论 $\rho'>0$ 还是 $\rho'=0$，上式总是成立的。换句话说，上式在被积区域的每一点上都是成立的。于是，对上式两边积分，得

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho'-\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho\geq\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'-\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho. \tag{1.4.9}$$

注意到

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'=1,\qquad\qquad \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho=1, \tag{1.4.10}$$

我们得

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho'-\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho\geq 0. \tag{1.4.11}$$

又，由于 ρ 为常数，故

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho=\ln\rho\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'=\ln\rho\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho=\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho\ln\rho. \tag{1.4.12}$$

联立(1.4.12)和(1.4.11)，我们立即得到

$$S' = -k_B \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \rho' \ln \rho' \le -k_B \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \rho \ln \rho = S. \tag{1.4.13}$$

这就证明了，等概率分布是关于熵的最值分布。上述证明是相当一般的，这也充分说明，Gibbs的等概率假定是合理的。该假定的结论，在物理上，与热力学第二定律完全一致：孤立系统趋于平衡态时，其熵到达最大值。

现在，我们来证明正则分布的极值性质：在具有相同平均能量的所有可能分布中，正则分布的熵最大。

易知，上命题等价于以下的条件极值问题，

$$S = -k_B \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho(q,p) \ln \rho(q,p), \tag{1.4.14}$$

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho(q,p) = 1, \tag{1.4.15}$$

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ H(q,p)\rho(q,p) = E, \tag{1.4.16}$$

其中，E 是平均能量。

取变分，得

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \left[\ln \rho + 1 + k_B^{-1}\lambda_1 + k_B^{-1}\lambda_2 H\right] \delta\rho = 0, \tag{1.4.17}$$

其中，λ_1 与 λ_2 为拉格朗日乘子。由此，不难知道

$$\rho = \mathrm{e}^{-1-k_B^{-1}\lambda_1 - k_B^{-1}\lambda_2 H} = C\,\mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{1.4.18}$$

其中，C 是常数，可以用归一化条件确定，$\beta = 1/(k_B T)$ 可用上两节的方法确定。这就证明了，正则分布是唯一可能的极值解。

另外，如前设置 x，并引用不等式(1.4.2)，则同样可得

$$\rho' \ln \rho' - \rho' \ln \rho \ge \rho' - \rho. \tag{1.4.19}$$

上式在被积区域的每一点上都是成立的，不论在该点上 $\rho' > 0$ 还是 $\rho' = 0$。对上式两边积分，得

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho' \ln \rho' - \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, \rho' \ln \rho \ge 0. \tag{1.4.20}$$

注意到

$$\rho = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{1.4.21}$$

其中，Z 为配分函数，则有

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho' \ln \rho = -\beta \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\, H\rho' - \ln Z \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho'. \tag{1.4.22}$$

由于

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ H\rho' = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ H\rho = E, \tag{1.4.23}$$

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho' = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\ \rho = 1, \tag{1.4.24}$$

因此，

$$\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho = -\beta\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,H\rho - \ln Z\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho = \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho\ln\rho. \tag{1.4.25}$$

联立(1.4.25)与(1.4.20)，即得

$$S' = -k_B\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho'\ln\rho' \le -k_B\int \mathrm{d}q\mathrm{d}p\,\rho\ln\rho = S. \tag{1.4.26}$$

这就完成了所需的证明。

附带地说一句，对于变分极值问题，要具体地判断它的临界点到底是极大还是极小，抑或是最大还是最小，一般都是很难的。在应用中，往往听之任之，物理上多半也如此。此处之所以能够做出严格的判断，端赖于不等式(1.4.2)。于此可见，不等式(1.4.2) 是何等重要，在数学上，该不等式还有很多其它的应用。

至于其它平衡系综的极值性，可照此处之法办理，就不一一细说了。

§1.5 经典统计之不足

从以上各节的讨论可以看出，经典系综在诸多方面都是很成功的，但是经典系综也有所不足。我们来看一个例子，那就是，理想气体的熵 S，利用式(1.2.52) 和(1.2.67)，易得

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln(2\pi mk_BT) + \ln V. \tag{1.5.1}$$

容易看出，上式右边前面两项为强度量（intensive quantity），但最后一项不是，所以，熵 S 就不是广延量（extensive quantity）了。这是与热力学理论不符的，因为，按照热力学理论，熵是广延量。更为严重的是，它还会导致所谓的Gibbs佯谬（Gibbs paradox）：由同类原子或分子构成的理想气体在等温等压的条件下相互混合时，系统的熵增加了，

$$\frac{S_i}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln(2\pi mk_BT) + \frac{N_1}{N}\ln\left(\frac{N_1k_BT}{p}\right) + \frac{N_2}{N}\ln\left(\frac{N_1k_BT}{p}\right), \tag{1.5.2}$$

$$\frac{S_f}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln(2\pi mk_BT) + \ln\left(\frac{Nk_BT}{p}\right), \tag{1.5.3}$$

$$\frac{S_f - S_i}{Nk_B} = \frac{N_1}{N}\ln\left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) + \frac{N_2}{N}\ln\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right) > 0, \tag{1.5.4}$$

其中，S_i 和 S_f 分别是混合前、后的熵。混合前，系统由两部分组成：一部分粒子数为 N_1；另部分粒子数为 N_2；二者温度同为 T，压强同为 p。混合后，系统粒子数为 $N = N_1 + N_2$，温度与压强仍为 T 和 p。物理上，非常明显，同类理想气体在等温等压的条件下混合时，系统的熵应该保持不变。然而，Gibbs 经典系综却与此矛盾。由此可见，经典系综确是有所不足的。

从前面的第1.1小结，我们容易知道，经典系综的理论基石就是两块：经典力学和系综统计。现已查明，经典系综的统计方法没有问题，问题出在用经典力学描写微观粒子这件事上。如所周知，微观粒子服从量子力学的规律，因而，我们应该用量子力学而不是经典力学来描写微观粒子的动力学行为。至若系综统计法，与是用经典力学还是用量子力学来描写微观粒子，倒是没有关系的，完全可以移植到量子统计物理学中。

量子力学对微观粒子统计行为的影响，主要表现在两方面：其一是态的量子化；其二是全同性原理。后者是多体问题特有的，对统计的影响尤为重要。兹二者的量子力学完全处理需要二次量子化和场量子化的工具，我们以后再谈。在此，为了提前体会并欣赏一下量子力学对微观粒子统计的大威神力，我们考虑半经典近似，

$$Z = \int \frac{\mathrm{d}q\mathrm{d}p}{N!h^{3N}}\, \mathrm{e}^{-\beta H(q,p)}, \tag{1.5.5}$$

其中，Z 是正则系综的配分函数，h 是Planck常量（Planck's constant），N 是系统中粒子的总数。同式(1.2.90)相比，这儿相空间的测度（体积元）除以了两个因子：一个是 h^{3N}，另一个是 $N!$。前者来自于量子化对态的计数的修正：由于测不准关系，一个量子多体态现在要占据相空间中体积大小约为 h^{3N} 的一小块。后者则来自于全同性原理对态的计数的修正：由于微观粒子的不可识别性，对系统中所有粒子的任意排列所引起态的改变，虽然从经典力学的眼光看是完全不同的，但从量子力学的眼光看却是一样一样的。如此这般的修正，自然是半经典的，因为，按照量子力学，微观粒子是没有轨道的，当然也就没有所谓的相空间了。在此近似下，理想气体的熵 S 为

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) + \ln V - \frac{1}{N}\ln N!. \tag{1.5.6}$$

取斯特令（Stirling）近似：$\ln N! \approx N\ln N$，上式可化为

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) + \ln\left(\frac{V}{N}\right). \tag{1.5.7}$$

显然，现在，理想气体的熵 S 是广延量了。使用此广延熵，则不难发现，Gibbs佯谬消失了。从以上的推导过程，容易知道，熵之所以从非广延量转变成广延量了，关键在于我们考虑了微观粒子的全同性。

看来，在Gibbs系综统计法中引入量子力学是必须的，那将是我们下一章的任务。

第2章　量子系综

在本章，我们打算将Gibbs系综统计法移植到量子统计物理学中，从而建立量子系综。作为移植工作的准备，我们先来讨论量子力学的Born统计法，这就是下一节的量子纯系综。

§2.1　量子纯系综

所谓的量子纯系综，本质上就是Born对量子力学的统计诠释（statistical interpretation）。建立在这种诠释基础上的统计法，我们谓之Born统计。纯系综平均就是Born统计的平均，也就是通常的量子力学平均。Born统计与量子纯系综，异名而同实。之所以异名，乃在于二者在数学形式的写法上有所差别。前者的数学形式就是在普通的量子力学教材中所熟知、所经见的写法；后者的数学形式在写法上可以说与Gibbs经典系综基本一致，因而，易于同Gibbs系综统计法相结合，于是，量子力学替代经典力学，进入Gibbs系综——量子系综就此诞生了。

设系统，多体或单体均可，在时刻t的量子态为$|\psi(t)\rangle$。又，设O是系统的某一力学量或观察量，其本征态集为$\{|i\rangle\}$，其中i为态指标，或离散、或连续，

$$O|i\rangle = O_i|i\rangle, \tag{2.1.1}$$

其中，O_i是属于本征态$|i\rangle$的本征值。由于O是厄密算子，因此，其本征态集为$\{|i\rangle\}$是正交、归一、完备集，

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}, \tag{2.1.2a}$$

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = I, \tag{2.1.2b}$$

其中，I是恒同算子（identity operator）。

按照Born的统计诠释，当系统处于量子态$|\psi(t)\rangle$时，本征态$|i\rangle$，或本征值O_i，出现的概率为$\rho_i(t)$，

$$\rho_i(t) = |\langle i|\psi(t)\rangle|^2. \tag{2.1.3}$$

与此相应，力学量O的观测值为以下的概率平均，

$$\langle O\rangle = \sum_i O_i\rho_i(t). \tag{2.1.4}$$

在量子力学中，通常将上式简化为以下形式，

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \sum_i O_i|\langle i|\psi(t)\rangle|^2 = \sum_i O_i\langle\psi(t)|i\rangle\langle i|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|\left(\sum_i O_i|i\rangle\langle i|\right)|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\psi(t)|\left(\sum_i O|i\rangle\langle i|\right)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|O\left(\sum_i |i\rangle\langle i|\right)|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\psi(t)|O|\psi(t)\rangle. \end{aligned} \tag{2.1.5}$$

这里，我们利用了式(2.1.2b)。不过，它还可以写为如下的紧致形式，

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \sum_i O_i|\langle i|\psi(t)\rangle|^2 = \sum_i O_i\langle i|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|i\rangle \\ &= \sum_i \langle i|O|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|i\rangle = \sum_i \langle i|\Big(O|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\Big)|i\rangle \\ &= \mathrm{Tr}(O\rho), \end{aligned} \tag{2.1.6}$$

其中，函数 Tr 表示求迹（trace），

$$\rho = \rho(t) := |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|. \tag{2.1.7}$$

上式(2.1.6)不只是形式紧致，它还是表相（representation）无关的，

$$\langle O\rangle = \mathrm{Tr}(O\rho) = \mathrm{Tr}(U^\dagger UOU^\dagger U\rho) = \mathrm{Tr}(UOU^\dagger U\rho U^\dagger) = \mathrm{Tr}(O'\rho') = \langle O'\rangle, \tag{2.1.8}$$

其中，U 是实施表相变换的幺正算子（unitary operator，又译：酉算子），

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I. \tag{2.1.9}$$

数学上，表相无关性（representation independence）是迹函数（trace）最根本之性质。又，算子的迹是算子最重要的不变量。

容易知道，以上三式，(2.1.4)、(2.1.5)和(2.1.6)，是相互等价的，它们都是算子 O 的量子力学均值，因此，算子 ρ 代表了系统的概率分布。通常称 ρ 为统计算子（statistical operator），或密度矩阵（density matrix）。前二者，即式(2.1.4)和(2.1.5)，是Born统计的常见形式，诸量子力学教材多采用此二者表述Born的统计诠释。至于第三者，即式(2.1.6)，历史上，它为Pauli、von Neumann、Dirac、Kramers以及Landau等学者先后引入，其最要紧处是为统计算子，也是Born统计又称为量子纯系综的原因。

统计算子 ρ 有五条重要的性质，如下：

其一，它是厄密算子，

$$\rho = \rho^\dagger, \tag{2.1.10}$$

这是因为

$$\big(|\psi(t)\rangle\big)^\dagger = \langle\psi(t)|, \tag{2.1.11a}$$

$$\big(\langle\psi(t)|\big)^\dagger = |\psi(t)\rangle. \tag{2.1.11b}$$

其二，它是投影算子（projection），或幂等算子（idempotent operator）[1]，

$$\rho^2 = \rho. \tag{2.1.12}$$

其三，它具有非负性，也就是说，它的本征值都是非负的，这是因为幂等算子的本征值或是0，或是1。

其四，它具有归一性，

$$\mathrm{Tr}(\rho) = 1. \tag{2.1.13}$$

这是容易验证的，

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(\rho) &= \sum_i \langle i|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|i\rangle = \sum_i \langle\psi(t)|i\rangle\langle i|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\psi(t)|\left(\sum_i |i\rangle\langle i|\right)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1,\end{aligned} \tag{2.1.14}$$

其中，态矢集合 $\{|i\rangle\}$ 为正交、归一、完备集。

其五，它的运动方程具有Liouville方程的形式，

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \{\rho, H\} = 0, \tag{2.1.15}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，$\{A, B\}$ 是量子泊松括号，

$$\{A, B\} := \frac{1}{i\hbar}[A, B]. \tag{2.1.16}$$

这里，$[A, B]$ 即所谓的对易子(commutator)，

$$[A, B] := AB - BA. \tag{2.1.17}$$

量子泊松括号(2.1.16)是经典泊松括号(1.1.4)的对应物: 一般地讲，当一个系统的量子量子泊松括号退化为经典泊松括号时，该系统就退化为一个经典系统，可以用经典力学进行描写，因为，此时，力学量的量子动力学方程——Heisenberg方程——已经退化为经典动力学方程(1.1.6)。

Liouville方程还可写为以下更为经见的形式，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho + [\rho, H] = 0. \tag{2.1.18}$$

此式可以导出如下，

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big(|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\Big) \\ &= \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle\right)\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)|\right) \\ &= \Big(H|\psi(t)\rangle\Big)\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\Big(-\langle\psi(t)|H\Big) \\ &= H\Big(|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\Big) - \Big(|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\Big)H \\ &= [H, \rho] = -[\rho, H],\end{aligned} \tag{2.1.19}$$

[1]在线性空间上，投影算子即幂等算子，幂等算子即投影算子，二者等价。在Hilbert空间上，厄密的投影算子还是正交投影算子（orthogonal projection），并且二者等价。

其中，从第二行至第三行，我们使用了薛定谔方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle, \tag{2.1.20a}$$

及其厄密共轭方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)| = -\langle\psi(t)|H. \tag{2.1.20b}$$

为了与经典情形对比，通常称式(2.1.18)为量子Liouville方程，而称式(1.1.27)为经典Liouville方程，后者可视为前者的经典极限。

顺便指出，利用统计算子 ρ，一态，例如 $|\alpha\rangle$，的概率可表为

$$|\langle\alpha|\psi(t)\rangle|^2 = \langle\psi(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\psi(t)\rangle = \mathrm{Tr}\big(|\alpha\rangle\langle\alpha|\rho(t)\big). \tag{2.1.21}$$

上式具有同式(2.1.6)一样的形式，因此，站在统计的立场，投影算子（projection operator）$|\alpha\rangle\langle\alpha|$ 又是量子态 $|\alpha\rangle$ 的特征算子（characteristic operator），它的统计平均就是态 $|\alpha\rangle$ 的量子力学概率（cf.，在Lebesgue积分里，某可测集之特征函数（characteristic function）的积分就是该集的测度。同样，在概率论中，某事件之特征函数的平均就是该事件的概率。故此，我们称 $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ 为态 $|\alpha\rangle$ 的特征算子）。由于 $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ 既是投影算子，可用作算子的谱分解（spectral resolution），又是特征算子，可用作概率的计算，因此，它在量子统计中将起着非常重要的作用。

这里，比较一下三式，(2.1.4)、(2.1.5)和(2.1.6)，是有意义的：前者自是百炼钢，绕指柔，在割能断，专诸方面，自Born发现以来，迄未证伪；然其形犹有未足，其中，描写概率分布的是一堆函数 $\{\rho_i(t)\}$，实为繁琐。中者，简则简矣，然统计信息分散，本是一态，而分居两侧。唯有后者，形式最为紧凑而又无着于相，内涵至为抽象而转深刻，有值有形之概率分布列 $\{\rho_i(t)\}$，炁化而为纯一全真之算子 $\rho(t)$，意蕴无穷，瞻之在前，忽焉在后。于兹可见，形不同，则势不同，此一轻轻的转写，可谓点铁成金矣（cf.，从式(1.2.67)至式(1.2.70) 的转写，后者有开疆拓土之功，前者则无也）。先贤之学，斯为美!

另一方面，在量子力学中，求迹即是求和或积分，因此，式(2.1.6)与Gibbs系综平均的表达式(1.1.31)在数学形式上是相同的。此外，式(2.1.13)与式(1.1.26)形式相同，方程(2.1.18)与方程(1.1.27)形式亦相同。这就是说，如果引进算子 ρ，那么Born的量子力学统计平均与Gibbs的系综平均就具有相同的、统一的数学构造。毋庸说，这种统一性，无论是从物理还是从数学的角度看，都是非常殊胜的。由于量子动力学态 $|\psi(t)\rangle$ 是与经典动力学态 $(q(t), p(t))$ 对应的，而Gibbs系综平均，式(1.1.31)，是关于经典动力学态的热混合分布的平均，因此，作为对比，可称动力学态，经典的或量子的，为纯态(pure state)，称Gibbs系综中出现的那些态为混态（mixed state）。相应地，称Born的统计法为纯系综（pure ensemble）；称Gibbs的统计法为混系综（mixed ensemble）。又，称式(2.1.6)为纯系综的平均，称其中的 $\rho(t)$ 为纯系综的概率密度；称式(1.1.31) 为混系综的平均，称其中的 $\rho(q,p,t)$ 为混系综的概率密度。最后，纯系综为无热之系综，其分布为无热之分布，其熵则为无热之熵；混系综为有热之系综，其分布为有热之分布，其熵则为有热之熵。夫有分布者，必且有熵，其别在热，故Gibbs系综必建热观，若无热观，斯不必Gibbs系综也。热也者，兹为Gibbs系综之大题目、之大关键，读者于其中求之。

§2.2 量子系综的基本框架

Gibbs量子系综（又称量子混系综）的定义同Gibbs经典系综几乎是一样的，唯一的差别是微观态的描写方式不一样：前者为量子态，后者为经典态。因此，量子系综可以叙述如下：

所谓Gibbs量子系综，就是一个集合，该集合的成员均为量子系统，这些系统都具有相同的哈密顿量，并且相互之间没有任何作用，于力学上是相互独立的。另外，在初始时刻，这些成员系统分布在一些不同的量子初态上，但不要求它们的初态各各不同，换句话说，一个初态上可以许可分布有一个或多个成员系统。

设系综中成员系统的初态集为 $\{|\psi_i(0)\rangle \mid i = 1, 2, \cdots\}$，并设在时刻 $t > 0$，态 $|\psi_i(0)\rangle$ 演化为态 $|\psi_i(t)\rangle$，$i = 1, 2, \cdots$。由于薛定谔方程是关于时间的一阶偏微分方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_i(t)\rangle = H|\psi_i(t)\rangle, \tag{2.2.1}$$

其中，H 为系综中成员系统共同所有的哈密顿量，因此，系统在时刻 t 的量子态 $|\psi_i(t)\rangle$ 为初态 $|\psi_i(0)\rangle$ 所完全确定，$i = 1, 2, \cdots$，并且这些态还是各各不同的，因为，否则的话，结果就会破坏解在时刻 t 附近的唯一性。由此可知，在时刻 $t > 0$，态集 $\{|\psi_i(t)\rangle \mid i = 1, 2, \cdots\}$ 中的成员同初态集 $\{|\psi_i(0)\rangle \mid i = 1, 2, \cdots\}$ 中的成员是相互一一对应的（one-to-one correspondence）。

现在，设Gibbs量子系综总共由 N 个成员系统组成（$N \gg 1$）。又设，在初始时刻 $t = 0$，有 N_i 个成员系统处于量子态 $|\psi_i(0)\rangle$，$i = 1, 2, \cdots$。于是，量子初态 $|\psi_i(0)\rangle$ 的占据率为 $w_i = N_i/N$，$i = 1, 2, \cdots$。考虑到 $N = \sum_i N_i$，我们有

$$w_i \geq 0, \qquad \sum_i w_i = 1. \tag{2.2.2}$$

由于前述的一一对应关系，因此，在任意时刻 $t > 0$，将仍旧由系综中同样的 N_i 个成员系统占据量子态 $|\psi_i(t)\rangle$，$i = 1, 2, \cdots$。于是乎，在任意时刻 $t > 0$，量子态 $|\psi_i(t)\rangle$ 的占据率将继续保持为 $w_i = N_i/N$，$i = 1, 2, \cdots$。换句话说，所有的占据率，w_i，$i = 1, 2, \cdots$，都是常数，都是不随时间变化的。另外，数列 $\{w_i \mid i = 1, 2, \cdots\}$ 显然满足数学上概率定义的要求，因而，也可以象在经典系综中所做的那样，将数列 $\{w_i \mid i = 1, 2, \cdots\}$ 诠释为概率分布列。在这样的诠释之下，力学量 O 的观察值自然应为系综平均，

$$\langle O\rangle = \sum_i w_i \overline{O}_i, \tag{2.2.3}$$

这里，$\overline{O}_i$ 为力学量 O 在态 $|\psi_i(t)\rangle$ 上的量子力学观察值，

$$\overline{O}_i = \mathrm{Tr}(O\rho_i), \tag{2.2.4}$$

其中，ρ_i 是量子态 $|\psi_i(t)\rangle$ 的概率分布算子，

$$\rho_i = |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|. \tag{2.2.5}$$

于兹可见，式(2.2.3)实际上含有两次平均，第一次平均 $\mathrm{Tr}(O\rho_i)$ 是量子力学平均（纯系综平均），第二次平均是关于Gibbs混合分布 $\{w_i \mid i = 1, 2, \cdots\}$ 的平均。这两次平均一起构成了Gibbs量子系综的平均，因此，量子系综是由Born统计法与Gibbs统计法联合生成的复合统计。

将式(2.2.4)代入式(2.2.3)，并交换求和与求迹的次序，我们有

$$\langle O\rangle = \mathrm{Tr}(O\rho), \tag{2.2.6}$$

其中，

$$\rho = \rho(t) = \sum_i w_i\rho_i = \sum_i w_i|\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|. \tag{2.2.7}$$

通常，称 ρ 为Gibbs系综的统计算子（statistical operator），或密度矩阵（density matrix）。由于各占据率，w_i，$i=1,2,\cdots$，都是常数，因此，系综统计算子 ρ 对时间 t 的依赖关系完全来源于各量子态，$|\psi_i(t)\rangle$，$i=1,2,\cdots$，随时间的演化，即薛定谔方程(2.2.1)，或等价地，量子Liouville方程(2.1.18)。

式(2.2.6) 表明，动力学量的统计均值等于它的算子与统计算子之乘积之迹。系综理论的基本课题就是要确定在具体条件下的统计算子。一旦我们知道了统计算子，那么，任何动力学量的系综观察值即可由式(2.2.6)求得。

容易看出，式(2.2.6)是式(2.1.6)的开拓与推广，因此，纯系综只是混系综的一种特殊情况，例如，

$$w_i = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \tag{2.2.8}$$

这种开拓还保持了原来几乎所有的好性质：首先，量子混系综的均值仍是算子乘积之迹，因而，它仍然与表相无关。如前所述，这是迹函数的根本性质。其次，统计算子仍是厄密的。

$$\rho^\dagger = \rho. \tag{2.2.9}$$

这表明，密度算子的本征值都是实的，并且它的本征矢量集可以构成一个正交归一完备系。再次，统计算子仍是非负的，也就是，它仅取非负的本征值。设 λ 为其某一本征值，相应的本征态为 $|\lambda\rangle$，则易知，

$$\lambda = \langle\lambda|\rho|\lambda\rangle = \sum_i w_i\langle\lambda|\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|\lambda\rangle = \sum_i w_i|\langle\psi_i(t)|\lambda\rangle|^2 \geq 0. \tag{2.2.10}$$

复次，统计算子仍是归一的，

$$\mathrm{Tr}(\rho) = \mathrm{Tr}\left(\sum_i w_i|\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|\right) = \sum_i w_i\mathrm{Tr}(|\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|) = \sum_i w_i = 1. \tag{2.2.11}$$

在上式中，我们先后应用了式(2.1.13)和式(2.2.2)。最后，统计算子仍然满足量子Liouville方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = \sum_i w_i\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_i\right) = -\sum_i w_i[\rho_i, H] = -[\rho, H], \tag{2.2.12}$$

其中，我们使用了式(2.2.7)和式(2.1.18)，以及诸 w_i 都是常数的事实。在此，附带指出，量子混系综的统计算子，一般而言，不再是幂等的了，除非它退化为量子纯系综。

另外，投影算子 $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ 仍旧是量子态 $|\alpha\rangle$ 的特征算子，

$$\mathrm{Tr}(|\alpha\rangle\langle\alpha|\rho) = \sum_i w_i|\langle\alpha|\psi_i(t)\rangle|^2. \tag{2.2.13}$$

上式正是混系综中系统处于态 $|\alpha\rangle$ 的概率。

在经典系综里，概率由相空间的分布密度函数来描写，这样的描写方式是与近代概率理论相吻合的：相空间即是样本空间（sample space）；相空间的Lebesgue可测集，特别是，Borel可测集合，即是事件（event）；广义坐标与广义动量，(q,p)，即是随机变量（random variables），并且是连续型的随机变量；函数 $\rho(q,p,t)$ 即是广义坐标与广义动量的联合分布密度；力学量 $O(q,p)$ 即是关于广义坐标与广义动量的可测函数（measure function），也就是复合随机变量。这就是说，Gibbs经典系综在数学上有完全的概率意义。与此不同，量子系综则更为抽象，描写概率分布的现在是密度算子 $\rho(t)$，显然，它不可能是Kolmogorov概率论体系下的分布函数或分布密度，另外，象样本空间、事件以及随机变量等这样的数学概念也没有量子系综的对应物。总而言之，量子系综已然超越出离了近代概率理论的框架体系，它没有简单的概率解释。只是在力学量自己的本征表相里才有些概率的影子，

$$\langle O\rangle=\sum_n\langle n|O\rho(t)|n\rangle=\sum_n O_n\langle n|\rho(t)|n\rangle=\sum_n O_n\rho_{nn}(t), \tag{2.2.14}$$

其中，$|n\rangle$ 是力学量 O 的本征态，O_n 是相应的本征值，另外，

$$\rho_{nn}(t)=\sum_i w_i|\langle n|\psi_i(t)\rangle|^2. \tag{2.2.15}$$

不难知道，

$$\rho_{nn}(t)\geq 0, \qquad \sum_n\rho_{nn}(t)=1, \tag{2.2.16}$$

因而，序列 $\{\rho_{nn}(t)\}$ 可以视作概率分布列。但是，系综均值本身是与表相无关的，力学量的均值不必限于自己的本征表相，在一般的表相里，

$$\langle O\rangle=\sum_i O_{ii}\rho_{ii}(t)+\sum_{i,j}^{i\neq j}O_{ij}\rho_{ji}(t). \tag{2.2.17}$$

此时，统计算子 $\rho(t)$ 一般地将具有非零的非对角矩阵元，即，存在 i 和 j，并且 $i\neq j$，使得 $\rho_{ji}(t)\neq 0$。由于这些非对角元一般是取复数为值的，因此，它们是不能解释为概率的。显然，这些非对角元是纯粹的量子力学效应。由此可见，量子系综统计中的概率不是普通的概率，它是普通概率的推广，是一种广义概率。

§2.3 海森堡绘景

在上面的叙述中，我们一直使用的是薛定谔绘景（Schrödinger picture）。在此绘景中，态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 是时间 t 的函数，并随时间 t 而演化，这种演化由薛定谔方程确定，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=H|\psi(t)\rangle, \tag{2.3.1}$$

其中，H 是系统的哈密顿量。至于力学量 O，它们一般是不显含时间 t 的（系统的哈密顿量 H 有可能显含时间 t，例如，当系统处在随时间 t 变化的外场中时，就是如此）。

在Gibbs系综中，统计算子是由态矢量构成的，因此，在薛定谔绘景里，统计算子是显含时间的，

$$\rho = \rho(t) = \sum_i w_i |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|, \tag{2.3.2}$$

上式即(2.2.7)。统计算子的运动方程可由薛定谔方程导出，它满足量子Liouville方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho + [\rho, H] = 0, \tag{2.3.3}$$

其具体过程见式(2.1.19)与(2.2.12)。由于统计算子 $\rho(t)$ 是显含时间 t 的，因此，力学量 O 的观察值也是显含时间 t 的，

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle(t) = \mathrm{Tr}(O\rho(t)). \tag{2.3.4}$$

至若力学量 O 的观察值随时间 t 的变化率，则不难导出如下，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle O\rangle = \mathrm{Tr}\left(O\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)\right) = \mathrm{Tr}\left(O\{H, \rho(t)\}\right) = \langle\{O, H\}\rangle\,. \tag{2.3.5}$$

如果

$$[O, H] = 0, \tag{2.3.6}$$

那么，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle O\rangle = 0. \tag{2.3.7}$$

这就是说，如果力学量与系统哈密顿量对易，那么，它就是系统的一个守恒量。显然，不显含时间的哈密顿量本身就是系统的一个守恒量。

在薛定谔绘景，可以引进时间演化算子 $U(t)$，

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle. \tag{2.3.8}$$

易知，算子 $U(t)$ 是幺正的，

$$U^\dagger(t)U(t) = U(t)U^\dagger(t) = I. \tag{2.3.9}$$

算子 $U(t)$ 的运动方程可以借助Schröding方程导出，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t) = HU(t). \tag{2.3.10}$$

如果系统的哈密顿量不显含时间，则此方程不难求解。首先，两边对时间 t 积分，得

$$U(t) = I - \frac{i}{\hbar}H\int_0^t \mathrm{d}t'\, U(t'). \tag{2.3.11}$$

其中，我们使用了初值条件：$U(0) = I$。数学上，这是一个迭代方程。以 $U(t) = I$ 作为零级近似，将之代入方程的右边，我们得一级近似，

$$U(t) = I - \frac{i}{\hbar}Ht. \tag{2.3.12}$$

同理，若将一级近似代入方程的右边，我们又可得二级近似，

$$U(t) = I - \frac{i}{\hbar}Ht + \frac{1}{2}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^2. \tag{2.3.13}$$

于是易知，若将 $n\,(\,n \geq 2\,)$ 级近似代入方程的右边，人们便可以得到 $n+1$ 级近似。如此这般，循环往复，乃至于无穷，我们得级数解如下，

$$U(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^n. \tag{2.3.14}$$

[2]

注意到

$$\mathrm{e}^A := \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!}\,A^n, \tag{2.3.15}$$

其中，A 是一个方阵或者算子，我们有

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^n = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \tag{2.3.16}$$

[3]

最后，我们得

$$U(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \tag{2.3.17}$$

此解形式甚为简单、紧致。当系统的哈密顿量显含时间时，事情就没有这么简单了，因此，这个简单解很宝贵，当然也就非常有用。

利用时间演化算子的 $U(t)$ 幺正性，作表相变换，可以得到所谓的海森堡绘景（Heisenberg picture），

$$|\psi\rangle = U^\dagger(t)|\psi(t)\rangle, \tag{2.3.18}$$

$$O(t) = U^\dagger(t)OU(t), \tag{2.3.19}$$

其中，$|\psi\rangle$ 和 $O(t)$ 分别是海森堡绘景中的态矢量和力学量。容易知道，态矢量 $|\psi\rangle$ 是不随时间演变的，

$$|\psi\rangle = |\psi(0)\rangle. \tag{2.3.20}$$

因此，与薛定谔绘景正好相反，在海森堡绘景里，力学量随时间演变，而态矢量则否。力学量随时间的演变遵从海森堡方程（Heisenberg equation），

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}O(t) = [O(t), H(t)]. \tag{2.3.21}$$

[2] 该级数解的正确性可直接检验如下：首先，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^n = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n H^{n+1}t^n = H\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^n.$$

其次，

$$\left.\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)^n\right|_{t=0} = I.$$

[3] 该级数也可看做算子值函数

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)$$

关于实变量 t 的的Taylor展开，

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right) = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}H\right)^n t^n.$$

上式不难从方程(2.3.10)导出。

作式(2.3.18)的逆变换，得

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi\rangle. \tag{2.3.22}$$

将此逆变换应用到式(2.3.2)，我们有

$$\rho(t) = \sum_i w_i U(t)|\psi_i\rangle\langle\psi_i|U^\dagger(t) = U(t)\left(\sum_i w_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\right)U^\dagger(t), \tag{2.3.23}$$

其中，

$$|\psi_i\rangle = U^\dagger(t)|\psi_i(t)\rangle. \tag{2.3.24}$$

如果引进

$$\rho_H := \sum_i w_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \tag{2.3.25}$$

那么，

$$\rho(t) = U(t)\rho_H U^\dagger(t). \tag{2.3.26}$$

如果系统的哈密顿量不显含时间，那么，我们还有

$$\rho(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\rho_H \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Ht}. \tag{2.3.27}$$

利用统计算子的表示式(2.3.26)，力学量的统计观察值可表为如下形式，

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \mathrm{Tr}(OU(t)\rho_H U^\dagger(t))\\ &= \mathrm{Tr}(U^\dagger(t)OU(t)\rho_H)\\ &= \mathrm{Tr}(O(t)\rho_H),\end{aligned} \tag{2.3.28}$$

其中，$O(t)$ 正是力学量 O 在海森堡绘景中形式。

上式说明，Gibbs系综平均也可通过海森堡绘景中的力学量进行计算，与薛定谔绘景不同的是，此时的统计算子应该使用 ρ_H 而不是 $\rho(t)$ 。于此可见，ρ_H 就是海森堡绘景里的统计算子。由于 ρ_H 是不随时间演化的，故海森堡绘景里的统计分布是不随时间演化的。

在海森堡绘景里，力学量系综观察值随时间的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle O\rangle = \left\langle\frac{\mathrm{d}O(t)}{\mathrm{d}t}\right\rangle. \tag{2.3.29}$$

这就是说，在海森堡绘景里，力学量系综平均值的时间变化率正好等于力学量时间变化率的系综平均值。

在薛定谔绘景里，态矢量随时间演化，故统计算子亦随时间演化，但是，一般而言，力学量不随时间演化。态矢量的演化由Schrödinger方程确定；统计算子的演化则由Liouville方程确定。由于后者是由前者导出的，故Schrödinger方程更为基本。在量子系综中，Liouville方程的地位远远低于经典系综的相应情形。统计算子随时间的演化完全来源于态矢量随时间的演化，因此，无论是态矢量还是统

计算子，均可由薛定谔绘景中的时间演化算子决定。时间演化算子对量子统计的计算是至关重要的，它与格林函数（Green's function）以及路径积分（path integral）都有莫大之关系。

在海森堡绘景里，力学量随时间演化，但统计算子不再随时间演化了，即统计算子永远保持在初值。系综随时间的演化完全由力学量决定，力学量随时间的演化则由Heisenberg运动方程决定。

虽然，在对时间的依赖关系上，薛定谔绘景与海森堡绘景是对立的，但是，二者在物理上是等价的。力学量的系综平均值保持不变，与绘景无关。

§2.4 互作用绘景

现在，我们来讨论互作用绘景（interaction picture）。设系统的哈密顿量 H 可以分为两部分，

$$H = H_0 + V, \tag{2.4.1}$$

其中，H_0 是主要部分，它不显含时间，本身单独可解；V 是微扰部分，它可以显含时间，谓之含时微扰，亦可不显含时间，谓之常微扰。

如所周知，互作用绘景的态矢量 $|\psi_I(t)\rangle$ 和力学量 $O_I(t)$ 可以分别定义如下，

$$|\psi_I(t)\rangle := \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi(t)\rangle, \tag{2.4.2}$$

$$O_I(t) := \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} O \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}, \tag{2.4.3}$$

其中，$|\psi(t)\rangle$ 和 O 分别是薛定谔绘景的态矢量和力学量。实际上，上式就是在时刻 t 实施一个幺正变换而已。于兹可见，在互作用绘景里，量子态与力学量都随时间演变。通过对时间求导，并引用Schrödinger方程，容易得到态矢量 $|\psi_I(t)\rangle$ 与力学量 $O_I(t)$ 的运动方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = V_I(t)|\psi_I(t)\rangle, \tag{2.4.4}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}O_I(t) = [O_I(t), H_0]. \tag{2.4.5}$$

由是可知，在互作用绘景里，态矢量随时间的演变由微扰哈密顿量决定；力学量的演变则由未微扰哈密顿量决定。由于未微扰哈密顿量是可解的，因此，在互作用绘景里，力学量的演变将是简单的，易解的。在互作用绘景里，问题的难点集中在求解态矢量的运动方程上。

反转变换式(2.4.2)，得

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi_I(t)\rangle. \tag{2.4.6}$$

将此式用于式(2.3.2)，我们有

$$\rho(t) = \sum_i w_i \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi_I^i(t)\rangle\langle\psi_I^i(t)|\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}, \tag{2.4.7}$$

其中，

$$|\psi_I^i(t)\rangle = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi_i(t)\rangle. \tag{2.4.8}$$

引进

$$\rho_I(t) := \sum_i w_i |\psi_I^i(t)\rangle\langle\psi_I^i(t)|. \tag{2.4.9}$$

于是，式(2.4.7)成为

$$\rho(t) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}\rho_I(t)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \tag{2.4.10}$$

反转式(2.4.3)，得

$$O = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}O_I(t)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \tag{2.4.11}$$

将以上两式代入式(2.3.4)，我们得

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}O_I(t)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}\rho_I(t)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\right)\\ &= \mathrm{Tr}\left(O_I(t)\rho_I(t)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}\right)\\ &= \mathrm{Tr}(O_I(t)\rho_I(t)).\end{aligned} \tag{2.4.12}$$

上式正是互作用绘景中的系综平均，$\rho_I(t)$ 是互作用绘景中的统计算子。

由是观之，在互作用绘景里，力学量和统计算子都是随时间而演变的。力学量的演变方程已见上，现在，我们来推导统计算子的演变方程，对式(2.4.9) 关于时间求导，得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_I(t) = \sum_i w_i\left\{\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I^i(t)\rangle\right)\langle\psi_I^i(t)| + |\psi_I^i(t)\rangle\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_I^i(t)|\right)\right\}. \tag{2.4.13}$$

引用方程(2.4.4)及其厄密共轭方程，上式可化为如下形式，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_I(t) + [\rho_I(t), V_I(t)] = 0. \tag{2.4.14}$$

上式表明，互作用绘景中的统计算子仍满足Liouville方程，其演变将由微扰哈密顿量决定。

在互作用绘景里，我们也可以引进时间演化算子——散射矩阵（scattering matrix）或S-矩阵（S-matrx），

$$|\psi_I(t)\rangle = S(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle. \tag{2.4.15}$$

S-矩阵有很多很好的性质。首先，S 显然满足关系，

$$S(t_0,t_0) = I. \tag{2.4.16}$$

其次，利用态矢量的归一性，容易知道，

$$S^\dagger(t,t_0)S(t,t_0) = S(t,t_0)S^\dagger(t,t_0) = I, \tag{2.4.17}$$

这意味着 S 是幺正的。再次，如果连续作两次变换，不难得知

$$S(t_3,t_2)S(t_2,t_1) = S(t_3,t_1), \tag{2.4.18}$$

这表明 S 有群的性质。复次，如果令上式中的时间：$t_3 = t_1 = t_0$，那么，

$$S(t_0,t)S(t,t_0) = I. \tag{2.4.19}$$

最后，从以上关系，易得 S 之逆，

$$S^{-1}(t,t_0)=S^{\dagger}(t,t_0)=S(t_0,t). \tag{2.4.20}$$

总而言之，S-矩阵可以看作为一个单参数连续变换群。容易知道，S-矩阵的这些性质对薛定谔绘景中的时间演化算子 $U(t)$ 也是成立的。这种单参数连续变换群与路径积分有着十分密切的联系。

为了求得S-矩阵，我们先来建立其运动方程。从方程(2.4.4)，不难得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}S(t,t_0)=V_I(t)S(t,t_0). \tag{2.4.21}$$

将此方程从 t_0 到 t 积分，得

$$S(t,t_0)-S(t_0,t_0)=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\;V_I(t')S(t',t_0). \tag{2.4.22}$$

注意到(2.4.16)，我们有

$$S(t,t_0)=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\;V_I(t')S(t',t_0). \tag{2.4.23}$$

这是一个关于算子的积分方程，我们可以迭代解之。首先，从物理上看，零级近似解显然就是方程右边的第一项，即未微扰解，

$$S(t,t_0)=I. \tag{2.4.24}$$

将此零级近似解代入方程(2.4.23)的右边，得一级近似解如下，

$$S(t,t_0)=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\;V_I(t_1). \tag{2.4.25}$$

再将一级近似解代入方程(2.4.23)的右边，又可得二级近似解，

$$S(t,t_0)=I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\;V_I(t_1)+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\;V_I(t_1)V_I(t_2). \tag{2.4.26}$$

如是代换，辗转不已，最终，我们得级数解如下，

$$\begin{aligned}S(t,t_0)=I&-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\;V_I(t_1)+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\;V_I(t_1)V_I(t_2)\\&+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_3\;V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)\\&+\cdots\\&+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t_0}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n\;V_I(t_1)V_I(t_2)\cdots V_I(t_n)\\&+\cdots.\end{aligned} \tag{2.4.27}$$

让我们先来考虑右边展开式中的第三项，它可以作如下的整理，

$$\begin{aligned}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\,V_I(t_1)V_I(t_2) &= \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\,\theta(t_1-t_2)V_I(t_1)V_I(t_2)\\ &= \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\,\theta(t_2-t_1)V_I(t_2)V_I(t_1)\\ &= \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\,\Big[\theta(t_1-t_2)V_I(t_1)V_I(t_2)\\ &\quad +\theta(t_2-t_1)V_I(t_2)V_I(t_1)\Big],\end{aligned} \tag{2.4.28}$$

在上式中，我们先将积分限进行了一致化，其主要工具就是使用了阶跃函数（step function，又称赫维赛德函数（Heaviside function）），

$$\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0\\ 0, & x<0;\end{cases} \tag{2.4.29}$$

然后，将被积函数进行了对称化，办法是对积分变量（哑变量）进行全排列。显然，这两种手续同样可以施于高阶迭代项，唯一的差别就是，在对称化时，项数将会更多，例如，第三阶项将有 3! 项，

$$\begin{aligned}&\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_3\,V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)\\ =&\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3\,\theta(t_1-t_2)\theta(t_2-t_3)V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)\\ =&\frac{1}{3!}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3\\ &\Big[\theta(t_1-t_2)\theta(t_2-t_3)V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)+\theta(t_1-t_3)\theta(t_3-t_2)V_I(t_1)V_I(t_3)V_I(t_2)\\ &+\theta(t_2-t_1)\theta(t_1-t_3)V_I(t_2)V_I(t_1)V_I(t_3)+\theta(t_2-t_3)\theta(t_3-t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)V_I(t_1)\\ &+\theta(t_3-t_1)\theta(t_1-t_2)V_I(t_3)V_I(t_1)V_I(t_2)+\theta(t_3-t_2)\theta(t_2-t_1)V_I(t_3)V_I(t_2)V_I(t_1)\Big].\end{aligned} \tag{2.4.30}$$

依此类推，容易知道，对于第 n 阶项，将有 $n!$ 项。为了简化处理对称化时出现的 $n!$ 项，通常引进所谓的编时算子 $\mathcal{T}$ (time-ordering operator)，它的作用是，对乘积中的算子，按照各种可能的时序，从左至右地，依时间递减的顺序，进行排列，例如，

$$\mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)]=\theta(t_1-t_2)V_I(t_1)V_I(t_2)+\theta(t_2-t_1)V_I(t_2)V_I(t_1). \tag{2.4.31}$$

注意，在进行编时的时候，一定要考虑各种可能出现的时序。对每种时序，都要按时间从左至右递减的方式进行排列，例如，对于上式，关于 t_1 和 t_2，有 2! 种可能的时序：1、$t_1>t_2$，2、$t_2>t_1$，相应地，上式的右边有两种编时排列，恰与对称化后的项数一致，见式(2.4.28)。又如，$\mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)]$，它有 3! 种可能的时序：1、$t_1>t_2>t_3$，2、$t_1>t_3>t_2$，3、$t_2>t_1>t_3$，4、$t_2>t_3>t_1$，5、$t_3>t_1>t_2$，6、$t_3>t_2>t_1$，于是，

$$\begin{aligned}&\mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)]\\ =&\Big[\theta(t_1-t_2)\theta(t_2-t_3)V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)+\theta(t_1-t_3)\theta(t_3-t_2)V_I(t_1)V_I(t_3)V_I(t_2)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\theta(t_2-t_1)\theta(t_1-t_3)V_I(t_2)V_I(t_1)V_I(t_3)+\theta(t_2-t_3)\theta(t_3-t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)V_I(t_1)\\
&+\theta(t_3-t_1)\theta(t_1-t_2)V_I(t_3)V_I(t_1)V_I(t_2)+\theta(t_3-t_2)\theta(t_2-t_1)V_I(t_3)V_I(t_2)V_I(t_1)\Big],
\end{aligned}
\tag{2.4.32}
$$

亦与对称化后的项数一致，见式(2.4.30)。依此类推，不难知道，在 $\mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)\cdots V_I(t_n)]$ 的展开式中，所有可能出现的时序恰与全部时间节点所成之集合 $\{t_1,t_2,\cdots,t_n\}$ 的全排列成一一对应（one-to-one correspondence），也就是说，全部展开式中将共有 $|S_n|=n!$ 种时序，它们编时之后的结果正好与对称化后的项数一致。

于是，引用编时算子，易得

$$
\begin{aligned}
S(t,t_0)=I&-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ V_I(t_1)+\frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\ \mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)]\\
&+\frac{1}{3!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3\ \mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)]\\
&+\cdots\\
&+\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\cdots\mathrm{d}t_n\ \mathcal{T}[V_I(t_1)V_I(t_2)\cdots V_I(t_n)]\\
&+\cdots.
\end{aligned}
\tag{2.4.33}
$$

如果对编时算子加以线性扩张，则上式可写为

$$
S(t,t_0)=\mathcal{T}\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\ V_I(t')\right)\right],
\tag{2.4.34}
$$

其中，

$$
\begin{aligned}
&\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\ V_I(t')\right)=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\ V_I(t')\right)^n\\
=\ &I-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ V_I(t_1)+\frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\ V_I(t_1)V_I(t_2)\\
&+\frac{1}{3!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\mathrm{d}t_3\ V_I(t_1)V_I(t_2)V_I(t_3)\\
&+\cdots\\
&+\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\cdots\mathrm{d}t_n\ V_I(t_1)V_I(t_2)\cdots V_I(t_n)\\
&+\cdots.
\end{aligned}
\tag{2.4.35}
$$

上式实质上是 S-矩阵的微扰级数解，这种微扰级数是很多近似方法的基础，因此，是很重要的。

利用 S-矩阵，统计算子 $\rho_I(t)$，见式(2.4.9)，可以表为

$$
\rho_I(t):=S(t,t_0)\rho_I(t_0)S^{\dagger}(t,t_0),
\tag{2.4.36}
$$

其中，$\rho_I(t_0)$ 是初始分布，

$$
\rho_I(t_0):=\sum_i w_i|\psi_I^i(t_0)\rangle\langle\psi_I^i(t_0)|.
\tag{2.4.37}
$$

此式可用于统计微扰论, 将它代入(2.4.12), 我们有

$$\langle O\rangle = \mathrm{Tr}(S^{\dagger}(t,t_0)O_I(t)S(t,t_0)\rho_I(t_0)). \tag{2.4.38}$$

若将 S-矩阵按式(2.4.34)和(2.4.35)展开，可得力学量 O 平均值的微扰级数解。

§2.5 熵算子与熵

业已证明，统计算子不但是厄密的，而且是非负的。因此，可以定义统计算子 ρ 的对数，

$$\ln\rho(t) := \ln\Big(I + \big(\rho(t) - I\big)\Big) := \sum_{n=1}^{+\infty}(-)^{n-1}\frac{1}{n}\big(\rho(t)-I\big)^n, \tag{2.5.1}$$

其中，I 是恒同算子。首先，注意到，恒同算子与任意算子对易，因此，统计算子 $\rho(t)$ 的本征表相也就是算子 $\rho(t)-I$ 的本征表相，在此表相里，上定义是明显成立的；然后，在一般的表象里，利用幺正变换，上定义的成立也就豁然了。

在量子系综中，熵算子 s 定义如下，

$$s := -k_B\ln\rho(t). \tag{2.5.2}$$

显然，熵算子 s 是时间的函数 $s=s(t)$。另外，由于统计算子 ρ 是厄密的，而厄密算子的函数仍是厄密的，因此，熵算子 s 是厄密算子。易知，其本征值都是实的，并且都是非负的。

熵算子的一条重要性质是具有可加性。如果统计算子 ρ 是两个子统计算子 ρ_1 和 ρ_2 的张量积，

$$\rho = \rho_1\otimes\rho_2, \tag{2.5.3}$$

那么，

$$s = s_1 + s_2, \tag{2.5.4}$$

其中，

$$s_1 := -k_B\ln\rho_1(t)\otimes I_2, \tag{2.5.5}$$

$$s_2 := -k_B I_1\otimes\ln\rho_2(t). \tag{2.5.6}$$

这里，I_1 是 ρ_1 所属线性空间的恒同算子，I_2 是 ρ_2 所属线性空间的恒同算子。此性质只要在 ρ 的本征表相中证明即可。注意到，ρ_1 和 ρ_2 分属不同的线性空间，因而它们本征空间的张量积（tensor product）就构成了 ρ 的本征空间。设 ρ_1 本征矢量集为 $\{|\mu\rangle\}$，它们是正交、归一、完备的。又设 ρ_2 本征矢量集为 $\{|\nu\rangle\}$，它们亦是正交、归一、完备的。于是，$\{|\mu\rangle\otimes|\nu\rangle\}$ 就是 ρ 的正交、归一、完备本征矢量集。显然，我们只要对 ρ 的每一个本征矢量证明了可加性，定理就告成立。首先，

$$\begin{aligned}\rho\,|\mu\rangle\otimes|\nu\rangle &= \big(\rho_1\otimes\rho_2\big)\,|\mu\rangle\otimes|\nu\rangle\\ &= \big(\rho_1\,|\mu\rangle\big)\otimes\big(\rho_2\,|\nu\rangle\big)\\ &= \big(\mu\,|\mu\rangle\big)\otimes\big(\nu\,|\nu\rangle\big)\\ &= \mu\nu\,|\mu\rangle\otimes|\nu\rangle,\end{aligned} \tag{2.5.7}$$

其中，我们应用了张量积的性质，

$$(A \otimes B)\,|v_1\rangle \otimes |v_2\rangle = (A\,|v_1\rangle) \otimes (B\,|v_2\rangle). \tag{2.5.8}$$

其次，注意到，厄密算子函数的本征值等于本征值的函数，于是，我们有

$$\begin{aligned}
\big(\ln\rho\big)\,|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle &= \ln(\mu\nu)\,|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle \\
&= \big(\ln\mu + \ln\nu\big)\,|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle \\
&= \ln\mu\,|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle + \ln\nu\,|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle \\
&= \big(\ln\rho_1 \otimes I_2\big)\,|\mu\rangle \otimes |\nu\,\rangle + \big(I_1 \otimes \ln\rho_2\big)|\mu\rangle \otimes |\nu\rangle \\
&= \big(\ln\rho_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes \ln\rho_2\big)\,|\mu\rangle \otimes |\nu\,\rangle.
\end{aligned} \tag{2.5.9}$$

这样熵算子的可加性就证明完毕了。在近独立子系的统计中，我们经常要引用这条性质。

在量子系综中，BGS-熵 S 就定义为熵算子 s 的统计平均，

$$S := \langle s\rangle = -k_B\mathrm{Tr}(\rho\ln\rho). \tag{2.5.10}$$

此定义显然就是经典系综BGS-熵的推广。容易知道，熵 S 是非负的。在 ρ 的本征表相中，S 可表为如下形式，

$$S = -k_B\sum_n \rho_{nn}\ln\rho_{nn} \geq 0. \tag{2.5.11}$$

显然，在纯系综的情形，熵 $S=0$ 。

BGS-熵亦有可加性，事实上，这种可加性就来源于熵算子的可加性，

$$\begin{aligned}
S &= -k_B\mathrm{Tr}(\rho\ln\rho) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}\big((\rho_1 \otimes \rho_2)(\ln\rho_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes \ln\rho_2)\big) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}\big((\rho_1 \otimes \rho_2)(\ln\rho_1 \otimes I_2) + (\rho_1 \otimes \rho_2)(I_1 \otimes \ln\rho_2)\big) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}(\rho_1\ln\rho_1 \otimes \rho_2 + \rho_1 \otimes \rho_2\ln\rho_2) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}(\rho_1\ln\rho_1 \otimes \rho_2) - k_B\mathrm{Tr}(\rho_1 \otimes \rho_2\ln\rho_2) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}(\rho_1\ln\rho_1) \times \mathrm{Tr}(\rho_2) - k_B\mathrm{Tr}(\rho_1) \times \mathrm{Tr}(\rho_2\ln\rho_2) \\
&= -k_B\mathrm{Tr}(\rho_1\ln\rho_1) - k_B\mathrm{Tr}(\rho_2\ln\rho_2) \\
&= S_1 + S_2,
\end{aligned} \tag{2.5.12}$$

其中，

$$S_1 := -k_B\mathrm{Tr}(\rho_1\ln\rho_1), \tag{2.5.13}$$

$$S_2 := -k_B\mathrm{Tr}(\rho_2\ln\rho_2). \tag{2.5.14}$$

在上面的推导中，我们用到了关于算子张量积的两条重要性质，

$$(A\otimes B)(C\otimes D)=AC\otimes BD, \tag{2.5.15}$$

$$\mathrm{Tr}(A\otimes B)=\mathrm{Tr}(A)\times\mathrm{Tr}(B). \tag{2.5.16}$$

令人遗憾的是，BGS-熵永远都是守恒的，

$$\begin{aligned} S(t) &= -k_B\mathrm{Tr}\big(\rho(t)\ln\rho(t)\big)\\ &= -k_B\mathrm{Tr}\big(U(t)\rho(0)U^\dagger(t)\ln\big(U(t)\rho(0)U^\dagger(t)\big)\big)\\ &= -k_B\mathrm{Tr}\big(U(t)\rho(0)U^\dagger(t)U(t)\big(\ln\rho(0)\big)U^\dagger(t)\big)\\ &= -k_B\mathrm{Tr}\big(\rho(0)U^\dagger(t)U(t)\big(\ln\rho(0)\big)U^\dagger(t)U(t)\big)\\ &= -k_B\mathrm{Tr}\big(\rho(0)\ln\rho(0)\big)\\ &= S(0), \end{aligned} \tag{2.5.17}$$

其中，$U(t)$ 是薛定谔表相中的时间演化算子。这个结果显然是与热力学第二定律矛盾的。至于非平衡态熵的定义问题，讫无定论，本书就不讨论了。

最后，我们愿意指出，在物理学文献中，经常省去张量积的运算符号 $\otimes$，例如，

$$AB=A\otimes B,$$

$$|\mu,\nu\rangle=|\mu\rangle|\nu\rangle=|\mu\rangle\otimes|\nu\rangle.$$

还有，如果算子的张量积中含有成员子空间的恒等算子，就将这些恒等算子省去。这样做，一般也不会引起误会，例如，

$$A=A\otimes I_2,$$

$$B=I_1\otimes B.$$

这样的省写，有时更加直观，例如，上述熵算子的可加性，

$$\ln\rho=\ln(\rho_1\rho_2)=\ln\rho_1+\ln\rho_2.$$

本书此后也乐意这么做，如果不引起误会的话。

§2.6 平衡系综

在薛定谔绘景里，量子系综与经典系综有着相互平行的数学结构，因此，量子平衡统计定义为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=0. \tag{2.6.1}$$

该定义是在薛定谔绘景中给出的，若在Heisenberg绘景中，则上式是无意义的，因为，在Heisenberg绘景中，统计算子恒与时间无关。容易知道，对量子纯系综而言，统计平衡态即是通常在量子力学中所称的定态（stationary state）。因此，一般混系综的统计平衡态可以视作量子定态的推广。

在薛定谔绘景中，统计算子满足量子Liouville方程。因此，当系统处于统计平衡时，我们有

$$[\rho, H] = 0. \tag{2.6.2}$$

显然，已前在式(1.1.34)下对经典平衡统计的有关讨论，对量子平衡统计仍然是适用的。特别是，要使得Liouville方程有满足条件(2.6.1)的解，还必须要求系统的哈密顿量不显含时间。此时，系统的哈密顿量是一个基本的运动积分。现在，由于哈密顿量不显含时间，并且统计算子与哈密顿量对易，因此，同经典情形一样，量子平衡统计的密度矩阵仍是一运动积分。该运动积分应该是系统基本运动积分的函数，

$$\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{M}, N, \cdots), \tag{2.6.3}$$

其中，H，$\mathbf{P}$，$\mathbf{M}$ 和 N 分别是系统的哈密顿量、动量、角动量以及粒子数。至若“$\cdots$”，它代表系统其它的那些运动积分。统计算子还有可能依赖于系统其它的一些参量，例如，系统的体积 V，但这些参量于我们下边的讨论没有什么关系，我们就省写了。如果系统是宏观静止的，那么，$\mathbf{P} = 0$，$\mathbf{M} = 0$，于是，

$$\rho = \rho(H, N, \cdots). \tag{2.6.4}$$

进一步，如果系统的粒子数还是给定的，则

$$\rho = \rho(H, \cdots). \tag{2.6.5}$$

对平衡统计而言，无论如何，统计算子 ρ 总是与系统哈密顿量 H 对易的，因此，我们至少可取二者，ρ 和 H，共同对角化的表相。在该表相中，统计算子 ρ 可表为如下形式，

$$\rho = \sum_k \rho_k |k\rangle\langle k|, \tag{2.6.6}$$

其中，k 是本征态的标记，ρ_k 则是态 $|k\rangle$ 出现的概率。如果是量子纯系综，则易知

$$\rho_k = \begin{cases} 1, & k = n \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{2.6.7}$$

此时，系统处在定态 $|n\rangle$，统计算子 $\rho = |n\rangle\langle n|$。这就是说，在纯系综的情况下，定出统计算子是容易的。如果是一般的量子混系综，事情就没有这么简单，要定出概率分布列 $\{\rho_k\}$，由式(2.6.3)可知，我们至少需要找出所有的相互独立的基本运动积分。然而，要找出多体系统所有的相互独立的基本运动积分，在量子的情形，同经典情形一样，也是非常非常困难的，实际上是不可能的。因此，一般仍对孤立系统取等概率假定，

$$\rho(E_k) = \begin{cases} C, & E \le E_k \le E + \Delta E \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases} \tag{2.6.8}$$

其中，E_k 是系统的能量，k 为能量本征态的标记。至于常数 C，它可由归一化条件决定，

$$C = C(E, \Delta E) = \left(\sum_k^{E \le E_k \le E + \Delta E} 1 \right)^{-1}. \tag{2.6.9}$$

在此假定之下，统计算子为

$$\rho = \sum_k \rho(E_k)|k\rangle\langle k| = C \sum_k^{E\le E_k\le E+\Delta E} |k\rangle\langle k|. \tag{2.6.10}$$

由量子孤立系统构成的系综称为量子微正则系综，此式即是量子微正则系综的统计算子。于是，力学量的统计平均为

$$\langle O\rangle = \lim_{\Delta E\to 0} \mathrm{Tr}(O\rho). \tag{2.6.11}$$

同经典微正则系综一样，量子微正则系综是量子平衡统计的母系综，其它的系综皆可由之导出。

§2.7 量子正则系综

与经典正则系综相同，量子正则系综描写的是与大热源到达统计平衡的多体系统，该系统同热源可以交换热量，但不交换功，也不交换粒子。显然，联合系（系统+热源）是一个孤立系统，它满足量子微正则分布。联合系的哈密顿量 H 为

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \tag{2.7.1}$$

其中，H_1 是系统的哈密顿量，H_2 是热源的哈密顿量，H_{12} 是系统与热源之间的相互作用。系统与热源之间的相互作用主要是通过二者之间的交界面进行的，而交界面附近的粒子数（或自由度数）远远较目标系统的粒子数（或自由度数）为少，于是，同经典情形一样，我们可以略去目标系统与热源之间的相互作用，

$$H = H_1 + H_2. \tag{2.7.2}$$

因为

$$[H_1, H_2] = 0, \tag{2.7.3}$$

所以，联合系的Hilbert空间（Hilbert space）是系统的Hilbert空间与热源的Hilbert空间的张量积。设系统哈密顿量的本征态集为 $\{|k\rangle\}$，

$$H_1|k\rangle = E_k|k\rangle, \tag{2.7.4}$$

它们构成系统Hilbert空间的正交、归一、完备集，其中，E_k 是态矢量 $|k\rangle$ 的本征能量。又，设热源哈密顿量的本征态集为 $\{|\nu\rangle\}$，

$$H_2|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle, \tag{2.7.5}$$

它们构成热源Hilbert空间的正交、归一、完备集，其中，E_ν 是态矢量 $|\nu\rangle$ 的本征能量。于是，$|k\rangle\otimes|\nu\rangle$ 是联合系哈密顿量的本征态，

$$H|k\rangle\otimes|\nu\rangle = (E_k + E_\nu)|k\rangle\otimes|\nu\rangle, \tag{2.7.6}$$

并且 $\{|k\rangle\otimes|\nu\rangle\}$ 为联合系Hilbert空间[4]的正交、归一、完备集：

$$\langle k|\otimes\langle\nu||k'\rangle\otimes|\nu'\rangle=\delta_{k,k'}\,\delta_{\nu,\nu'},\tag{2.7.7a}$$

$$\sum_{k,\nu}|k\rangle\otimes|\nu\rangle\langle k|\otimes\langle\nu|=I,\tag{2.7.7b}$$

其中，I 为联合系Hilbert空间的单位算子[5]。

于是，联合系的统计算子 ρ 可以写为

$$\begin{aligned}\rho&=\sum_{k,\nu}\rho(E_k+E_\nu)|k\rangle\otimes|\nu\rangle\langle\nu|\otimes\langle k|\\&=C(E,\Delta E)\sum_{k,\nu}^{E\le E_k+E_\nu\le E+\Delta E}|k\rangle\otimes|\nu\rangle\langle\nu|\otimes\langle k|,\end{aligned}\tag{2.7.8}$$

其中，

$$C(E,\Delta E)=\left(\sum_{k,\nu}^{E\le E_k+E_\nu\le E+\Delta E}1\right)^{-1}.\tag{2.7.9}$$

下面，我们来求系统本身的统计算子。设 O_1 为系统的一个力学量，其统计平均自然是

$$\langle O_1\rangle=\lim_{\Delta E\to 0}\mathrm{Tr}(O_1\rho).\tag{2.7.10}$$

严格地说，上式右边的算子 O_1 应写为 $O_1\otimes I_2$，其中，I_2 是热源Hilbert空间的恒同算子。这里按物理文献的习惯省写了。将联合系的统计算子代入上式，得

$$\begin{aligned}\langle O_1\rangle&=\lim_{\Delta E\to 0}\sum_{k,\nu}\rho(E_k+E_\nu)\mathrm{Tr}\Big(O_1|k\rangle\otimes|\nu\rangle\langle\nu|\otimes\langle k|\Big)\\&=\lim_{\Delta E\to 0}\sum_{k,\nu}\rho(E_k+E_\nu)\Big(\langle\nu|\otimes\langle k|O_1|k\rangle\otimes|\nu\rangle\Big)\\&=\lim_{\Delta E\to 0}\sum_{k,\nu}\rho(E_k+E_\nu)\langle k|O_1|k\rangle\langle\nu|\nu\rangle\\&=\sum_k\langle k|O_1|k\rangle\left(\lim_{\Delta E\to 0}\sum_\nu\rho(E_k+E_\nu)\right)\\&=\sum_k\langle k|O_1|k\rangle\rho_1(E_k),\end{aligned}\tag{2.7.11}$$

[4]如果态矢量 $|\psi\rangle$ 和 $|\psi'\rangle$ 属于系统Hilbert空间，态矢量 $|\varphi\rangle$ 和 $|\varphi'\rangle$ 属于热源Hilbert空间，那么，并矢 $|\psi\rangle\otimes|\varphi\rangle$ 与 $|\psi'\rangle\otimes|\varphi'\rangle$ 属于联合系之Hilbert空间。从物理上，容易得知，兹二者的内积为

$$\langle\psi|\otimes\langle\varphi||\psi'\rangle\otimes|\varphi'\rangle=\langle\psi|\psi'\rangle\langle\varphi|\varphi'\rangle.$$

也就是说，联合系Hilbert空间的内积完全由各分量系统之Hilbert空间的内积决定。

[5]显然，

$$I=I_1\otimes I_2,$$

其中，I_1 是系统Hilbert空间的单位算子；I_2 是热源Hilbert空间的单位算子。这意味着

$$\sum_{k,\nu}|k\rangle\otimes|\nu\rangle\langle k|\otimes\langle\nu|=\left(\sum_k|k\rangle\langle k|\right)\otimes\left(\sum_\nu|\nu\rangle\langle\nu|\right).$$

即，若各分量系统之Hilbert空间是完备的，则联合系之Hilbert空间亦是完备的。物理上，这是当然的。

其中，

$$\rho_1(E_k) := \lim_{\Delta E\to 0}\sum_{\nu}\rho(E_k+E_\nu). \tag{2.7.12}$$

式(2.7.11)可以改写为如下形式，

$$\langle O_1\rangle = \sum_k \mathrm{Tr}_1\Big(O_1|k\rangle\langle k|\Big)\rho_1(E_k) = \mathrm{Tr}_1\left(O_1\sum_k \rho_1(E_k)|k\rangle\langle k|\right) = \mathrm{Tr}_1(O_1\rho_1), \tag{2.7.13}$$

其中，Tr_1 表示在系统Hilbert空间中求迹，

$$\rho_1 := \sum_k \rho_1(E_k)|k\rangle\langle k|. \tag{2.7.14}$$

又，由式(2.7.12), 得

$$\rho_1(E_k) \geq 0, \tag{2.7.15}$$

$$\sum_k \rho_1(E_k) = \lim_{\Delta E\to 0}\sum_{k,\nu}\rho(E_k+E_\nu) = 1. \tag{2.7.16}$$

综合以上四式可知，ρ_1 就是系统的统计算子，一旦求出了它，系统的统计性质就清楚了。按照式(2.7.14)，欲求出 ρ_1，只须求出 $\rho_1(E_k)$。

利用式(2.7.12)，我们有

$$\begin{aligned}\rho_1(E_k) &= \lim_{\Delta E\to 0}\sum_{\nu}^{E-E_k\leq E_\nu\leq E-E_k+\Delta E} C(E,\Delta E)\\ &= \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\displaystyle\sum_{\nu}^{E-E_k\leq E_\nu\leq E-E_k+\Delta E} 1}{\displaystyle\sum_{k,\nu}^{E\leq E_k+E_\nu\leq E+\Delta E} 1}\\ &= \frac{\Gamma_2(E-E_k)}{\Gamma(E)}.\end{aligned} \tag{2.7.17}$$

物理上，$\Gamma(E)$ 是联合系能级 E 的简并度，$\Gamma_2(E-E_k)$ 是热源能级 $E-E_k$ 的简并度。此式与式(1.2.4)类似，可以写为以下形式，

$$\rho_1(E_k)g(E_\nu) = h(E_k+E_\nu), \tag{2.7.18}$$

其中，

$$g(E_\nu) = \frac{1}{\Gamma_2(E-E_k)}, \tag{2.7.19}$$

$$h(E_k+E_\nu) = \frac{1}{\Gamma(E)}. \tag{2.7.20}$$

对于量子多体系统，能谱比较复杂，可能是离散谱，也可能是准连续谱，甚至是连续谱。为了兼顾所有情形，在物理上，假定式(2.7.18)对连续变量成立是合理的。因而，由引理(1.2.2)得解，

$$\rho_1(E_k) = A\mathrm{e}^{-\beta E_k}, \tag{2.7.21}$$

其中，A 是常数，属于系统本身，可由归一化条件(2.7.16)确定，

$$A = \left(\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} \right)^{-1}. \tag{2.7.22}$$

因子 β 也是常数，为系统和热源共同所有。不久之后，我们就会知道，因子 β 本质上就是系统与热源的公有温度，物理上，它代表了系统与热源的平衡条件。

将式(2.7.21)返回式(2.7.14)，得

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \sum_k A\mathrm{e}^{-\beta E_k} |k\rangle\langle k| = A \sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} |k\rangle\langle k| \\ &= A \sum_k \mathrm{e}^{-\beta H_1} |k\rangle\langle k| = A\mathrm{e}^{-\beta H_1} \sum_k |k\rangle\langle k| \\ &= A\mathrm{e}^{-\beta H_1}.\end{aligned} \tag{2.7.23}$$

另外，由式(2.7.22), 得

$$\begin{aligned}A &= \left(\sum_k \langle k|\mathrm{e}^{-\beta E_k}|k\rangle \right)^{-1} = \left(\sum_k \langle k|\mathrm{e}^{-\beta H_1}|k\rangle \right)^{-1} \\ &= \left[\sum_k \mathrm{Tr}_1 \Big(\mathrm{e}^{-\beta H_1} |k\rangle\langle k| \Big) \right]^{-1} = \left[\mathrm{Tr}_1 \left(\mathrm{e}^{-\beta H_1} \sum_k |k\rangle\langle k| \right) \right]^{-1} \\ &= \Big(\mathrm{Tr}_1 \left(\mathrm{e}^{-\beta H_1} \right) \Big)^{-1}.\end{aligned} \tag{2.7.24}$$

综合以上两式，我们有

$$\rho_1 = \rho_1(H_1) = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{2.7.25}$$

这里，Z 是系统的配分函数，

$$Z = Z(\beta, X) = \mathrm{Tr}_1 \left(\mathrm{e}^{-\beta H_1} \right), \tag{2.7.26}$$

其中，$X = (X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 是系统在热力学意义下的广义位移。

至此，我们得到了量子正则系综的统计算子，即式(2.7.25)。下面，我们将讨论量子正则系综的性质，为了方便，我们将省去用于标识系统的下标“1”。

系统的熵 S 为

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = k_B \big(\beta \langle H \rangle + \ln Z \big), \tag{2.7.27}$$

其中，

$$\langle H \rangle = \mathrm{Tr}(H\rho(H)) = \frac{\mathrm{Tr}\left(H\mathrm{e}^{-\beta H} \right)}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H} \right)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, X). \tag{2.7.28}$$

对熵 S 取微分，得

$$\mathrm{d}S = k_B \big(\beta \mathrm{d}\langle H \rangle + \langle H \rangle \mathrm{d}\beta + \mathrm{d} \ln Z \big). \tag{2.7.29}$$

由于 $Z = Z(\beta, X)$，故

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\ln Z &= \frac{1}{Z}\mathrm{d}Z(\beta, X) = \frac{1}{Z}\mathrm{d}\left[\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(\left[H\mathrm{d}\beta + \beta\mathrm{d}H\right]\mathrm{e}^{-\beta H}\right) \\
&= -\langle H\rangle\mathrm{d}\beta - \beta\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(\left[\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial H}{\partial X_i}\mathrm{d}X_i\right]\mathrm{e}^{-\beta H}\right) \\
&= -\langle H\rangle\mathrm{d}\beta - \beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i.
\end{aligned} \tag{2.7.30}$$

将此式代入上式，得

$$\mathrm{d}S = k_B\beta\left(\mathrm{d}\langle H\rangle - \sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i\right). \tag{2.7.31}$$

注意到

$$U = \langle H\rangle, \tag{2.7.32}$$

$$Y_i = \left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle, \tag{2.7.33}$$

其中，U 是内能，Y_i 是广义力，我们有

$$\mathrm{d}S = k_B\beta\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}k_B\beta Y_i\mathrm{d}X_i. \tag{2.7.34}$$

将此统计微分形式与热力学的基本微分形式，

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}\frac{Y_i}{T}\mathrm{d}X_i, \tag{2.7.35}$$

相比较，得

$$\beta = \frac{1}{k_BT}. \tag{2.7.36}$$

这就揭示了公因子 β 的物理本质，它就是系统与热源的平衡温度。

同经典正则系综一样，量子正则系综自然的坐标变量是温度 T 和广义位移 X_i（$i = 1, 2, \cdots, n$），因此，系统的特性函数应为自由能 $F = U - TS$，不难知道，

$$F = -k_BT\ln Z. \tag{2.7.37}$$

此式就是自由能的统计表达式。当人们从系综出发并依上式求出自由能 F 之后，再结合微分形式，

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n}Y_i\mathrm{d}X_i, \tag{2.7.38}$$

即可求得系统之一切热力学性质。

至此，我们已将关于经典正则系综的Gibbs定理推广至量子情形：组成量子微正则系综的系统的一小部分是按量子正则分布的。量子正则分布的统计算子是

$$\rho = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{2.7.39}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，Z 是系统的配分函数，

$$Z = \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{-\beta H}\big). \tag{2.7.40}$$

§2.8 量子巨正则系综

量子巨正则系综的定义同于经典巨正则系综，唯一的差别就是现在系统与热源（兼粒子库）均是量子的，而非经典的。系统同热源之间既可以交换热量，也可以交换粒子，但不可交换功。联合系（系统+热源）的哈密顿量 H 可写为

$$H = H_1 + H_2, \tag{2.8.1}$$

其中，H_1 为系统的哈密顿量，H_2 为热源的哈密顿量。在此，我们已略去了微弱的交界面效应。联合系的粒子数 N 满足守恒律，

$$N = N_1 + N_2, \tag{2.8.2}$$

其中，N_1 和 N_2 分别为系统和热源的粒子数。

显然，

$$[H_1, H_2] = 0, \quad [H_1, N_2] = 0, \quad [N_1, H_2] = 0, \quad [N_1, N_2] = 0, \tag{2.8.3}$$

因此，联合系的Hilbert空间应为系统Hilbert空间与热源Hilbert空间的张量积。注意到

$$[N_1, H_1] = 0, \quad [N_2, H_2] = 0, \tag{2.8.4}$$

因此，系统的Hilbert空间可由 N_1 和 H_1 的共同本征态构造；热源的Hilbert空间可由 N_2 和 H_2 的共同本征态构造。记 N_1 和 H_1 的共同本征态为 $|n,k\rangle$，

$$N_1|n,k\rangle = n|n,k\rangle, \tag{2.8.5}$$

$$H_1|n,k\rangle = E_k|n,k\rangle. \tag{2.8.6}$$

设集合 $\{|n,k\rangle\}$ 为系统Hilbert空间的正交、归一、完备集。同样，记 N_2 和 H_2 的共同本征态为 $|m,\nu\rangle$，

$$N_2|m,\nu\rangle = m|m,\nu\rangle, \tag{2.8.7}$$

$$H_2|m,\nu\rangle = E_\nu|m,\nu\rangle. \tag{2.8.8}$$

设集合 $\{|m,\nu\rangle\}$ 为热源Hilbert空间的正交、归一、完备集。于是，右矢 $|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle$ 是 N 和 H 的共同本征态，

$$N|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle = (n+m)|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle, \tag{2.8.9}$$

$$H|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle = (E_k+E_\nu)|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle, \tag{2.8.10}$$

右矢集合 $\{|n,k\rangle\otimes|m,\nu\rangle\}$ 就构成了联合系的Hilbert空间的正交、归一、完备集。

作为孤立系，联合系满足量子微正则分布，

$$
\begin{aligned}
\rho &= \sum_{n,m,}^{n+m=N} \sum_{k,\nu} \rho(E_k+E_\nu)|n,k\rangle \otimes |m,\nu\rangle\ \langle m,\nu| \otimes \langle n,k| \\
&= C(N,E,\Delta E) \sum_{n,m,}^{n+m=N} \sum_{k,\nu}^{E\le E_k+E_\nu\le E+\Delta E} |n,k\rangle \otimes |m,\nu\rangle\langle m,\nu| \otimes \langle n,k|,
\end{aligned} \tag{2.8.11}
$$

其中，

$$
C(N,E,\Delta E) = \left(\sum_{n,m,}^{n+m=N} \sum_{k,\nu}^{E\le E_k+E_\nu\le E+\Delta E} 1 \right)^{-1}. \tag{2.8.12}
$$

仿上节之办法，不难知道，系统的统计算子 ρ_1 为

$$
\rho_1 = \sum_{n,k} \rho_1(n,E_k)|n,k\rangle\langle n,k|, \tag{2.8.13}
$$

其中，

$$
\rho_1(n,E_k) = \lim_{\Delta E\to 0} \sum_{\nu} \rho(E_k+E_\nu). \tag{2.8.14}
$$

利用式(2.8.11)，我们有

$$
\begin{aligned}
\lim_{\Delta E\to 0} \sum_{\nu} \rho(E_k+E_\nu) &= \lim_{\Delta E\to 0} \sum_{\nu}^{E-E_k\le E_\nu\le E+\Delta E-E_k} C(N,E,\Delta E) \\
&= \lim_{\Delta E\to 0} \frac{\displaystyle\sum_{\nu}^{E-E_k\le E_\nu\le E+\Delta E-E_k} 1}{\displaystyle\sum_{n,m,}^{n+m=N} \sum_{k,\nu}^{E\le E_k+E_\nu\le E+\Delta E} 1} \\
&= \frac{\Gamma_2(N-n,E-E_k)}{\Gamma(N,E)}.
\end{aligned} \tag{2.8.15}
$$

将此式代入上式，得

$$
\rho_1(n,E_k)g(m,E_\nu) = h(m+n,E_k+E_\nu), \tag{2.8.16}
$$

其中，

$$
g(m,E_\nu) = \frac{1}{\Gamma_2(N-n,E-E_k)}, \tag{2.8.17}
$$

$$
h(m+n,E_k+E_\nu) = \Gamma(N,E). \tag{2.8.18}
$$

先固定 E_k 和 E_ν，使用引理1.3.2，得

$$
\rho_1(n,E_k) = \psi(E_k)\mathrm{e}^{-\alpha n}, \tag{2.8.19}
$$

$$
g(m,E_\nu) = \xi(E_\nu)\mathrm{e}^{-\alpha m}, \tag{2.8.20}
$$

$$
h(m+n,E_k+E_\nu) = \chi(E_k+E_\nu)\mathrm{e}^{-\alpha N}, \tag{2.8.21}
$$

其中，常数 α 是系统与热源的公因子。将它们返回方程(2.8.16)，得

$$\psi(E_k)\xi(E_\nu) = \chi(E_k + E_\nu). \tag{2.8.22}$$

同上节之理由，物理上假定上述方程对连续实变量成立实合理的，于是得

$$\psi(E_k) = A\mathrm{e}^{-\beta E_k}, \tag{2.8.23}$$

其中，A 是常数，属于系统本身；β 是系统与热源的公因子。再将此式返回方程(2.8.19)，最终得

$$\rho_1(n, E_k) = A\mathrm{e}^{-\beta E_k - \alpha n}, \tag{2.8.24}$$

其中，β 和 α 是系统与热源的两个公因子。常数 A 属于系统本身，可用归一化条件定之，

$$A = \left(\sum_{n=0}^{+\infty}\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k - \alpha n}\right)^{-1}. \tag{2.8.25}$$

最后，将式(2.8.24)代回方程(2.8.13)，得

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= A\sum_{n,k}\mathrm{e}^{-\beta E_k - \alpha n}|n,k\rangle\langle n,k| \\
&= A\sum_{n,k}\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}|n,k\rangle\langle n,k| \\
&= A\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}\sum_{n,k}|n,k\rangle\langle n,k| \\
&= A\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1},
\end{aligned} \tag{2.8.26}$$

其中，A 还可写为

$$A = \left[\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}\right)\right]^{-1}. \tag{2.8.27}$$

式(2.8.26)即是量子巨系综的统计算子。

下面讨论量子巨系综的性质，主要是讨论因子 β 和 α 的物理意义。为方便故，我们略去标识系统的下标“1”。

考虑系统的熵 S，

$$S = -k_B\langle\ln\rho\rangle = k_B\left(\beta\langle H\rangle + \alpha\langle N\rangle + \ln\Xi\right), \tag{2.8.28}$$

其中，

$$\Xi = \Xi(\beta, \alpha, X) = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H_1 - \alpha N_1}\right). \tag{2.8.29}$$

在上式中，$X = (X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 是系统的广义坐标。取熵之微分，我们得

$$\mathrm{d}S = k_B\left(\beta\mathrm{d}\langle H\rangle + \langle H\rangle\mathrm{d}\beta + \alpha\mathrm{d}\langle N\rangle + \langle N\rangle\mathrm{d}\alpha + \mathrm{d}\ln\Xi\right), \tag{2.8.30}$$

其中，

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}\ln\Xi &= \frac{1}{\Xi}\mathrm{d}\Xi(\beta,\alpha,X) \\
&= -\frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\Big((\beta\mathrm{d}H + H\mathrm{d}\beta + N\mathrm{d}\alpha)\mathrm{e}^{-\beta H-\alpha N}\Big) \\
&= -\beta\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\left(\frac{\partial H}{\partial X_i}\mathrm{e}^{-\beta H-\alpha N}\right)\mathrm{d}X_i - \langle H\rangle\,\mathrm{d}\beta - \langle N\rangle\,\mathrm{d}\alpha \\
&= -\beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i - \langle H\rangle\,\mathrm{d}\beta - \langle N\rangle\,\mathrm{d}\alpha,
\end{aligned}
\tag{2.8.31}
$$

将此式代入上式，得

$$
\mathrm{d}S = k_B\left(\beta\mathrm{d}\,\langle H\rangle - \beta\sum_{i=1}^{n}\left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle\mathrm{d}X_i + \alpha\mathrm{d}\,\langle N\rangle\right). \tag{2.8.32}
$$

注意到

$$
U = \langle H\rangle\,, \tag{2.8.33}
$$

$$
\bar{N} = \langle N\rangle\,, \tag{2.8.34}
$$

$$
Y_i = \left\langle\frac{\partial H}{\partial X_i}\right\rangle. \tag{2.8.35}
$$

其中，U 、$\bar{N}$ 和 Y_i 分别是系统的内能、粒子数和广义力，于是，式(2.8.32)可化为

$$
\mathrm{d}S = k_B\beta\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}k_B\beta Y_i\mathrm{d}X_i + k_B\alpha\mathrm{d}\bar{N}. \tag{2.8.36}
$$

与热力学基本微分形式，

$$
\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U - \sum_{i=1}^{n}\frac{Y_i}{T}\mathrm{d}X_i - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}\bar{N}, \tag{2.8.37}
$$

相比较，得

$$
\beta = \frac{1}{k_BT}, \tag{2.8.38}
$$

$$
\alpha = -\frac{\mu}{k_BT}. \tag{2.8.39}
$$

这就得到了公因子 β 与 α 的物理意义：前者是系统与热源到达平衡后双方的温度；后者则是平衡后双方的化学势。

巨正则系综的自然变量是温度 T 、广义位移 X_i （$i = 1,\cdots n$）、以及化学势 μ，相应的特性函数为热力学巨势 J，

$$
J := U - TS - \mu\bar{N}, \tag{2.8.40}
$$

其微分形式是

$$
\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n}Y_i\mathrm{d}X_i - \bar{N}\mathrm{d}\mu. \tag{2.8.41}
$$

不难求得，

$$J = -k_B T \ln \Xi. \tag{2.8.42}$$

此式即是巨势 J 的统计表示。连接以上两式，即可用统计的方法求得系统之一切热力学性质。

这样，我们就得到了关于经典巨系综的Gibbs定理的量子推广：组成量子微正则系综的系统中，粒子数可变的一小部分是按量子巨正则分布的。量子巨正则系综的统计算子是

$$\rho = \frac{1}{\Xi} \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)}, \tag{2.8.43}$$

其中，H 和 N 分别是系统的哈密顿量和粒子数，μ 是系统的化学势，$\beta = 1/(k_B T)$，T 是系统的温度，Ξ 是巨系综的配分函数，

$$\Xi = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)}\right). \tag{2.8.44}$$

§2.9 量子系综的极值性质

在本节，我们将讨论量子平衡系综的极值性质。具体地说，就是讨论各种平衡系综关于熵的极值性质，因而，与上章第1.4 节成对应。我们知道，在经典的时候，熵是分布密度函数的泛函。然而，现在，熵是统计算子的泛函，

$$S = S[\rho] = -k_B \mathrm{Tr}(\rho \ln \rho). \tag{2.9.1}$$

显然，量子统计的熵要比经典统计的熵复杂得多，其变分不易处理，因为现在熵是算子的泛函，而不是函数的泛函。关于算子的变分自然要比关于函数的变分难于处理。如果对算子的取值范围限制过于一般，事情确实如此。所以，我们应当将熵算子的取值限制在一个适当的范围之内，以便于变分处理（变分即是比较，总要选择一个合理的集合，在此集合的范围内才好进行比较，才有意义。过小则平庸；过大又漫无所归）。幸运的是，在平衡系综的框架内，这个适当的限制，我们其实已经有了，见式（2.6.3－2.6.5），简言之，就是

$$\rho = \rho(H, N). \tag{2.9.2}$$

这就是说，对于平衡系综，我们要求统计算子是作为系统哈密顿量 H 和粒子数 N 的函数而取值的，特别地，如果系统的粒子数还是守恒的话，我们就只须要求统计算子作为哈密顿量的函数取值就足够了。之所以说取值限制(2.9.2)是适当的，是合理的，是因为它在物理上来源于统计平衡的基本条件(2.6.2)。下面，我们将会看到，在这样的取值限制之下，那些对经典平衡系综成立的极值性质对量子平衡系综都是成立的。

量子微正则系综的极值性质：在量子微正则系综所有可能的平衡分布中，等概率分布所对应的熵最大。

由于熵泛函是与表相无关的，因此，只要我们在某一表相里证明了上述命题，那么命题就告成立。取系统哈密顿量的本征表相，

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle, \tag{2.9.3}$$

其中，k 是本征态的标识，E_k 是态矢量 $|k\rangle$ 的能量本征值。此时，按照式(2.9.2)，统计算子是对角的，

$$\rho = \sum_k \rho(E_k)|k\rangle\langle k|, \tag{2.9.4}$$

其中，

$$\sum_k \rho(E_k) = 1. \tag{2.9.5}$$

这里以及下面有关 k 的求和将只涉及微正则系综所许可的那些量子态。与此同时，熵泛函可表为

$$S = -k_B \sum_k \rho(E_k) \ln \rho(E_k). \tag{2.9.6}$$

至此，问题归结为上式之熵泛函在条件(2.9.5))下的变分极值问题。取变分，得

$$\sum_k \left(\ln \rho(E_k) + 1 - \frac{\lambda}{k_B} \right) \delta\rho(E_k) = 0, \tag{2.9.7}$$

其中，λ 是拉格朗日乘子。上式意味着

$$\ln \rho(E_k) + 1 - \frac{\lambda}{k_B} = 0, \tag{2.9.8}$$

也就是

$$\rho(E_k) = C, \tag{2.9.9}$$

其中，C 是一常数，可由归一化条件(2.9.5))定之。这就证明了，等概率分布是极值分布。至于它是否为最大值分布，我们可以仿上章第1.4节的办法，引用不等式(1.4.2)来决定之。令 $x = \rho'(E_k)/\rho(E_k)$，其中，ρ 为等概率分布，ρ' 为任意别的分布（但必须满足取值条件(2.9.2)）。当 $\rho'(E_k) > 0$ 时，$x > 0$。于是，应用不等式(1.4.2)，得

$$\rho'(E_k) \ln \rho'(E_k) - \rho'(E_k) \ln \rho(E_k) \geq \rho'(E_k) - \rho(E_k). \tag{2.9.10}$$

当 $\rho'(E_k) = 0$ 时，上式显然成立。因此，上式对微正则系综所许可的所有能量本征态都是成立的。于是，对这些本征态求和，得

$$\sum_k \left[\rho'(E_k) \ln \rho'(E_k) - \rho'(E_k) \ln \rho(E_k) \right] \geq 0, \tag{2.9.11}$$

此即

$$S' = -k_B \sum_k \rho'(E_k) \ln \rho'(E_k) \leq -k_B \sum_k \rho(E_k) \ln \rho(E_k) = S. \tag{2.9.12}$$

命题得证。

上命题说明，等概率分布是在满足取值条件(2.9.2)的诸多分布中熵最大的那一个。因此，从物理看，等概率假定是合理的，因为它符合热力学第二定律。

回视上述证明过程，我们看到熵泛函的变分极值问题之所以易于处理，关键在于统计算子在能量表相中是对角的这个事实，即式(2.9.4)。由此可见，对统计算子取值范围的限制，即式(2.9.2)，才是

变分问题得以化简的根本之所在。在能量对角化的表相中，上述变分问题又回到了经典变分情形，于是，上章第1.4节的技术照样可用。这是粒子数守恒的情形。当粒子数可变时，易知，只要用哈密顿量与粒子数的共同本征表相代替现在的能量表相即可。于是得知，对经典平衡系综成立的那些极值性质对量子平衡系综都是成立的。

第3章　二次量子化

在统计物理中，我们经常会遇到由全同粒子组成的多体系统，例如，氧气(O_2)、氮气(N_2)、液氦四(^4He)、液氦三(^3He)、固体中的电子气体，等等。按照量子力学，全同粒子在物理上是不可识别的(indistinguishable)，因而，系统的量子态在粒子的任意置换之下都是保持不变的。这种不可识别性(indistinguishability)对多体波函数的形式具有很强的限制：在两粒子的对换之下，多体波函数要么是反对称的，改变符号，要么是对称的，保持符号不变。任何其它形式的多体波函数都是不许可的。如果系统的波函数在两粒子的对换之下是对称的，人们就称构成系统的微观粒子为玻色子(bosons)；反之，就称之为费密子(fermions)。由此可见，满足全同性原理的多体系统可以按照对称性分为两类：玻色系统和费密系统，前者由玻色子构成，后者由费密子构成。

在第1章第1.5节，我们曾经提到，微观粒子的量子行为对系统统计性质的影响，主要表现在两个方面：其一是态的量子化；其二是全同性原理。物理上，态的量子化由Schrödinger方程负责，在上章建立量子系综的过程中，我们应用了Schrödinger方程，因此，量子系综已经考虑了态的量子化对统计的影响，具体地说，这种影响已经完全包含在系综密度算子及其Liouville方程之中。至于全同性原理，它仅仅对多体波函数的形式施加限制，本身是独立于Schrödinger 方程的一条量子力学公设(axiom)，当然，它也与Schrödinger方程相容。在上章建立量子系综时，我们既未引用该条公设，也未顾及多体波函数在形式上的任何要求，只要它满足Schrödinger方程即可，因此，量子系综理论本身与全同性原理无关，既可对它附加全同性原理的要求，也可不附加全同性原理的要求。当附加全同性原理的要求时，系综理论与全同性原理可以说是既相互独立，又相互兼容的。这就意味着，量子系综理论是普遍适用的，不管系统是否满足全同性原理。换句话说，量子系综理论既可用于处理全同的多体系统，也可用于处理非全同的多体系统。前者的例子已如上所述；后者的例子如晶格动力系统(可以产生集体振荡型激发——声子，其成员离子可按格位逐一编号，因而可以相互识别)、固体中的局域自旋系统(由于各自旋钉扎在不同的格位上，因此，它们也可以按格位编号，就像前述格位离子一样。这样，各个自旋当然也就可以相互识别了。描写这类系统最常用的模型就是Heisenberg model)，等等。一般地，由于非全同量子多体系统的存在，因此，对量子统计理论的构造而言，态的量子化是第一性的、必须的要求；全同性原理是第二性的、非必须的要求。系综理论当然也不例外。如此一来，当处理全同多体系统的时候，与处理非全同多体系统时相比，量子统计理论就会带有一个强力的附加约束：全同性原理。此时，人们只能使用对称或反对称的多体波函数。对系综理论而言，就是，当求迹的时候，人们还必须同时考虑全同性原理的要求，进一步将系统的态函数进行对称化或反对称化。如所周知，对称化或反

对称化多体波函数的结构都非常复杂，因此，在系综理论中直接使用它们往往是很不方便的。目前，解决这个附加约束的较为方便的办法是使用与之等价的粒子占据数表相(occupation particle number representation)。粒子占据数表相又称为Fock空间(Fock space)。Fock space中所有的矢量都是关于粒子置换对称或反对称的，反过来，所有关于粒子置换对称或反对称的矢量也都位于Fock space。因此，Fock space囊括了多体系统所有的对称或反对称态，并且在数量上等无差别、不多也不少。另外，在该空间中还可以引入粒子的产生算子(creation operator)与湮灭算子(annihilation operator)，从而使得位形空间的波场成为算子场，而不再是普通的数值场，是故人们又称Fock space为二次量子化表相(second quantization representation)。在此表相中，力学量均可由算子场来表示。由此可见，Fock space已经包含了粒子全同性的全部物理效应, 因此，只须将力学量以其二次量子化表示的形式代入系综理论，并在Fock space中求迹，人们就可以获得粒子全同性对系统各种统计性质的影响。

研究表明，全同性对多体系统的统计行为确实存在着极为严重的影响，以致玻色系统与费密系统服从完全不同的统计：前者，玻色- 爱因斯坦统计(Bose-Einstein Statistics)；后者，费密- 狄拉克统计(Fermi-Dirac Statistics)。

如前所述，全同多体系统在物理上大量地存在，并有着广泛的应用，因而是十分重要的。有鉴于此，从现在开始，在本章的以下部分，我们将逐步引介二次量子化理论，以为将来我们应用系综理论处理全同多体系统做好准备。

§3.1 置换对称性

§3.1.1 记号与约定

考虑一个量子动力学系统，它由 N 个全同粒子组成。设其量子态可以用依赖于变量 $x_1,\cdots,x_N$ 的波函数 ψ 来描写，

$$\psi=\psi(x_1,\cdots,x_N), \tag{3.1.1}$$

其中，x_i 的下标 i 表示粒子的编号：$i=1,2,\cdots N$，符号 x 本身则表示粒子的笛卡尔直角坐标 $\mathbf{r}$ 和内部量子数 ν 的集合，

$$x=(\mathbf{r},\nu). \tag{3.1.2}$$

内部量子数来自粒子的内部自由度，通常就是自旋 s。如果粒子没有自旋，或者说 $s=0$，则 $x=\mathbf{r}$；如果粒子有自旋，即 $s\neq 0$，那么，ν 可取为自旋 s 在 z 轴上的投影 s_z（以 $\hbar$ 为单位），例如，对于自旋为 $1/2$ 的粒子，$\nu=-1/2,+1/2$；对于自旋为 1 的粒子，$\nu=-1,0,+1$，等等。

以后，在不会引起误会的地方，我们将使用以下的记号，

$$|x\rangle:=|\mathbf{r},\nu\rangle; \tag{3.1.3a}$$

$$\delta(x-x'):=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta_{\nu,\nu'}; \tag{3.1.3b}$$

$$\int \mathrm{d}x:=\sum_{\nu}\int \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{3.1.3c}$$

于是，

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \tag{3.1.4}$$

以及

$$\int \mathrm{d}x\,|x\rangle\langle x| = I, \tag{3.1.5a}$$

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \tag{3.1.5b}$$

其中，I 是单粒子Hilbert空间上的恒同算子（identity operator）或单位算子（unit operator）。在式(3.1.4)中，我们特意地给 x 加上了帽子——抑扬符号ˆ（circumflex），目的是为了避免算子 $\hat{x}$ 与表示其本征值的符号 x 相互混淆。在本书中，凡是不致引起误会的地方，我们都将省去标明算子身份的帽子符号。

另外，为了方便，我们引入一个新的变量 X 来表示整个一组变量 $x_1, \cdots, x_N$，

$$X := (x_1, \cdots, x_N). \tag{3.1.6}$$

这样，我们便有

$$\delta(X - X') = \prod_{i=1}^{N} \delta(x_i - x_i'), \tag{3.1.7a}$$

$$\mathrm{d}X = \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_N, \tag{3.1.7b}$$

$$\psi(X) = \psi(x_1, \cdots, x_N), \tag{3.1.7c}$$

$$(\psi, \psi) = \int \mathrm{d}X\,\psi^*(X)\psi(X) = \int \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_N\,|\psi(x_1, \cdots, x_N)|^2, \tag{3.1.7d}$$

其中，$(\cdot,\cdot)$ 表示波函数空间的内积（inner product）。

我们还用 P 来表示自然数集 $\{1, \cdots, N\}$ 的一个置换(permutation，又称排列)，

$$\begin{pmatrix} 1, & 2, & \cdots, & N \\ P1, & P2, & \cdots, & PN \end{pmatrix}. \tag{3.1.8}$$

在上式中，Pi 是 $P(i)$ 的省写，即 $Pi = P(i)$，$i = 1, \cdots, N$。置换之所以重要，就在于任意两个置换之间都可以定义乘积，

$$(P_\beta P_\alpha)(i) := P_\beta\big(P_\alpha(i)\big). \tag{3.1.9}$$

如所周知，集合 $\{1, \cdots, N\}$ 上的全部置换在此乘积之下形成一个有限群，其阶为 $N!$。通常称此群为对称群(symmetric group)，记作 S_N。

置换 P 也常被直观地写成一个排列，即一个自然数的有序组，

$$P1P2 \cdots PN.$$

在一个排列中，如果一对数的前后位置与其大小顺序相反，即前面的数大于后面的数，那么，它们就称为一个逆序，例如，在排列 145263 中，42、52、43、53、63 都是逆序。一个排列中逆序的总数就称为这个排列的逆序数，例如，前例的逆序数就是 5。为了省事，我们将用同一字母 P 表示置换 P 的

逆序数，这样作不会引起误会，因为作为置换算子的 P 与作为逆序数的 P 总是出现在不同的场合，读者将一望便知。利用逆序数，置换可以定义符号(sign)，置换 P 的符号就定义为 $(-)^P$ 。逆序数为偶数的置换称为偶置换；逆序数为奇数的置换称为奇置换。因此，偶置换的符号为正，奇置换的符号为负。一个奇置换与一个偶置换的乘积是一个奇置换；两个奇置换或者两个偶置换的乘积是一个偶置换。一个奇置换的逆元仍是一个奇置换；一个偶置换的逆元仍是一个偶置换。于是，

$$(-)^{P_\alpha P_\beta} = (-)^{P_\alpha} \times (-)^{P_\beta}, \tag{3.1.10}$$

$$(-)^{P^{-1}} = (-)^P = \left((-)^P\right)^{-1}. \tag{3.1.11}$$

即，两个置换的乘积的符号等于它们符号的乘积，一个置换之逆的符号等于它的符号之逆。

§3.1.2 对称与反对称波函数

现在，我们定义多粒子波函数 ψ 的置换 $P\psi$ 为，

$$(P\psi)(x_1, \cdots, x_N) := \psi(x_{P1}, \cdots, x_{PN}). \tag{3.1.12}$$

或简记为

$$(P\psi)(X) = \psi(PX), \tag{3.1.13}$$

其中，

$$PX := (x_{P1}, \cdots, x_{PN}). \tag{3.1.14}$$

由于全同粒子在物理上是不可识别的，因此，其量子态在粒子的置换之下应该是保持不变的。这意味着，波函数 ψ 与波函数 $P\psi$ 表示的是同一物理态，于是，它们最多可以相差一个复常数因子，设其为 ξ ，于是，

$$P\psi = \xi\psi. \tag{3.1.15}$$

为了确定因子 ξ ，我们可以先考虑对换，因为，如所周知，对换是置换的生成元（即任意置换都可表为若干个对换的乘积）。设 P_{ij} 为粒子 i 和 j 之对换（ $i \neq j, 1 \leq i, j \leq N$ ），

$$(P_{ij}\psi)(x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots x_N) = \psi(x_1, \cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots x_N). \tag{3.1.16}$$

那么，按照式(3.1.15),

$$P_{ij}\psi = \lambda\psi, \tag{3.1.17}$$

其中，λ 是一个与对换相关的复常数。注意到，

$$\begin{aligned}(P_{ij}^2\psi)(x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots x_N) &= (P_{ij}\psi)(x_1, \cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots x_N) \\ &= \psi(x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots x_N),\end{aligned} \tag{3.1.18}$$

我们有

$$P_{ij}^2\psi = \psi. \tag{3.1.19}$$

利用式(3.1.17)，得

$$\lambda^2\psi = \psi. \tag{3.1.20}$$

因为 $\psi \neq 0$，所以

$$\lambda^2 = 1. \tag{3.1.21}$$

这样，我们便得

$$\lambda = \pm 1. \tag{3.1.22}$$

这就是说，要么

$$P_{ij}\psi = \psi, \tag{3.1.23a}$$

要么

$$P_{ij}\psi = -\psi. \tag{3.1.23b}$$

由于置换都可分解为对换之乘积，并且这种分解还保持置换的奇偶性不变，因此，

$$\xi = (\lambda)^P, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.1.24}$$

具体来说，就是，全同多粒子系的波函数必须满足下列两种关系式之一，

$$P\psi = \psi, \quad \forall P \in S_N, \tag{3.1.25a}$$

或者，

$$P\psi = (-)^P\psi, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.1.25b}$$

满足关系式(3.1.25a)的多体波函数称为对称波函数，相应的全同粒子称为玻色子（bosons）；满足关系式(3.1.25b) 的多体波函数称为反对称波函数，相应的全同粒子称为费密子（fermions）。于兹可见，粒子的全同性对多体波函数的形式有很强的限制：它要么是对称的，要么是反对称的；任意其它形式的多体波函数在物理上都是不许可的。

实验发现，全同粒子的置换对称性与粒子的自旋之间有明确的对应关系：凡自旋 s 为 $\hbar$ 整数倍的那些粒子（$s = 0, \hbar, 2\hbar, \cdots$），其多体波函数对于粒子之间的任意置换总是对称的，因而属于玻色子，常见的例子有 π 介子（$s = 0$）、光子（$s = \hbar$），等等；凡自旋 s 为 $\hbar$ 半整数倍的那些粒子（$s = \hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \cdots$），其多体波函数对于粒子之间的任意置换总是反对称的，因而属于费密子，常见的例子有电子（$s = \hbar/2$）、质子（$s = \hbar/2$）、中子（$s = \hbar/2$）、中微子（$s = \hbar/2$），等等。至于复合粒子，在能量远远低于其结合能的范围内，如果它是由玻色子或偶数个费密子组成的，那么它属于玻色子，例如，^{4}He 原子（$s = 0$）；反之，如果它是由奇数个费密子组成的，则属于费密子，例如，^{3}He 原子（$s = \hbar/2$）。以后，我们将会看到，玻色子服从玻色－爱因斯坦统计（Bose-Einstein statistics)，费密子服从费密－狄拉克统计（Fermi-Dirac statistics)，因此，粒子的自旋与它的统计性之间有确定的对应关系。在理论上，量子场论可以在非常一般的假定下（locality，causality，Lorentz covariance）证明这种粒子自旋与其统计性之间的对应关系。在此，值得指出，我们之所以要在本章讨论二次量子化，正是因为玻色子与费密子的统计性质不同。

§3.1.3 独立子系

为了更为具体地看到全同性对多粒子波函数形式的限制，我们先考虑独立子系（system of independent particles）的情形。所谓独立子系是指这样的系统，它不受含时外场的影响，并且在其内部粒子之间没有相互作用。此时，满足置换对称性要求的多粒子波函数（对称或反对称的）是容易得到的。如果系统不是独立子系，需要计入粒子之间的相互作用以及含时外场的影响，那么，我们可以先略去粒子之间的相互作用以及含时外场的影响，考虑相应的独立子系，构造一个满足置换对称性要求的正交归一完备函数系，然后，我们用该函数系作为基底来展开系统的波函数和力学量（包括粒子之间的相互作用和外场的作用）。于是，我们可以得到系统哈密顿量以及薛定谔方程的矩阵形式，求解或近似求解之即可。

设系统为独立子系。由于粒子之间没有相互作用，因此，系统的哈密顿量为各单粒子的哈密顿量之和，

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(x_i), \tag{3.1.26}$$

其中，H 是系统的哈密顿量，$h(x_i)$ 是第 i 个粒子的哈密顿量。各单粒子的哈密顿量只是自变量的下标（即粒子编号）不同而已，其形式则是完全相同的，设为 $h(x)$ 。它可以是自由的，也可以包含非含时外场的作用。一个典型的情况是

$$h(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \tag{3.1.27}$$

其中，m 是粒子的质量，$U(\mathbf{r})$ 是单粒子在外场中的势能。

需要注意的是，对于一个实际系统，可供选择的独立子系是不唯一的。在构造单粒子哈密顿量 $h(x)$ 时，自由部分是必须的，非含时外场的部分则是可选的。是否选用非含时外场的部分，只是方便问题，并不影响最终之结果。如果不选用非含时外场的部分，那么，此部分可以象含时外场部分一样处理。

记单粒子哈密顿量 $h(x)$ 的Hilbert空间为 $\mathcal{H}_x$ 。取 $h(x)$ 的一个正交归一完备本征函数系，设为

$$\big\{\varphi_k(x) : h(x)\varphi_k(x) = \varepsilon_k\varphi_k(x)\big\}, \tag{3.1.28}$$

其中，k 是本征态的标识，ε_k 是属于本征函数 $\varphi_k(x)$ 的本征值。那么，该本征函数系就构成了Hilbert空间 $\mathcal{H}_x$ 的一个正交归一基底（basis）：

$$\int \mathrm{d}x\, \varphi_k^*(x)\varphi_{k'}(x) = \delta_{k,k'}, \tag{3.1.29a}$$

$$\sum_k \varphi_k^*(x)\varphi_k(x') = \delta(x - x'). \tag{3.1.29b}$$

为了以后的方便，我们将此基底记作 $\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x)$ 。

现在，考虑并矢（dyadic）[1]，

$$\prod_{i=1}^{N} \varphi_{k_i}(x_i) = \varphi_{k_1}(x_1)\varphi_{k_2}(x_2)\cdots\varphi_{k_N}(x_N). \tag{3.1.30}$$

[1]这里，按物理上的习惯，省却了张量积的符号 $\otimes$ 。省后形式更为直观。

显然，它是系统哈密顿量 H 的一个本征函数，

$$H\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_i)=\left(\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{k_i}\right)\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_i). \tag{3.1.31}$$

利用分离变量法，不难得知，所有这样的幷矢，

$$\left\{\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_i):\varphi_{k_i}(x_i)\in\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x),i=1,\cdots,N\right\}, \tag{3.1.32}$$

就构成了系统哈密顿量 H 的一个正交归一完备本征函数系，

$$\int \mathrm{d}X\left(\prod_{i=1}^{N}\varphi^*_{k_i}(x_i)\right)\left(\prod_{j=1}^{N}\varphi^*_{k'_j}(x_j)\right)=\prod_{i=1}^{N}\delta_{k_i,k'_i}, \tag{3.1.33a}$$

$$\sum_{k_1,\cdots,k_N}\left(\prod_{i=1}^{N}\varphi^*_{k_i}(x_i)\right)\left(\prod_{j=1}^{N}\varphi^*_{k_j}(x'_j)\right)=\delta(X-X'). \tag{3.1.33b}$$

我们将哈密顿量 H 的Hilbert空间记为 $\mathcal{H}_x^N$ 。那么，显然，上述函数系(3.1.32)就是 $\mathcal{H}_x^N$ 的一个正交归一基底。为了区别与方便起见，我们将此基底记作 $\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x^N)$ 。比较基底 $\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x)$ 与基底 $\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x^N)$ 可知，空间 $\mathcal{H}_x^N$ 是由空间 $\mathcal{H}_{x_1}$ ，$\cdots$ ，$\mathcal{H}_{x_N}$ 的幷矢张成的。在数学上，由若干线性空间之幷矢生成的线性空间谓之张量积。按此，独立子系哈密顿量 H 的Hilbert空间 $\mathcal{H}_x^N$ 就是其所有单粒子之Hilbert空间的张量积，

$$\mathcal{H}_x^N=\bigotimes_{i=1}^{N}\mathcal{H}_{x_i}=\mathcal{H}_{x_1}\otimes\mathcal{H}_{x_2}\otimes\cdots\otimes\mathcal{H}_{x_N}. \tag{3.1.34}$$

容易知道，并非所有象式(3.1.30)那样的幷矢都能满足置换对称性的要求，例如，当 $k_1\neq k_2$ 时，就是如此，因为

$$P_{12}\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_i)=\varphi_{k_1}(x_2)\varphi_{k_2}(x_1)\cdots\varphi_{k_N}(x_N)\neq\pm\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_i). \tag{3.1.35}$$

因此，全同独立子系的Hilbert空间实际上只是 $\mathcal{H}_x^N$ 的一个真子空间，

$$\mathcal{B}_x^N\subsetneqq\mathcal{H}_x^N,\qquad \mathcal{F}_x^N\subsetneqq\mathcal{H}_x^N. \tag{3.1.36}$$

其中，$\mathcal{B}_x^N$ 与 $\mathcal{F}_x^N$ 分别是独立 N 玻色子系统与独立 N 费密子系统的Hilbert空间。在张量积空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中，粒子可以编号，可以识别，不是全同的；在 $\mathcal{B}_x^N$ 和 $\mathcal{F}_x^N$ 中粒子不可编号，不可以识别，是全同的。张量积空间 $\mathcal{H}_x^N$ 是一数学意义上的Hilbert空间，它比物理Hilbert空间 $\mathcal{B}_x^N$ 和 $\mathcal{F}_x^N$ 都大，是自然的，也是容易理解的[2]。

为了得到空间 $\mathcal{B}_x^N$ 与 $\mathcal{F}_x^N$ 的一个基底，我们可以将基底 $\mathcal{P}_k(\mathcal{H}_x^N)$ 中那些幷矢加以对称化与反对称化，

$$\psi_{k_1,\cdots,k_N}(x_1\cdots x_N)=\frac{1}{\sqrt{N!\prod_i n_{k_i}!}}\sum_P(\pm)^P\prod_{i=1}^{N}\varphi_{k_i}(x_{Pi}), \tag{3.1.37}$$

[2]在很多物理问题中，其数学解要比物理解的范围大，要比物理解的数目多。此时，人们只须进一步找出有物理意义的解即可。

其中，n_{k_i} 为态 $\varphi_{k_i}(x)$ 上的粒子占据数，$\sum_{k_i} n_{k_i} = N$（注意，当 $n_{k_i} = 0$ 时，$n_{k_i}! = 1$）。另外，上式中正号“$+$”对应于玻色系统；负号“$-$”对应于费密系统。关于函数系

$$\{\psi_{k_1,\cdots,k_N}(x_1\cdots x_N),\cdots\}$$

的正交归一完备性，我们在这里就不证明了，读者于将来阅过第3.6节后，自会明白。为了简便，我们将Hilbert空间 $\mathcal{B}_x^N$ 和 $\mathcal{F}_x^N$ 合记为 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$，并将上述对称化与反对称化基底合记为 $\mathcal{P}_k(\widetilde{\mathcal{H}}_x^N)$。

对于独立子系，系统的态和力学量自然都可以用基底 $\mathcal{P}_k(\widetilde{\mathcal{H}}_x^N)$ 来展开。就算系统是非独立子系，粒子之间存在相互作用，或者系统本身受外场作用（含时或不含时，均可），如果我们取一个与系统相应的独立子系，那么，我们仍可用上述基底来展开系统的波函数和力学量（包括粒子之间的相互作用和外场的作用）。这是因为，无论是附加粒子之间的相互作用也好，还是附加外场的作用也好，虽然它们可能会影响系统的动力学行为，但是都不会改变系统量子态之所在的Hilbert 空间。假如粒子之间的相互作用或外场的作用，超出了系统量子态之所在的Hilbert空间，那么，这些作用实际上必然无法施加于系统之上。关于相互作用与外场的附加，从矩阵力学的观点来看，也许更为直观一些。在未附加之前，系统的哈密顿量在上述基底上是对角的。在附加之后，粒子之间的相互作用和外场的作用仍是原Hilbert空间上的厄密算子，只是它们的矩阵在上述基底上一般不是对角的而已。尽管此时未微扰哈密顿量仍是对角的，但是，微扰哈密顿量一般是非对角的，因此，系统的总哈密顿量此时一般也就不再对角了，我们需要重新求解系统的动力学方程（矩阵形式），例如薛定谔方程。在外场不显含时间的这种简单情况下，重新求解系统的动力学方程等价于重新对角化。在外场显含时间的情况下，事情当然更复杂。但是无论如何，相互作用和外场的附加都不会改变系统Hilbert空间的结构，它们所能改变只是系统哈密顿量及其动力学方程的矩阵形式，如是而已矣！当然，从另外一个角度看，这也说明了独立子系的重要性，它提供了一个处理多粒子系统的基本表相。在后面介绍二次量子化理论时，我们还要进一步开发此表相。

式(3.1.37)很具体地表现了全同性对多粒子波函数形式的限制。容易看出，多粒子波函数的上述表达方式是非常繁琐的，如果再用它们来处理粒子之间的相互作用或者外场的作用，那就更繁琐了。这是因为对全同多粒子系中的各个粒子进行编号是没有意义的，然而，在上述表达方式之下，又不得不先进行编号，然后再进行对称化或反对称化，以满足全同性对多粒子波函数的要求。处理全同多粒子系的更方便有效的方法是所谓的二次量子化方法。二次量子化理论比较抽象，我们将从第3.3节起再开始介绍。值得指出，这里的方法同二次量子化理论是等价的。虽然这里的方法比较繁琐，但它也有好处，那就是比较直观，例如，空间 $\mathcal{H}_x^N$ 与 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$，它们都是单粒子普通波函数Hilbert空间的推广，因而其中的波函数与力学量容易想象。正因如此，在下节，我们将继续使用Hilbert空间 $\mathcal{H}_x^N$ 与 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 来介绍多体系统的力学量。在具备了关于空间与算子的充分直觉之后，我们再来介绍抽象的二次量子化理论。

§3.2 力学量

§3.2.1 全同性对力学量的限制

微观粒子的全同性不只是对波函数有很强的限制，它对力学量（观察量，observables）也有很强的限制。

首先，我们指出，置换算子都是幺正算子，

$$P^\dagger P = PP^\dagger = I, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.1}$$

这是容易证明的：设 $\psi_1 \in \mathcal{H}_x^N$，$\psi_2 \in \mathcal{H}_x^N$，那么，

$$\begin{aligned}(\psi_1, P^\dagger P\psi_2) = (P\psi_1, P\psi_2) &= \int \mathrm{d}X\,(P\psi_1)^*(X)(P\psi_2)(X) \\ &= \int \mathrm{d}X\,\psi_1^*(PX)\psi_2(PX) = \int \mathrm{d}(P^{-1}X)\,\psi_1^*(X)\psi_2(X) \\ &= \int \mathrm{d}X\,\psi_1^*(X)\,\psi_2(X) = (\psi_1, \psi_2).\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

在上面的第五个等式中，我们使用了以下数学事实，

$$\mathrm{d}(PX) = \mathrm{d}x_{P1}\cdots\mathrm{d}x_{PN} = \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N = \mathrm{d}X, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.3}$$

注意到 ψ_1 和 ψ_2 的任意性，由式(3.2.2)得

$$P^\dagger P = I, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.4}$$

作为一个群元，$P \in S_N$，算子 P 自然是可逆的。上式表明

$$P^{-1} = P^\dagger, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.5}$$

于是，我们又有

$$PP^\dagger = I, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.6}$$

联合式(3.2.6)与式(3.2.4)即得式(3.2.1)，这就完成了证明。置换算子既然在全Hilbert 空间 $\mathcal{H}_x^N$ 上都是幺正的，那么在其子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 上当然就更是幺正的了。

现在，设 O 为观察量。我们有

$$(\psi_1, O\psi_2) = (\psi_1, P^\dagger POP^\dagger P\psi_2) = (P\psi_1, POP^\dagger P\psi_2). \tag{3.2.7}$$

对于全同粒子，$\psi_1 \in \widetilde{\mathcal{H}}_x^N$，$\psi_2 \in \widetilde{\mathcal{H}}_x^N$，于是，

$$P\psi_1 = (\pm)^P\psi_1, \tag{3.2.8a}$$

$$P\psi_2 = (\pm)^P\psi_2. \tag{3.2.8b}$$

因此，

$$(\psi_1, O\psi_2) = (\psi_1, POP^\dagger\psi_2), \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.9}$$

因为 ψ_1 和 ψ_2 在Hilbert空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中是任意的，所以

$$POP^\dagger = O, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.10}$$

此式反映了微观粒子的全同性对力学量的限制。注意到置换算子的幺正性，上式还可写为

$$POP^{-1} = O, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.11}$$

或，等价地，

$$[O, P] = 0, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.12}$$

这就是说，粒子的全同性要求所有的力学量均与置换算子对易。特别是，系统的哈密顿量 H 必须与置换算子对易，

$$[P, H] = 0, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.13}$$

因此，置换算子都是守恒量。换句话说，多体波函数的置换对称性，或微观粒子的统计性，将不随时间而改变。

为了更具体地看到全同性对力学量限制，我们来考察力学量的矩阵表示。首先，设 $\psi_1 \in \mathcal{H}_x^N$，$\psi_2 \in \mathcal{H}_x^N$，那么，

$$(\psi, O\psi') = \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \, \psi^*(X) \, O_{X,X'} \, \psi'(X'), \tag{3.2.14}$$

其中，$O_{X,X'}$ 是力学量 O 在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中的矩阵元。其次，

$$\begin{aligned}(\psi, POP^{-1}\psi') = (P^{-1}\psi, OP^{-1}\psi') &= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \, \psi^*(P^{-1}X) \, O_{X,X'} \, \psi'(P^{-1}X') \\ &= \int \mathrm{d}(PX) \int \mathrm{d}(PX') \, \psi^*(X) \, O_{PX,PX'} \psi'(X') \\ &= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \, \psi^*(X) \, O_{PX,PX'} \, \psi'(X'). \end{aligned} \tag{3.2.15}$$

鉴于 ψ 与 ψ' 的任意性，上式表明

$$(POP^{-1})_{X,X'} = O_{PX,PX'}, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.16}$$

此式建立了力学量 O 与 POP^{-1} 在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中矩阵元之间的相互关系。

现在，如果 O 还满足全同性对力学量的要求(3.2.11)，那么，我们便有

$$O_{PX,PX'} = O_{X,X'}, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.2.17}$$

此式代表了全同性对对力学量矩阵元的要求与限制。

在实际应用中，人们碰到的力学量主要是所谓的单体算子(one-body operator)和双体算子(two-body operator)。

§3.2.2 单体算子

单体算子 F 的定义为

$$F := \sum_{i=1}^{N} f_i, \tag{3.2.18}$$

其中，

$$f_i = I_1 \otimes \cdots I_{i-1} \otimes f \otimes I_{i+1} \otimes \cdots I_N = f \otimes \bigotimes_{j}^{j\neq i} I_j. \tag{3.2.19}$$

上式中 f 是一算子，它只作用在单个粒子上，此处就是第个 i 粒子；作用于其它粒子上的算子都是恒同算子。在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中，f_i 的矩阵形式为

$$(f_i)_{X,X'} = f_{x_i,x_i'} \prod_{j}^{j\neq i} \delta(x_j - x_j'). \tag{3.2.20}$$

易知

$$(f_i)_{PX,PX'} = f_{x_{Pi},x'_{Pi}} \prod_{Pj}^{Pj\neq Pi} \delta(x_{Pj} - x'_{Pj}) = (f_{Pi})_{X,X'}. \tag{3.2.21}$$

由式(3.2.16)可见，

$$Pf_iP^{-1} = f_{Pi}. \tag{3.2.22}$$

于是，

$$PFP^{-1} = \sum_{i=1}^{N} Pf_iP^{-1} = \sum_{i=1}^{N} f_{Pi} = \sum_{i=1}^{N} f_i = F. \tag{3.2.23}$$

这说明 F 的定义是合理的，它满足全同性对力学量的要求(3.2.11)。

最常见的单体算子是系统的动能 T，

$$T = \sum_{i=1}^{N} T_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \tag{3.2.24}$$

其中，m 是粒子质量，$\mathbf{p}_i$ 是第 i 个粒子的动量[3]。易知

$$(T_i)_{X,X'} = -\frac{\hbar^2}{2m}\delta(X - X')\nabla^2_{\mathbf{r}_i'}, \tag{3.2.25}$$

其中，$\nabla^2_{\mathbf{r}_i'}$ 表示变量为 $\mathbf{r}_i'$ 的Laplace算子（Laplacian）。可见，T_i 在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中是对角的。

又，如果系统处在某外场中，设该外场对系统作用能为 $\Phi(t)$，其中 t 是时间，那么，$\Phi(t)$ 也是单体算子，

$$\Phi(t) = \sum_{i=1}^{N} U(\hat{\mathbf{r}}_i, t)^4, \tag{3.2.26}$$

其中，$U(\hat{\mathbf{r}}_i, t)$ 是外场对第 i 个粒子的作用能，它在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中也是对角的，

$$[U(\hat{\mathbf{r}}_i, t)]_{X,X'} = U(\mathbf{r}_i, t)\delta(X - X'). \tag{3.2.27}$$

[3]这里，T_i 本应写为 $T_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \otimes \bigotimes_{j}^{j\neq i} I_j$ 的形式。在物理学文献中，一般省去 $\bigotimes_{j}^{j\neq i} I_j$ 。这样做不致引起误会。其后的单体与双体算子仿此。

[4]此处加冠于 $\mathbf{r}_i$，免滋误会。

外场的作用能 $\Phi(t)$ 也可能不显含时间，如果 $\Phi(t)$ 不显含时间，那么它就是所谓的常微扰。

在此，顺便指出，上节中独立子系的哈密顿量(3.1.26)也是单体算子。用现在的写法，它就是

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(\hat{x}_i), \tag{3.2.28}$$

其中，$h(\hat{x}_i)$ 是第 i 个粒子的哈密顿量，它在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中是对角的，

$$[h(\hat{x}_i)]_{X,X'} = \delta(X - X')h(x_i). \tag{3.2.29}$$

值得注意的是，即使系统哈密顿量满足全同性的要求，也不能保证它的本征态就满足全同性的要求，有关反例，可参见式(3.1.35)。因此，系统哈密顿量，作为数学意义上的厄密算子，产生的本征空间只是数学意义上的Hilbert空间。当然，物理Hilbert空间一定包含在此数学Hilbert空间之中，因为物理Hilbert空间是与系统哈密顿量相容的，数学Hilbert空间中有满足全同性要求的本征态。由此可见，系统哈密顿量满足全同性的要求是本征态满足全同性要求的必要条件，但不是充分条件。总之，同类微观粒子是全同的，是不可识别的，是量子力学中一条很强的原理。

另外一个常用的单体算子是粒子数密度 $\rho(\mathbf{r})$，

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i), \tag{3.2.30}$$

其中，$\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i)$ 第 i 个粒子贡献的密度，在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中，密度 $\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i)$ 是对角的，

$$[\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i)]_{X,X'} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta(X - X'). \tag{3.2.31}$$

§3.2.3 双体及多体算子

双体算子 G 定义为

$$G = \sum_{1\le i<j\le N} g_{i,j} = \frac{1}{2}\sum_{1\le i,j\le N}{}' g_{i,j}, \tag{3.2.32}$$

其中，上标 $'$ 表示求和不包括 $i = j$ 的那些项，

$$g_{i,j} = g \otimes \bigotimes_{k}^{k\ne i,j} I_k. \tag{3.2.33}$$

此式中的算子 g 只作用在两个粒子上，此处就是第 i 和第 j 这两个粒子；作用于既不是第 i 也不是第 j 个粒子上的那些算子都是恒同算子。对表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 而言，$g_{i,j}$ 的矩阵形式为

$$(g_{i,j})_{X,X'} = g_{x_i,x_j;x_i',x_j'} \prod_{k}^{k\ne i,j} \delta(x_k - x_k'). \tag{3.2.34}$$

同前，易知

$$P g_{i,j} P^{-1} = g_{Pi,Pj}, \tag{3.2.35}$$

因此，

$$PGP^{-1} = \sum_{1\le i<j\le N} P g_{i,j} P^{-1} = \sum_{1\le i<j\le N} g_{Pi,Pj} = \sum_{1\le i<j\le N} g_{i,j} = G. \tag{3.2.36}$$

这说明 G 满足全同性对力学量的要求。

最常见的双体算子是象库伦互作用这样的势能 V，

$$V = \frac{1}{2} \sum_{1 \le i \ne j \le N} v(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j), \tag{3.2.37}$$

其中，$v(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j)$ 在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中是对角的，

$$[v(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j)]_{X,X'} = v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\delta(X - X'). \tag{3.2.38}$$

形式上，n 体算子（n-body operator）W（$n > 2$）也能类似地定义，虽然实际上几乎不用，

$$W = \sum_{1 \le i_1 < \cdots < i_n \le N} w_{i_1, \cdots, i_n} = \frac{1}{n!} \sum_{1 \le i_1, \cdots, i_n \le N}{}' w_{i_1, \cdots, i_n}, \tag{3.2.39}$$

其中，上标 $'$ 表示求和时不允许在下标组 $i_1, \cdots, i_n$ 中出现任何两个指标相等的情况，

$$w_{i_1, \cdots, i_n} = w \otimes \bigotimes_{k}^{k \ne i_1, \cdots, i_n} I_k. \tag{3.2.40}$$

在表相空间 $\mathcal{H}_x^N$ 中，与上式相应的矩阵形式为

$$(w_{i_1, \cdots, i_n})_{X,X'} = w_{x_{i_1}, \cdots, x_{i_n}; x'_{i_1}, \cdots, x'_{i_n}} \prod_{k}^{k \ne i_1, \cdots, i_n} \delta(x_k - x'_k). \tag{3.2.41}$$

不难验证，W 满足全同性对力学量的要求。

最后，值得指出，多体系统的一个力学量也可能既包含单体算子也包含双体算子，例如，系统的哈密顿量 H，

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} U(\hat{\mathbf{r}}_i, t) + \frac{1}{2} \sum_{1 \le i \ne j \le N} v(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j). \tag{3.2.42}$$

它的一个特例是

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{1 \le i \ne j \le N} v(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j), \tag{3.2.43}$$

此时系统不受外场作用。另一个特例是独立子系，

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} U(\hat{\mathbf{r}}_i). \tag{3.2.44}$$

§3.3 Fock空间

在前面两节中，我们是从普通的波函数空间来看待多体问题的。函数空间是大家熟习的对象，比较具体，也比较直观，容易想象，也容易理解。然而，从Dirac符号的观点看，波函数空间只是态矢量——右矢（ket）——在坐标空间的投影，因此，波函数空间是不够深刻的，对纯理论问题的探讨也是不方便的。从本节开始，我们将用Dirac符号的观点来来看待多体问题，来处理多体问题。

§3.3.1 张量积空间

从本章第3.1节，我们知道，粒子之间的相互作用或外场的作用都不会改变多体系统Hilbert空间的结构。因此，在构造多体系统之Hilbert空间时，就不必考虑相互作用和外场的的影响，可以直接从相应的独立子系出发来构造。独立子系之Hilbert空间是容易构造的，它就是系统所属各单体之Hilbert空间的张量积。如是，我们就获得了多体系统之Hilbert 空间。对这些多体系统之Hilbert空间稍加整理，并按粒子数的大小将各个空间直和在一起，就可以得到所谓的Fock空间，这就是本节的基本任务。在有了Fock空间这个线性空间之后，我们就可以考虑该空间上的线性算子了，这是本节之后的主要任务，详情见第3.4－3.7节。

现在，考虑一个 N 粒子系统。按照上段所论，它的Hilbert空间 $\mathcal{H}^N$ 就是单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的 N 次张量积，

$$\mathcal{H}^N = \overbrace{\mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}}^{N}. \tag{3.3.1}$$

设 $\{|\lambda\rangle, \cdots\}$ 为单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的一个正交归一基底，

$$\langle \lambda | \lambda' \rangle = \delta_{\lambda, \lambda'}, \tag{3.3.2a}$$

$$\sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda| = I, \tag{3.3.2b}$$

其中，λ 是基矢的标识，I 是Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 上的单位算子。我们将上述基底记为 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 。那么，形如下式的 N 次并矢（矢量的张量积）就是 N 粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}^N$ 中一个态矢量，

$$|\lambda_1 \cdots \lambda_N) := |\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle, \tag{3.3.3}$$

其中，符号 λ_i 的下标 i 是粒子编号，$|\lambda_i\rangle$ 就是第 i 个粒子的态矢量。易知，两个这样并矢的内积为

$$(\lambda_1 \cdots \lambda_N | \lambda_1' \cdots \lambda_N') = \langle \lambda_1 | \lambda_1' \rangle \cdots \langle \lambda_N | \lambda_N' \rangle = \delta_{\lambda_1, \lambda_1'} \cdots \delta_{\lambda_N, \lambda_N'}. \tag{3.3.4}$$

于是，所有这样并矢的全体，即态矢集合

$$\Big\{ |\lambda_1 \cdots \lambda_N) : |\lambda_i\rangle \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}), i = 1, \cdots, N \Big\},$$

就是空间 $\mathcal{H}^N$ 的一个正交归一基底，

$$(\lambda_1 \cdots \lambda_N | \lambda_1' \cdots \lambda_N') = \prod_{i=1}^{N} \delta_{\lambda_i, \lambda_i'}, \tag{3.3.5a}$$

$$\sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} |\lambda_1 \cdots \lambda_N)(\lambda_1 \cdots \lambda_N| = I, \tag{3.3.5b}$$

这里， I 是空间 $\mathcal{H}^N$ 上的单位算子。我们将此基底记作 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N)$ 。从物理上看，这就是说， N 粒子Hilbert 空间 $\mathcal{H}^N$ 可由单粒子态之并矢的线性组合张成。假如 N 个粒子各各不同，如此这般由并矢张成的空间自然是完备的，并且空间中任一态都是可能实现的。但是，对全同多粒子系而言，这样张成的空间就就过大了，就超完备了，这是因为，在空间 $\mathcal{H}^N$ 中，大多数的态矢量在关于粒子的置换操作下，并非是对称或反对称的。在物理上，全同多粒子系所能实现的态均是对称的或反对称的，

$$P|\lambda_1 \cdots \lambda_N) = |\lambda_{P1} \cdots \lambda_{PN}) = (\pm)^P |\lambda_1 \cdots \lambda_N), \quad \forall P \in S_N. \tag{3.3.6}$$

显然，对称态矢的线性组合仍是对称态矢；反对称态矢的线性组合仍是反对称态矢。因此，空间 $\mathcal{H}^N$ 中全体对称态矢构成一个子空间，谓之对称子空间，记为 $\mathcal{B}^N$；全体反对称态矢也构成一个子空间，谓之反对称子空间，记为 $\mathcal{F}^N$。$\mathcal{B}^N$ 也好，$\mathcal{F}^N$ 也好，它们都是 $\mathcal{H}^N$ 的真子空间。换言之，N 个全同粒子所能到达的空间只是上述Hilbert空间 $\mathcal{H}^N$ 的一个真子空间而已：玻色子只能到达 $\mathcal{B}^N$；费米子只能到达 $\mathcal{F}^N$。这也是我们在上面用圆括弧表示空间 $\mathcal{H}^N$ 之左右矢的原因，我们将标准的Dirac符号留作记全同多粒子系在物理上所能实现的态矢量，也即空间 $\mathcal{B}^N$ 或 $\mathcal{F}^N$ 中的态矢量。

本节的目的就是要从数学Hilbert空间 $\mathcal{H}^N$ 找出它的子空间——物理Hilbert空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$。这是可以做到的，人们发现，子空间 $\mathcal{B}^N$ 可以由对称化算子作投影从母空间 $\mathcal{H}^N$ 导出；同样，子空间 $\mathcal{F}^N$ 也可以由反对称化算子作投影从母空间 $\mathcal{H}^N$ 导出。下面，我们先来定义对称化与反对称化算子，然后说明它们都是厄密投影算子[5]，并证明它们的像子空间分别就是 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$。

§3.3.2 对称与反对称化算子

对称化算子 S_b 与反对称化算子 S_f 定义如下，

$$S_{b/f} := \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P P, \quad \forall P \in S_N, \tag{3.3.7}$$

其中，正号“$+$”对应于对称化算子 S_b，负号“$-$”对应于反对称化算子 S_f。由于置换算子 P 是空间 $\mathcal{H}^N$ 上的线性算子，故 S_b 和 S_f 都是空间 $\mathcal{H}^N$ 上的线性算子。如果将之作用到 N 次并矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N) \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N)$，则得

$$\begin{aligned} S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N) &= \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P P|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\ &= \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P |\lambda_{P1}\cdots\lambda_{PN}) \\ &= \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P |\lambda_{P1}\rangle\otimes\cdots\otimes|\lambda_{PN}\rangle. \end{aligned} \tag{3.3.8}$$

算子 S_b 和 S_f 有两条重要的性质。首先，它们都是厄密算子。注意到，置换算子都是幺正算子，

$$P^\dagger = P^{-1}, \quad \forall P \in S_N, \tag{3.3.9}$$

我们有

$$S_{b/f}^\dagger = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P P^\dagger = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P P^{-1} = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^{P^{-1}} P. \tag{3.3.10}$$

因为逆置换与置换本身的奇偶性相同，所以

$$(\pm)^{P^{-1}} = (\pm)^P, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.3.11}$$

于是，我们得

$$S_{b/f}^\dagger = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P P = S_{b/f}. \tag{3.3.12}$$

[5]在数学上，厄密投影算子即正交投影算子（orthogonal projection）。见前章脚注2.1。

厄密性得证。

其次，算子 S_b 和 S_f 还都是幂等的。这不难验证如下，

$$
\begin{aligned}
S_{b/f}^2|\lambda_1\cdots\lambda_N) &= S_{b/f}\left(S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N)\right) \\
&= \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P S_{b/f} P|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\
&= \frac{1}{N!}\sum_P (\pm)^P \frac{1}{N!}\sum_{P'} (\pm)^{P'} P'P|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\
&= \frac{1}{(N!)^2}\sum_P\sum_{P'} (\pm)^{P+P'} P'P|\lambda_1\cdots\lambda_N),
\end{aligned} \tag{3.3.13}
$$

其中，$|\lambda_1\cdots\lambda_N) \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N)$。令 $Q = P'P$，它是排列 P 与 P' 的乘积，也就是复合排列：$Qi = Q(i) = P'(P(i)) = P'Pi$，其中 $i = 1, \cdots, N$。换句话说，排列 Q 是先对自然数集 $\{1, \cdots, N\}$ 进行排列 P，再对该排列的结果进行排列 P'。如所周知，两个偶排列或两个奇排列的乘积是偶排列，一个奇排列与一个偶排列的乘积是奇排列。于是，$(\pm)^{P'+P} = (\pm)^{P'P}$。将之代入上式，我们有

$$
\begin{aligned}
S_{b/f}^2|\lambda_1\cdots\lambda_N) &= \frac{1}{N!}\sum_P \frac{1}{N!}\sum_Q (\pm)^Q Q|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\
&= \frac{1}{N!}\sum_Q (\pm)^Q Q|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\
&= S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N), \quad \forall|\lambda_1\cdots\lambda_N) \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N).
\end{aligned} \tag{3.3.14}
$$

上式表明，算子 S_b 和 S_f 关于任意并矢都是幂等的，$S_{b/f}^2 = S_{b/f}$，而空间 $\mathcal{H}^N$ 是由并矢生成的，因此，算子 S_b 和 S_f 关于空间 $\mathcal{H}^N$ 是幂等的。

总而言之，算子 S_b 和 S_f 关于空间 $\mathcal{H}^N$ 既是厄密的，又是幂等的，故它们都是空间 $\mathcal{H}^N$ 的厄密投影算子。

复次，当 $|\psi) \in \mathcal{B}^N$ 时，$P|\psi) = |\psi), \ \forall P \in S_N$。于是，

$$
S_b|\psi) = \frac{1}{N!}\sum_P P|\psi) = \frac{1}{N!}\sum_P |\psi) = |\psi), \tag{3.3.15}
$$

这说明 $|\psi) \in S_b\mathcal{H}^N$。因此，

$$
\mathcal{B}^N \subset S_b\mathcal{H}^N. \tag{3.3.16}
$$

反向包含关系也是成立的。设 $|\psi) \in S_b\mathcal{H}^N$，那么，$\exists|\zeta) \in \mathcal{H}^N$，使得 $|\psi) = S_b|\zeta)$。因为 $|\zeta) \in \mathcal{H}^N$，所以右矢 $|\zeta)$ 可以用基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N)$（见式(3.3.5)）展开，

$$
|\zeta) = \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} c_{\lambda_1\cdots\lambda_N}|\lambda_1\cdots\lambda_N), \tag{3.3.17}
$$

其中，$c_{\lambda_1\cdots\lambda_N}$ 是展开系数。这样，我们有

$$
|\psi) = S_b|\zeta) = \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} c_{\lambda_1\cdots\lambda_N} S_b|\lambda_1\cdots\lambda_N). \tag{3.3.18}
$$

于是，

$$P|\psi) = \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} c_{\lambda_1\cdots\lambda_N} PS_b|\lambda_1\cdots\lambda_N), \quad \forall P \in S_N. \tag{3.3.19}$$

由于

$$\begin{aligned} PS_b|\lambda_1\cdots\lambda_N) &= \frac{1}{N!}\sum_{P'} PP'|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\ &= \frac{1}{N!}\sum_{Q} Q|\lambda_1\cdots\lambda_N) \\ &= S_b|\lambda_1\cdots\lambda_N), \quad \forall P \in S_N, \end{aligned} \tag{3.3.20}$$

其中，$Q = P'P$，因此，

$$P|\psi) = \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} c_{\lambda_1\cdots\lambda_N} S_b|\lambda_1\cdots\lambda_N) = |\psi), \quad \forall P \in S_N. \tag{3.3.21}$$

这意味着 $|\psi) \in \mathcal{B}^N$，并且，

$$S_b\mathcal{H}^N \subset \mathcal{B}^N. \tag{3.3.22}$$

连接此式与式(3.3.16)，得

$$\mathcal{B}^N = S_b\mathcal{H}^N. \tag{3.3.23}$$

这就是说，空间 $\mathcal{B}^N$ 是投影算子 S_b 的像空间（image）。

同理，可证

$$\mathcal{F}^N = S_f\mathcal{H}^N. \tag{3.3.24}$$

因此，空间 $\mathcal{F}^N$ 是投影算子 S_f 的像空间。

总而言之，不但空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 都是空间 $\mathcal{H}^N$ 的真子空间，而且它们都可以从空间 $\mathcal{H}^N$ 用对称化与反对称化算子分别作投影而得到。这里，重要的不是从母空间作投影得到子空间——这在线性空间中总是能做到的，而是我们具体地得到了投影算子的构造，并且这种构造有着十分清晰的数学和物理意义。我们对空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 讨论，在很多时候都可以籍助对称化与反对称化算子作投影来完成。

§3.3.3 占据数

并矢以及并矢的对称化和反对称化投影有一款很重要的性质，那就是可以定义占据数。设有并矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N) \in P_\lambda(\mathcal{H}^N)$。考虑它所含有的单粒子态的全体，即集合 $\{|\lambda_1\rangle, \cdots, |\lambda_N\rangle\}$，它不是标准的集合，因为它的成员有的有重复，不止一个。现在，针对并矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N)$，我们可以定义每一个单粒子态，例如，$|\lambda\rangle$，的占据数如下：

1. 如果 $|\lambda\rangle \notin \{|\lambda_1\rangle, \cdots, |\lambda_N\rangle\}$，则 $n_\lambda := 0$。

2. 如果 $|\lambda\rangle \in \{|\lambda_1\rangle, \cdots, |\lambda_N\rangle\}$，并且 $|\lambda\rangle$ 在集合 $\{|\lambda_1\rangle, \cdots, |\lambda_N\rangle\}$ 中的重复度为 m，则 $n_\lambda := m$。

按照这样的定义，显然，我们总有

$$\sum_{\lambda} n_\lambda = N, \quad \forall|\lambda_1\cdots\lambda_N)\in P_\lambda(\mathcal{H}^N). \tag{3.3.25}$$

对于一般的并矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N)\in P_\lambda(\mathcal{H}^N)$ 而言，占据数是非本征的，因为粒子可以识别，更精确的物理信息是具体哪一个粒子占据哪一个态，此时，如果想只用占据数来描写或标识态矢量 $|\lambda_1\cdots\lambda_N)$，那是不够的。然而，对于并矢的投影 $S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N)$ 而言，情形就不同了，此时粒子不可识别，物理信息就只能精确到每一单粒子态上到底占有多少个单粒子了。因而，占据数对并矢的对称化和反对称化投影 $S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N)$ 而言就具有本征的意义，它们完全可以用各个单粒子态的占据数来描写，来标识。

虽然并矢的对称化和反对称化投影都可以用占据数来标识，但二者还是有差别的。在费密情形下，每一个单粒子态的占据数要么等于 0，要么等于 1。一个单粒子态的占据数等于或大于 2 是绝不许可的，这是因为一旦集合 $\{|\lambda_1\rangle,\cdots,|\lambda_N\rangle\}$ 之某一成员的重复度大于 1，例如，$|\lambda_1\rangle=|\lambda_2\rangle$ 那么，易知

$$S_f|\lambda_1\lambda_2\lambda_3\cdots\lambda_N)\equiv S_f|\lambda_1\lambda_1\lambda_3\cdots\lambda_N)\equiv 0. \tag{3.3.26}$$

也就是说，对于并矢的反对称化投影，同一单粒子态上决不允许占据两个或两个以上的粒子，这正是关于费密子的Pauli不相容原理（Pauli exclusion principle）。对于玻色粒子，Pauli不相容原理不成立，因此，每一个单粒子态上的占据数可以是大于等于 0 任何整数。

§3.3.4 对称与反对称子空间的基底

现在，让我们来考虑并矢投影的内积，

$$\begin{aligned}(\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}^\dagger S_{b/f}|\lambda_1'\cdots\lambda_N') &= (\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}S_{b/f}|\lambda_1'\cdots\lambda_N')\\ &= (\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}^2|\lambda_1'\cdots\lambda_N')\\ &= (\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}|\lambda_1'\cdots\lambda_N')\\ &= (\lambda_1\cdots\lambda_N|\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P|\lambda_{P1}'\cdots\lambda_{PN}')\\ &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P(\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda_{P1}'\cdots\lambda_{PN}'),\end{aligned} \tag{3.3.27}$$

其中，在第一个等号，我们使用了投影算子的厄密性，在第三个等号，我们使用了投影算子的幂等性。现在，进一步利用式(3.3.5a)，得

$$\begin{aligned}(\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}^\dagger S_{b/f}|\lambda_1'\cdots\lambda_N') &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\delta_{\lambda_1,\lambda_{P1}'}\cdots\delta_{\lambda_N,\lambda_{PN}'}\\ &= \begin{cases}\dfrac{\prod_\lambda n_\lambda!}{N!}\,\bar{\delta}^{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}, & \text{for the Bose case,}\\ \dfrac{1}{N!}\,\widetilde{\delta}^{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}, & \text{for the Fermi case.}\end{cases}\end{aligned} \tag{3.3.28}$$

这儿，n_λ 为单粒子态 $|\lambda\rangle$ 上玻色粒子的占据数，$\sum_\lambda n_\lambda = N$ 。另外，

$$\overline{\delta}^{j_1\cdots j_l}_{i_1\cdots i_l} := \begin{cases} 1, & j_1,\cdots,j_l\text{是}i_1,\cdots,i_l \text{ 的任一置换}, \\ 0, & \text{其它情形}. \end{cases} \tag{3.3.29a}$$

$$\widetilde{\delta}^{j_1\cdots j_l}_{i_1\cdots i_l} := \begin{cases} 1, & i_1,\cdots,i_l\text{互不相同，且}j_1,\cdots,j_l \text{ 是}i_1,\cdots,i_l \text{ 的偶置换}, \\ -1, & i_1,\cdots,i_l\text{互不相同，且}j_1,\cdots,j_l \text{ 是}i_1,\cdots,i_l \text{ 的奇置换}, \\ 0, & \text{其它情形}. \end{cases} \tag{3.3.29b}$$

其中，l 是大于零的整数：$0 < l \in \mathcal{Z}$ 。在某种意义上，可以将上两式中定义的函数看作广义Kronecker-δ 函数。

按此，我们定义态矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 如下，

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle := \left(\frac{N!}{\prod_\lambda n_\lambda!}\right)^{1/2} S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N), \tag{3.3.30}$$

其中，n_λ 为单粒子态 $|\lambda\rangle$ 上占据的粒子数，$\sum_\lambda n_\lambda = N$ 。于是，

$$\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_1\cdots\lambda'_N\rangle = \delta^{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}_{\lambda_1\cdots\lambda_N} = \begin{cases} \overline{\delta}^{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}, & \text{for the Bose case}, \\ \widetilde{\delta}^{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}, & \text{for the Fermi case}. \end{cases} \tag{3.3.31}$$

这就是说，按式(3.3.30)这般定义的幷矢投影是相互正交归一的。这里及以后，我们将 $\overline{\delta}$ 和 $\widetilde{\delta}$ 统一记作 δ 。

对式(3.3.5b)作投影，得

$$\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N)(\lambda_1\cdots\lambda_N|S^\dagger_{b/f} = S_{b/f}IS^\dagger_{b/f}. \tag{3.3.32}$$

利用式(3.3.30)，上式左边可化为如下形式，

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N)(\lambda_1\cdots\lambda_N|S^\dagger_{b/f} &= \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N} \frac{\prod_\lambda n_\lambda!}{N!}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N| \\ &= \sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}{}' \, |\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|, \end{aligned} \tag{3.3.33}$$

其中，上标 $'$ 表示去掉求和中的重复项，这是因为

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N| = |\lambda_{P1}\cdots\lambda_{PN}\rangle\langle\lambda_{P1}\cdots\lambda_{PN}|, \quad \forall P \in S_N. \tag{3.3.34}$$

又，

$$S_{b/f}IS^\dagger_{b/f} = S_{b/f}S^\dagger_{b/f} = S^2_{b/f} = S_{b/f}. \tag{3.3.35}$$

于是，我们得

$$\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}{}' \, |\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N| = S_{b/f}. \tag{3.3.36}$$

上式实际上是空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 的完备性关系，理由是，S_b 和 S_f 分别为子空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 上的单位算子。这可验证如下。

设 $|\psi\rangle \in \mathcal{B}^N$ 或 $|\psi\rangle \in \mathcal{F}^N$ 。因为 $\mathcal{B}^N = S_b\mathcal{H}^N$ ，$\mathcal{F}^N = S_f\mathcal{H}^N$ ，所以 $\exists|\phi) \in \mathcal{H}^N$ ，使得

$$|\psi\rangle = S_{b/f}|\phi). \tag{3.3.37}$$

由是可知，

$$S_{b/f}|\psi\rangle = S_{b/f}^2|\phi) = S_{b/f}|\phi) = |\psi\rangle. \tag{3.3.38}$$

可见，如果分别限制在子空间 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 上，那么，S_b 和 S_f 确实是单位算子。

联合式(3.3.30)与式(3.3.36)，可知态集

$$\Big\{|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle : |\lambda_i\rangle \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}), i = 1, \cdots, N\Big\}$$

实为空间 $\mathcal{B}^N$ 或 $\mathcal{F}^N$ 的一个正交归一基底，

$$\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda_1'\cdots\lambda_N'\rangle = \delta_{\lambda_1\cdots\lambda_N}^{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}, \tag{3.3.39a}$$

$$\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}{}' |\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N| = I, \tag{3.3.39b}$$

其中，I 是空间 $\mathcal{B}^N$ 或 $\mathcal{F}^N$ 上的单位算子。为了方便起见，我们将 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 合记为 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ ，并将上述基底，$P_\lambda(\mathcal{B}^N)$ 和 $P_\lambda(\mathcal{F}^N)$ ，合记为 $P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N)$ 。

§3.3.5 Fock空间的基底

至此，对每一个自然数 $N \geq 1$ ，我们都得到一个全同 N 粒子系的对称空间 $\mathcal{B}^N$ 和一个反对称空间 $\mathcal{F}^N$ 。现在，我们再定义零粒子空间 $\mathcal{H}^0$ ，它是一维的，其基底记为 $\{|0\rangle\}$ 。为了方便，可假定态矢 $|0\rangle$ 是归一的，

$$\langle 0|0\rangle = 1. \tag{3.3.40}$$

零粒子空间亦称为真空。现在，我们作线性空间的外直和，

$$\mathcal{B} := \mathcal{B}^0 \oplus \mathcal{B}^1 \oplus \mathcal{B}^2 \oplus \cdots \otimes \mathcal{B}^N \oplus \cdots = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{B}^N, \tag{3.3.41a}$$

$$\mathcal{F} := \mathcal{F}^0 \oplus \mathcal{F}^1 \oplus \mathcal{F}^2 \oplus \cdots \otimes \mathcal{F}^N \oplus \cdots = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{F}^N, \tag{3.3.41b}$$

其中，按照定义，

$$\mathcal{B}^0 = \mathcal{F}^0 = \mathcal{H}^0, \tag{3.3.42a}$$

$$\mathcal{B}^1 = \mathcal{F}^1 = \mathcal{H}. \tag{3.3.42b}$$

在线性空间 $\mathcal{B}$ 和 $\mathcal{F}$ 中还可以引入内积，这只要假定不同分量空间之间相互正交即可（各个分量空间已有内积）。这种假定在物理上是自然的，合理的，任意两个粒子数不等的量子态当然是正交的。于是，线性空间 $\mathcal{B}$ 和 $\mathcal{F}$ 都成为Hilbert空间，它们也就是通常所谓的Fock 空间。前者用于描写由全同玻

色子构成的多体系统；后者则用于描写由全同费密子构成的多体系统。显而易见，将各个分量空间的正交归一基底联合起来就得到Fock空间的正交归一基底，

$$\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'\rangle=\begin{cases}1, & N=N'=0,\\ 0, & N=0\text{，}N'>0\text{，或者}N>0\text{，}N'=0,\\ \delta_{N,N'}\,\delta^{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}, & N>0\text{，}N'>0,\end{cases}\tag{3.3.43a}$$

$$\sum_{N=0}^{+\infty}\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}{}'|\lambda_1,\cdots,\lambda_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|=I.\tag{3.3.43b}$$

在上式中，我们约定，当 $N=0$ 时，$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=|0\rangle$ 。我们将统一地用 $\mathcal{H}_F$ 表示Fock空间 $\mathcal{B}$ 和 $\mathcal{F}$ ，并统一地用 $P_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 来记它们的上述基底 $P_\lambda(\mathcal{B})$ 和 $P_\lambda(\mathcal{F})$ 。

以上的讨论表明，从单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的任一正交归一基底出发，通过并矢的方式，我们可以得到空间 $\mathcal{H}^N$ 一个正交归一基底。然后，再从空间 $\mathcal{H}^N$ 这一正交归一基底出发，通过对称化和反对称化，我们就可以得到子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的一个正交归一基底。最后，作所有这些子空间包括真空的正交化直和，我们便得到Fock空间 $\mathcal{H}_F$ 的一个正交归一基底。以 $\mathcal{H}$ 的基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 为例，上述造基过程可以显示如下，

$$\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})\Longrightarrow\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}^N)\Longrightarrow P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N)\Longrightarrow P_\lambda(\mathcal{H}_F).$$

这些基底都是很重要的，除第一者外，在后三者的每一个基矢上都可以定义占据数。这些占据数反映了系统粒子在第一者 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 之各个基矢态上的分布情况。尤其重要的是，最后二者的基矢完全可用占据数描写，因而二者都是占据数基底，都是占据数表相。在下一节，我们还要在基底 $P_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 上定义产生算子与湮灭算子。

到目前为止，我们都是用 N 粒子的态集如 $\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 来标记Fock空间的基矢量的。现在，我们来用占据数标记Fock空间的基矢量。为此，我们赋予基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 一个顺序，使各基矢与某一正整数一一对应：$|\lambda\rangle\rightleftharpoons i$ （$i\in\mathbb{N}$）。于是，Fock空间的基矢量可以写为如下形式，

$$|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle,\tag{3.3.44}$$

其中，n_i 就是第 i 个单粒子态上的占据数。对于玻色子，n_i 可取任一非负整数；对于费密子，则 n_i 或等于 0 ，或等于 1 。显然，

$$\langle m_1m_2\cdots m_i\cdots|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle=\prod_{i=1}^{+\infty}\delta_{m_i,n_i},\tag{3.3.45a}$$

$$\sum_{n_1n_2\cdots n_i,\cdots}|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle\langle n_1n_2\cdots n_i\cdots|=I.\tag{3.3.45b}$$

在上式求和中，对于玻色子，n_i 取所有非负整数；对于费密子，则 n_i 只取 0 和 1 。上式把Fock空间又称占据数表相的理由直接显示了出来。在用占据数标记Fock空间的基矢的时候，由于无限多单粒子态上的占据数都是 0 ，因此，我们经常省去这些不相关的 0 占据数，而只标出有限个与问题相关的占据数，例如，

$$|n_\lambda n_\gamma\cdots n_\lambda\rangle.\tag{3.3.46}$$

显然，两种标记法，用单粒子态集标记与用占据数标记，是等价的。其等价对应关系是这样的。考虑态集 $\{\lambda_1, \cdots, \lambda_N\}$，除去重复者后，设该集合对应的正整数集合为 $\{i_1, \cdots, i_l\}$，其中，$l \le N$，并且 $i_1 < \cdots < i_l$。又设相应的占据数集为 $\{n_{i_1}, \cdots, n_{i_l}\}$。于是，

$$|\lambda_1 \cdots \lambda_N\rangle = \begin{cases} |n_{i_1} \cdots n_{i_l}\rangle, & \text{for the Bose case;} \\ (-)^P |n_{i_1} \cdots n_{i_l}\rangle, & \text{for the Fermi case.} \end{cases} \tag{3.3.47}$$

其中，P 是排列 $\lambda_1 \cdots \lambda_N$ 相对于标准排列 $i_1 \cdots i_l$（在费密情形，$l = N$）的逆序数。利用该对应关系，易知式(3.3.43a)与(3.3.43b)分别就是式(3.3.45a)与(3.3.45b)。

上述两种标记法，各有其方便之处，可酌情而选用之。

§3.3.6 张量积空间的同构

在本节的最后，我们指出，空间 $\mathcal{H}^N$ 在坐标空间的表示即是空间 $\mathcal{H}_x^N$。考虑空间 $\mathcal{H}^N$ 的一个基矢 $|\lambda_1 \cdots \lambda_N)$，见式(3.3.5)。易知，它在坐标空间的表示为

$$\begin{aligned}(x_1 \cdots x_N|\lambda_1 \cdots \lambda_N) &= \Big(\langle x_1| \otimes \cdots \otimes \langle x_N|\Big)\Big(|\lambda_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle\Big) \\ &= \langle x_1|\lambda_1\rangle \cdots \langle x_N|\lambda_N\rangle = u_{\lambda_1}(x_1) \cdots u_{\lambda_N}(x_N) \\ &= \prod_{i=1}^{N} u_{\lambda_i}(x_i),\end{aligned} \tag{3.3.48}$$

其中，

$$u_\lambda(x) = \langle x|\lambda\rangle. \tag{3.3.49}$$

如果我们将空间 $\mathcal{H}$ 的正交归一基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 取为单粒子哈密顿量 h 的本征基底,

$$\Big\{|k\rangle : h|k\rangle = \varepsilon_k|k\rangle\Big\},$$

并且，让标识 λ 与 k 一致：$\lambda = k$，那么，显然 $u_\lambda(x)$ 就是单粒子哈密顿量 $h(x)$ 的本征函数 $\varphi_k(x)$：$u_\lambda(x) = \varphi_k(x)$，关于 $\varphi_k(x)$，参见式(3.1.28)。与式(3.1.30)比较，可知

$$(x_1 \cdots x_N|\lambda_1 \cdots \lambda_N)$$

正是 N 粒子哈密顿量 H 的本征函数。注意到本征函数系，

$$\Big\{(x_1 \cdots x_N|\lambda_1 \cdots \lambda_N) : |\lambda_i\rangle \in P_\lambda(\mathcal{H}), i = 1, \cdots, N\Big\}, \tag{3.3.50a}$$

为态矢集合，

$$\Big\{|\lambda_1 \cdots \lambda_N) : |\lambda_i\rangle \in P_\lambda(\mathcal{H}), i = 1, \cdots, N\Big\}, \tag{3.3.51}$$

在坐标空间的表示，二者一一对应，并且，前者是空间 $\mathcal{H}_x^N$ 的正交归一基底，见式(3.1.32)，后者是空间 $\mathcal{H}^N$ 的正交归一基底，见式(3.3.5)。由此可见，Hilbert空间 $\mathcal{H}_x^N$ 是Hilbert空间 $\mathcal{H}^N$ 在坐标空间的表示，二者等价。当然，前者较直观，后者则较抽象。至若空间 $\mathcal{B}_x^N$ 与 $\mathcal{F}_x^N$ 分别是空间 $\mathcal{B}^N$ 与 $\mathcal{F}^N$ 在坐标空间之等价表示的问题，我们留待第3.6节再行讨论。

§3.4 产生与湮灭算子

在上节，当我们作出Fock空间时，只是将具有不同粒子数的分量空间简单地直和在一起而已，各直和分量之间没有任何联系。在本节，我们打算来建立不同分量空间之间的联系。因为不同分量空间的粒子数是不同的，所以建立不同分量空间之间的联系就涉及到粒子数的改变：增加或减少。从物理上看，从少粒子数的分量空间关联到多粒子数的分量空间时，粒子要产生。相反，从多粒子数的分量空间关联到少粒子数的分量空间时，粒子要湮灭。因此，无论从数学还是从物理上看，在Fock空间中引进粒子的产生与湮灭算子都是顺理成章的。产生与湮灭算子不但可以建立不同分量空间之间的相互联系，从而使得Fock空间成为一个不可分割的整体，而且，更为重要的是，它们可以用于表示作用于Fock 空间上的多体动力学量（可观察量）。关于此点，我们将在后面的第3.7 节作详细的讨论。

§3.4.1 产生算子的定义及其关系

我们知道，线性空间都具有作用于其上的线性算子，并且这些线性算子完全是由它们对该线性空间的某一基底的作用而确定的。因此，为了定义一个作用于某线性空间之上的线性算子，只须定义它对此线性空间某个基底的作用就够了。按照这样的方式，利用 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$，见式(3.3.43)，我们可以在Fock空间上定义产生算子 $a_\lambda^\dagger$ 如下，

$$a_\lambda^\dagger|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\sqrt{n_\lambda+1}|\lambda\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle,\quad \forall|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\in\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F), \tag{3.4.1}$$

其中， n_λ 是基矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 上单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。在此定义中，我们约定如前，当 $N=0$，态 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 就退化为真空，即 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=|0\rangle$，因此，

$$a_\lambda^\dagger|0\rangle=|\lambda\rangle. \tag{3.4.2}$$

这样，产生算子对Fock空间基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 的每一个成员，因而对整个基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$，的作用就完全确定了。于是，我们的产生算子就完全定义好了。

在此，值得指出的是，产生算子是依单粒子态而定义的，与 $\mathcal{H}$ 基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 中的每一个成员单粒子态相对应，我们都定义有一个产生算子。设 $|\lambda\rangle\in\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$，那么，与 $|\lambda\rangle$ 相对应的产生算子，我们就记作 $a_\lambda^\dagger$，如上。

在玻色情形，上式等价于

$$a_\lambda^\dagger|n_1\cdots n_\lambda\cdots\rangle=\sqrt{n_\lambda+1}|n_1\cdots(n_\lambda+1)\cdots\rangle. \tag{3.4.3}$$

在费密情形，则更简单，那就是

$$a_\lambda^\dagger|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\begin{cases}|\lambda\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle, & \lambda\notin\{\lambda_1\cdots\lambda_N\},\\ 0, & \lambda\in\{\lambda_1\cdots\lambda_N\}.\end{cases} \tag{3.4.4}$$

总之，无论是那种情形，从物理上看，产生算子的功能就是对它所作用的多粒子态添加一个粒子而已。

从真空态 $|0\rangle$ 出发，利用产生算子的定义，我们不难归纳得到

$$|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle=\frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}}a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2}^\dagger\cdots a_{\lambda_N}^\dagger|0\rangle. \tag{3.4.5}$$

这就是说，除真空态以外，Fock空间基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 中的任何成员都可以用产生算子迭次反复作用于真空态而获得，于是，整个Fock空间都可以通过产生算子迭次反复作用而从真空升起生成。于此可见，真空在二次量子化理论中的地位是非常重要的。

对于费密情形，上式很简单，

$$|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle = a^\dagger_{\lambda_1}a^\dagger_{\lambda_2}\cdots a^\dagger_{\lambda_N}|0\rangle. \tag{3.4.6}$$

对于玻色情形，式(3.4.5)略显复杂，我们还可以有更简单的形。直接使用式(3.4.3)，不难归纳得到

$$|n_1n_2\cdots\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}}(a^\dagger_1)^{n_1}(a^\dagger_2)^{n_2}\cdots|0\rangle. \tag{3.4.7}$$

下面，当我们建立了玻色算子相互之间的对易关系之后，上式与式(3.4.5)的等价性就更明显了。

多粒子态的对称性与反对称性对产生算子相互之间的关系有重大影响。设 $a^\dagger_\lambda$ 与 $a^\dagger_\mu$ 是两个产生算子，它们分属于 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 中不同的成员单粒子态 $|\lambda\rangle$ 和 $|\mu\rangle$（$\lambda\neq\mu$）。于是，我们有

$$\begin{aligned}
a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle &= \sqrt{n_\mu+1}a^\dagger_\lambda|\mu\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\
&= \sqrt{n_\mu+1}\sqrt{n_\lambda+1}|\lambda\mu\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\
&= \pm\sqrt{n_\lambda+1}\sqrt{n_\mu+1}|\mu\lambda\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\
&= \pm a^\dagger_\mu a^\dagger_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle,
\end{aligned} \tag{3.4.8}$$

在其中的第三个等式，我们使用了多粒子态的对称性与反对称性。同以前一样，上式中正号“$+$”对应于玻色情况，负号“$-$”对应于费密情况。因为上式对Fock空间基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 中的任何成员都是成立的，所以，当 $\lambda\neq\mu$ 时，

$$a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu = \pm a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu. \tag{3.4.9}$$

当 $\lambda=\mu$ 时，上式对玻色情形是显然成立的。在费密情形下，由于Pauli不相容原理的限制，故有

$$(a^\dagger_\lambda)^2 = a^\dagger_\lambda a^\dagger_\lambda = 0. \tag{3.4.10}$$

因此，当 $\lambda=\mu$ 时，式(3.4.9)对费密情形也是成立的。于是，对任意的 λ 和 μ，我们都有

$$a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu \mp a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu = 0. \tag{3.4.11}$$

具体地说，在玻色情形下，所有产生算子都是相互对易的，

$$[a^\dagger_\lambda, a^\dagger_\mu] = 0; \tag{3.4.12a}$$

在费密情形下，所有产生算子都是相互反对易的，

$$\{a^\dagger_\lambda, a^\dagger_\mu\} = 0. \tag{3.4.12b}$$

有时，为了简洁，也将二者合写为以下形式，

$$[a^\dagger_\lambda, a^\dagger_\mu]_\mp := a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu \mp a^\dagger_\lambda a^\dagger_\mu = 0. \tag{3.4.13}$$

在此，我们顺便指出关于对易子的三条简单性质，

$$[ab, c] = a[b, c] + [a, c]b, \tag{3.4.14}$$

$$[a, bc] = [a, b]c + b[a, c], \tag{3.4.15}$$

$$[a, bc] = \{a, b\}c - b\{a, c\}. \tag{3.4.16}$$

其中后面的两条还可合并如下，

$$[a, bc] = [a, b]_{\mp}c \pm b[a, c]_{\mp}. \tag{3.4.17}$$

以后，我们会经常引用这些性质。

§3.4.2 湮灭算子的定义及其关系

我们知道，在Hilbert空间中，每一个算子都有唯一的厄密共轭算子，并且算子与它的厄密共轭算子是相互厄密共轭的。Fock空间当然是Hilbert空间，因此，产生算子都有属于自己的厄密共轭算子。物理上，称产生算子的厄密共轭算子为湮灭算子。设 $a_\lambda^\dagger$ 为从属于单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的产生算子，那么，它的湮灭算子就记作 a_λ，它也从属于单粒子态 $|\lambda\rangle$。产生算子 $a_\lambda^\dagger$ 与湮灭算子 a_λ 是相互厄密共轭的，

$$a_\lambda^\dagger = (a_\lambda)^\dagger, \quad a_\lambda = (a_\lambda^\dagger)^\dagger. \tag{3.4.18}$$

利用这种共轭关系，易知

$$\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|a_\lambda = \sqrt{n_\lambda + 1}\,\langle\lambda\lambda_1\cdots\lambda_N|, \tag{3.4.19}$$

$$[a_\lambda, a_\mu]_{\mp} = 0. \tag{3.4.20}$$

其中，第一式描写的是湮灭算子对左矢的作用，第二式则表明，在玻色情形下，所有湮灭算子都是相互对易的，在费密情形下，所有湮灭算子都是相互反对易的。

现在，我们讨论湮灭算子对右矢的作用：$a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$。利用 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 的完备性，即式(3.3.43b)，我们有

$$\begin{aligned}
a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle &= \left[\sum_{N'=0}^{+\infty}\sideset{}{'}\sum_{\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'}|\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'\rangle\langle\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'|\right]a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\
&= \sum_{N'=0}^{+\infty}\sideset{}{'}\sum_{\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'}|\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'\rangle\langle\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'|a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\
&= \sum_{N'=0}^{+\infty}\sideset{}{'}\sum_{\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'}\langle\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'|a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle|\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'\rangle \\
&= \sum_{N'=0}^{+\infty}\sideset{}{'}\sum_{\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'}\sqrt{n_\lambda+1}\langle\lambda\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle|\lambda_1'\cdots\lambda_{N'}'\rangle.
\end{aligned} \tag{3.4.21}$$

其中，n_λ 为基矢 $|\lambda_1', \cdots, \lambda_M'\rangle$ 上单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。下面，分三种情况讨论之。

1. 如果 $N=0$，即 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=|0\rangle$，那么，

$$\langle\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N'}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\langle\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N'}|0\rangle=0,\quad 0\le N'\in\mathcal{Z}. \tag{3.4.22}$$

于是，

$$a_\lambda|0\rangle=0. \tag{3.4.23}$$

这表明真空态是所有湮灭算子共同的核（kernel）。对偶地，

$$\langle 0|a_\lambda^\dagger=0. \tag{3.4.24}$$

2. 如果 $N=1$，即 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=|\lambda_1\rangle$，那么，

$$\langle\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N'}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\langle\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N'}|\lambda_1\rangle=\delta_{N',0}\delta_{\lambda,\lambda_1},\quad 0\le N'\in\mathcal{Z}. \tag{3.4.25}$$

因此，

$$a_\lambda|\mu\rangle=\delta_{\lambda,\mu}|0\rangle. \tag{3.4.26}$$

这就显示了湮灭算子的意义，它将单占据态湮灭为真空。其对偶情形是

$$\langle\mu|a_\lambda^\dagger=\delta_{\lambda,\mu}\langle 0|. \tag{3.4.27}$$

3. 如果 $N>1$，那么，

$$\langle\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N'}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\delta_{N',N-1}\,\delta^{\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N-1}}_{\lambda_1\cdots\lambda_N},\quad 0\le N'\in\mathcal{Z}. \tag{3.4.28}$$

这样，我们有

$$a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_{N-1}}{}'\,\delta^{\lambda\lambda'_1\cdots\lambda'_{N-1}}_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\sqrt{n_\lambda+1}|\lambda'_1\cdots\lambda'_{N-1}\rangle. \tag{3.4.29}$$

于是，在玻色情况下，我们有

$$a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\begin{cases}0, & \lambda\notin\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\},\\ \sqrt{n_\lambda}|\lambda'_1\cdots\lambda'_{N-1}\rangle, & \lambda\in\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\},\end{cases} \tag{3.4.30}$$

其中，n_λ 现在是多体态 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 中单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数，集合

$$\{\lambda'_1,\cdots,\lambda'_{N-1}\}=\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}\backslash\{\lambda\}.$$

上式(3.4.30)还可写为如下形式，

$$a_\lambda|n_{\lambda_1}n_{\lambda_2}\cdots n_\lambda\cdots\rangle=\sqrt{n_\lambda}|n_{\lambda_1}n_{\lambda_2}\cdots(n_\lambda-1)\cdots\rangle. \tag{3.4.31}$$

在费密情况下，则有

$$a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\begin{cases}0, & \lambda\notin\{\lambda_1\cdots\lambda_N\}\\ (-)^{i-1}|\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}\cdots\lambda_N\rangle, & \lambda\in\{\lambda_1\cdots\lambda_N\}.\end{cases} \tag{3.4.32}$$

这里，$\widehat{\lambda}$ 表示从多体态 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 中移去单粒子态 $|\lambda\rangle$，其中，λ 位于有序集 $\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 的第 i 个位置。

综合上述三种情况，我们有

$$a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{n_\lambda}}\displaystyle\sum_{i=1}^{N}(\pm)^{i-1}\delta_{\lambda,\lambda_i}|\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle, & \lambda\in\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}\\ 0, & \lambda\notin\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}.\end{cases}\tag{3.4.33}$$

从物理上看，湮灭算子作用一次就从它所作用的多粒子态上移除一个粒子。

§3.4.3 产生与湮灭算子之间的关系

前面已经发现，多体态的对称性（反对称性）使得产生算子之间相互对易（相互反对易），湮灭算子之间亦然。现在，我们来讨论多体态的对称性和反对称性对产生算子与湮灭算子之间相互关系的影响。

当 $\lambda\in\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 时，我们有

$$\begin{aligned}a_\lambda a_\mu^\dagger|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle&=\sqrt{n_\mu+1}a_\lambda|\mu\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\&=\frac{\sqrt{n_\mu+1}}{\sqrt{n_\lambda+\delta_{\lambda,\mu}}}\left[\delta_{\lambda,\mu}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle+\sum_{i=1}^{N}(\pm)^i\delta_{\lambda,\lambda_i}|\mu\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle\right]\\&=\delta_{\lambda,\mu}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle+\frac{\sqrt{n_\mu+1}}{\sqrt{n_\lambda+\delta_{\lambda,\mu}}}\sum_{i=1}^{N}(\pm)^i\delta_{\lambda,\lambda_i}|\mu\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle,\end{aligned}\tag{3.4.34}$$

以及

$$\begin{aligned}a_\mu^\dagger a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle&=\frac{1}{\sqrt{n_\lambda}}\sum_{i=1}^{N}(\pm)^{i-1}\delta_{\lambda,\lambda_i}a_\mu^\dagger|\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle\\&=\frac{\sqrt{n_\mu-\delta_{\lambda,\mu}+1}}{\sqrt{n_\lambda}}\sum_{i=1}^{N}(\pm)^{i-1}\delta_{\lambda,\lambda_i}|\mu\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle.\\&=\pm\frac{\sqrt{n_\mu+1}}{\sqrt{n_\lambda+\delta_{\lambda,\mu}}}\sum_{i=1}^{N}(\pm)^{i}\delta_{\lambda,\lambda_i}|\mu\lambda_1\cdots\widehat{\lambda}_i\cdots\lambda_N\rangle.\end{aligned}\tag{3.4.35}$$

于是，当 $\lambda\in\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 时，下式成立，

$$\left(a_\lambda a_\mu^\dagger\mp a_\mu^\dagger a_\lambda\right)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\delta_{\lambda,\mu}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle.\tag{3.4.36}$$

又，当 $\lambda\notin\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 时，易知

$$a_\lambda a_\mu^\dagger|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\delta_{\lambda,\mu}|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle,\tag{3.4.37}$$

$$a_\mu^\dagger a_\lambda|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=0.\tag{3.4.38}$$

显然，此时式(3.4.36)仍然成立。总之，无论集合 $\{\lambda_1,\cdots,\lambda_N\}$ 是否含有 λ，式(3.4.36) 总是成立的。由于态矢 $|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 是Fock空间正交归一基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 中任意的一元，因此，式(3.4.36)蕴含着

$$a_\lambda a_\mu^\dagger\mp a_\mu^\dagger a_\lambda=\delta_{\lambda,\mu},\tag{3.4.39}$$

也即，

$$[a_\lambda, a_\mu^\dagger]_\mp = \delta_{\lambda,\mu}. \tag{3.4.40}$$

到此为止，我们已经得到产生算子与湮灭算子之间所有的对易或反对易关系，

$$[a_\lambda, a_\mu^\dagger]_\mp = \delta_{\lambda,\mu}, \qquad [a_\lambda, a_\mu]_\mp = 0, \qquad [a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger]_\mp = 0. \tag{3.4.41}$$

具体地说，对于玻色子，有如下之对易关系，

$$[a_\lambda, a_\mu^\dagger] = \delta_{\lambda,\mu}, \qquad [a_\lambda, a_\mu] = 0, \qquad [a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger] = 0; \tag{3.4.42a}$$

对于费密子，有如下之反对易关系，

$$\{a_\lambda, a_\mu^\dagger\} = \delta_{\lambda,\mu}, \quad \{a_\lambda, a_\mu\} = 0, \quad \{a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger\} = 0. \tag{3.4.42b}$$

§3.4.4 占据数算子

现在，我们来考虑算子 $\hat{n}_\lambda$，

$$\hat{n}_\lambda := a_\lambda^\dagger a_\lambda. \tag{3.4.43}$$

这里，我们给 n_λ 加冠，以免它与上节所定义的那些表示粒子数目值的符号相互混淆，参见式(3.3.44)。

算子 $\hat{n}_\lambda$ 有四条重要的性质。首先，它是厄密的：$\hat{n}_\lambda^\dagger = \hat{n}_\lambda$。其次，对于任意的 λ 和任意的 μ，算子 $\hat{n}_\lambda$ 与 $\hat{n}_\mu$ 都是相互对易的，

$$[\hat{n}_\lambda, \hat{n}_\mu] = 0. \tag{3.4.44}$$

上式可证明如下，

$$\begin{aligned}
[\hat{n}_\lambda, \hat{n}_\mu] &= [a_\lambda^\dagger a_\lambda, a_\mu^\dagger a_\mu] = a_\lambda^\dagger [a_\lambda, a_\mu^\dagger a_\mu] + [a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger a_\mu] a_\lambda \\
&= a_\lambda^\dagger [a_\lambda, a_\mu^\dagger]_\mp a_\mu \pm a_\lambda^\dagger a_\mu^\dagger [a_\lambda, a_\mu]_\mp + [a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger]_\mp a_\mu a_\lambda \pm a_\mu^\dagger [a_\lambda^\dagger, a_\mu]_\mp a_\lambda \\
&= a_\lambda^\dagger a_\mu \delta_{\lambda,\mu} - a_\mu^\dagger a_\lambda \delta_{\lambda,\mu} = 0.
\end{aligned} \tag{3.4.45}$$

复次，

$$[a_\lambda, \hat{n}_\mu] = \delta_{\lambda,\mu} a_\lambda, \qquad [a_\lambda^\dagger, \hat{n}_\mu] = -\delta_{\lambda,\mu} a_\lambda^\dagger. \tag{3.4.46}$$

从前式取厄密共轭即得后式，因此，我们只需证明前式就行了，

$$[a_\lambda, \hat{n}_\mu] = [a_\lambda, a_\mu^\dagger a_\mu] = [a_\lambda, a_\mu^\dagger]_\mp a_\mu \pm a_\mu^\dagger [a_\lambda, a_\mu]_\mp = \delta_{\lambda,\mu} a_\lambda. \tag{3.4.47}$$

最后，真空态 $|0\rangle$ 是任意算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征态，而且本征值都是 0，

$$\hat{n}_\lambda |0\rangle = 0 = 0|0\rangle. \tag{3.4.48}$$

证明是简单的，

$$\hat{n}_\lambda |0\rangle = a_\lambda^\dagger a_\lambda |0\rangle = a_\lambda^\dagger \left(a_\lambda |0\rangle \right) = 0. \tag{3.4.49}$$

有了这四条性质，我们就可以证明 $\hat{n}_\lambda$ 就是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 所属的占据数算子。我们先讨论费密情形。此时，我们有

$$\hat{n}_\lambda^2 = \hat{n}_\lambda. \tag{3.4.50}$$

这是费密子的一条很特殊的性质，其证明如下，

$$\begin{aligned}\hat{n}_\lambda^2 = \hat{n}_\lambda\hat{n}_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda = a_\lambda^\dagger \left(1 - a_\lambda^\dagger a_\lambda\right) a_\lambda \\ = a_\lambda^\dagger a_\lambda - a_\lambda^\dagger a_\lambda^\dagger a_\lambda a_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda = \hat{n}_\lambda.\end{aligned} \tag{3.4.51}$$

本条性质说明厄密算子 $\hat{n}_\lambda$ 只有两个本征值，一个是 1，另一个是 0。下面，我们将证明，Fock空间 $\mathcal{F}$ 之正交归一基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 中的每一个成员都是算子 $\hat{n}_\lambda$ 本征态，并且，当单粒子态 $|\lambda\rangle$ 被占据时，其本征值为 1，否则，其本征值为 0。

首先，在前面我们已经看到，真空态 $|0\rangle$ 是 $\hat{n}_\lambda$ 的本征值为 0 本征态。其次，让我们来考虑基矢

$$|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F}), \ \ N > 0.$$

按照式(3.4.6)，它可表为如下形式，

$$|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle = a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle. \tag{3.4.52}$$

如果 $\lambda \notin \{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_N\}$，那么，按照前面的第三条性质，$[\hat{n}_\lambda, a_{\lambda_i}^\dagger] = 0, i = 1, \cdots, N$。于是，

$$\hat{n}_\lambda|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle = a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger \hat{n}_\lambda|0\rangle = 0. \tag{3.4.53}$$

这意味着，当单粒子态 $|\lambda\rangle$ 未被占据时，基矢 $|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle$ 是算子 $\hat{n}_\lambda$ 本征态，并且本征值为 0。如果 $\lambda \in \{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_N\}$，譬如，$\lambda = \lambda_1$，则 $[\hat{n}_\lambda, a_{\lambda_1}^\dagger] = a_{\lambda_1}^\dagger$，并且 $[\hat{n}_\lambda, a_{\lambda_i}^\dagger] = 0, i = 2, \cdots, N$。因此，我们有

$$\begin{aligned}\hat{n}_\lambda|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle &= \left(a_{\lambda_1}^\dagger + a_{\lambda_1}^\dagger\hat{n}_\lambda\right) a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger|0\rangle \\ &= a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger|0\rangle + a_{\lambda_1}^\dagger \hat{n}_\lambda a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger|0\rangle \\ &= |\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle + a_{\lambda_1}^\dagger a_{\lambda_2}^\dagger \cdots a_{\lambda_N}^\dagger \hat{n}_\lambda|0\rangle \\ &= |\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle.\end{aligned} \tag{3.4.54}$$

这就是说，当单粒子态 $|\lambda\rangle$ 被占据时，基矢 $|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle$ 是 $\hat{n}_\lambda$ 本征态，相应的本征值为 1。结合以上两点以及关于真空态的结果，我们得知，Fock空间 $\mathcal{F}$ 之基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 的每一个成员基矢均是算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征态，并且 $\hat{n}_\lambda$ 在成员基矢上的本征值正正好就是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数，

$$\hat{n}_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle = n_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle. \tag{3.4.55}$$

因此，$\hat{n}_\lambda$ 在物理上就是从属于单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数算子。我们还看到，前述占据数算子 $\hat{n}_\lambda$ 的特性(3.4.50)恰好表达了Pauli不相容原理的内容。

于此，我们还得知，Fock空间 $\mathcal{F}$ 之基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 的每一个成员基矢其实就是所有粒子占据数算子的共同本征态，因此，基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 就是占据数基底。

现在，我们来讨论玻色情形。此时，性质(3.4.50)就不再成立了。作为替代物，我们有

$$[\hat{n}_\lambda, (a_\lambda^\dagger)^n] = n(a_\lambda^\dagger)^n, \quad 0 < n \in \mathbb{Z}. \tag{3.4.56}$$

此式可用数学归纳法来证明。首先，当 $n = 1$ 时，上式就是式(3.4.46)之后者，因而，命题成立。设 $n = i > 1, i \in \mathbb{Z}$ 时，命题成立。当 $n = i + 1$ 时，我们有

$$\begin{aligned}[\hat{n}_\lambda, (a_\lambda^\dagger)^{n+1}] &= [\hat{n}_\lambda, a_\lambda^\dagger (a_\lambda^\dagger)^n] = [\hat{n}_\lambda, a_\lambda^\dagger](a_\lambda^\dagger)^n + a_\lambda^\dagger[\hat{n}_\lambda, (a_\lambda^\dagger)^n] \\ &= a_\lambda^\dagger (a_\lambda^\dagger)^n + a_\lambda^\dagger n (a_\lambda^\dagger)^n = (n+1)(a_\lambda^\dagger)^{n+1}.\end{aligned} \tag{3.4.57}$$

因此，命题当 $n = i + 1$ 时亦是成立的。根据数学归纳法原理，命题得证。

现在，我们来考虑算子 $\hat{n}_\lambda$ 对Fock空间 $\mathcal{B}$ 之正交归一基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{B})$ 的作用。首先，对于真空态 $|0\rangle$，我们已经证明它是算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征态，并且本征值为 0。此时，算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征值是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。其次，考虑基矢 $|n_1 n_2 \cdots n_l\rangle$（$0 < l \in \mathbb{Z}$），见式(3.4.7)，也即，

$$|n_1 n_2 \cdots n_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle. \tag{3.4.58}$$

如果 $\lambda \notin \{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_l\}$，其中，$\{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_l\}$ 是与 $\{n_1, n_2, \cdots, n_l\}$ 相对应的单粒子态，那么，根据式(3.4.46)，我们有

$$\hat{n}_\lambda |n_1 n_2 \cdots n_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} \hat{n}_\lambda |0\rangle = 0. \tag{3.4.59}$$

这就是说，当单粒子态 $|\lambda\rangle$ 未被占据时，基矢 $|n_1 n_2 \cdots n_l\rangle$ 是算子 $\hat{n}_\lambda$ 本征值为 0 的本征态。此时，算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征值亦是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。反之，如果 $\lambda \in \{\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_l\}$，譬如，$\lambda = \lambda_2$，那么，根据式(3.4.56)，我们有

$$\begin{aligned}\hat{n}_\lambda |n_1 n_2 \cdots n_l\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} \hat{n}_\lambda (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} \hat{n}_\lambda (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} \left(n_2 (a_2^\dagger)^{n_2} + (a_2^\dagger)^{n_2} \hat{n}_\lambda \right) \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle \\ &= n_2 \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \hat{n}_\lambda \cdots (a_l^\dagger)^{n_l} |0\rangle \\ &= n_2 |n_1 n_2 \cdots n_l\rangle.\end{aligned} \tag{3.4.60}$$

所以，当单粒子态 $|\lambda\rangle$ 被占据时，基矢 $|n_1 n_2 \cdots n_l\rangle$ 仍是算子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征态，并且本征值仍为单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。由此可见，同费密情形一样，Fock空间 $\mathcal{B}$ 之基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{B})$ 的每一个成员基矢均是算

子 $\hat{n}_\lambda$ 的本征态，并且 $\hat{n}_\lambda$ 在该成员基矢上的本征值正好就是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数。因此，在波色情形下，$\hat{n}_\lambda$ 仍是单粒子态 $|\lambda\rangle$ 的占据数算子。同时，这也表明，Fock空间 $\mathcal{B}$ 之基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{B})$ 的每一个成员基矢本质上就是所有粒子占据数算子的共同本征态。基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{B})$ 也是占据数基底，同基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 的情形完全一样。

统而言之，$\mathcal{F}$ 也好，$\mathcal{B}$ 也好，它们的基底，$\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{F})$ 和 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{B})$，都是占据数基底，

$$\hat{n}_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle = n_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle, \quad \forall|\lambda\rangle\in P_\lambda(\mathcal{H}). \tag{3.4.61}$$

所以，Fock空间被称为占据数表相是十分自然的。

§3.4.5 总粒子数算子

最后，我们得总粒子数算子 $\hat{N}$，

$$\hat{N} := \sum_\lambda \hat{n}_\lambda = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda. \tag{3.4.62}$$

显然，

$$\hat{N}|0\rangle = \sum_\lambda \hat{n}_\lambda|0\rangle = 0|0\rangle. \tag{3.4.63}$$

这就是说，真空态的总粒子数等于零。对于 $\mathcal{F}^N$ 或 $\mathcal{B}^N$ ($N>0$)中的基矢

$$|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle, \qquad \sum_\lambda n_\lambda = N,$$

我们有

$$\begin{aligned}\hat{N}|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle &= \sum_\lambda \hat{n}_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle \\ &= \sum_\lambda n_\lambda|n_1n_2\cdots n_i\cdots\rangle \\ &= N|\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_N\rangle.\end{aligned} \tag{3.4.64}$$

这蕴含着，$\mathcal{F}^N$ 或 $\mathcal{B}^N$ 中的任一态都是总粒子数算子 $\hat{N}$ 的本征态，并且本征值都相同，都是 N。因此，$\mathcal{F}^N$ 和 $\mathcal{B}^N$ 都是 $\hat{N}$ 的本征子空间，Fock空间 $\mathcal{F}$ 和 $\mathcal{B}$ 就是总粒子数算子 $\hat{N}$ 的所有这些本征子空间的直和。

§3.5 场算子

§3.5.1 场算子的定义及其性质

从上两节的讨论，我们知道，给定单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的一个正交归一基底，例如，$\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$，见式(3.3.2)，我们便有与基底成员一一对应的产生算子和湮灭算子，例如，$a_\lambda^\dagger$ 和 a_λ。它们满足标准的对易关系，见式(3.4.42a)，或标准的反对易关系，见式(3.4.42b)。在此基础上，我们可以引进场算子 $\psi(x)$，其定义如下，

$$\psi(x) := \sum_\lambda a_\lambda\langle x|\lambda\rangle, \tag{3.5.1a}$$

其中，有关 x 的定义见式(3.1.2)−(3.1.5)。由于 ψ 定义于空间的每一点之上，故它是一个场。不过，它不同于普通的数值场，ψ 在空间的任一点都是取算子为值的，因此，通常谓之算子场，有时又称场算子。它的厄密共轭场是 $\psi^\dagger(x)$，

$$\psi^\dagger(x) = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger \langle\lambda|x\rangle. \tag{3.5.1b}$$

当 $a_\lambda^\dagger$ 和 a_λ 描写玻色子时，我们称 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$ 为玻色场；当它们描写费密子时，我们称 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$ 为费密场。

场算子 $\psi(x)$ 的一条重要性质是

$$\psi(x)|0\rangle = 0. \tag{3.5.2}$$

这是可直接用定义验证的。相反，如果某态 $|\nu\rangle$ 满足

$$\psi(x)|\nu\rangle = 0, \tag{3.5.3}$$

那么，

$$\sum_\lambda a_\lambda|\nu\rangle\langle x|\lambda\rangle = 0. \tag{3.5.4}$$

因为波函数系，

$$\{\langle x|\lambda\rangle : |\lambda\rangle \in P_\lambda(\mathcal{H})\},$$

各成员之间是相互线性独立的（linearly independent），所以

$$a_\lambda|\nu\rangle = 0, \quad \forall|\lambda\rangle \in \mathcal{H}. \tag{3.5.5}$$

故

$$|\nu\rangle \in \mathcal{H}_0. \tag{3.5.6}$$

由于真空 $\mathcal{H}_0$ 是一维的，因此，态 $|\nu\rangle$ 与真空最多相差一个复常数，

$$|\nu\rangle = K|0\rangle, \tag{3.5.7}$$

其中，$K \in \mathbb{C}$ 是一常数，

$$K = \langle 0|\nu\rangle. \tag{3.5.8}$$

如果态 $|\nu\rangle$ 还是归一的，那么，它与真空就只相差一个位相了：$|K| = 1$。

与 $\psi(x)$ 不同，场算子 $\psi^\dagger(x)$ 对真空的作用是在点 x 产生一个局域态，

$$\begin{aligned}\langle x'|\psi^\dagger(x)|0\rangle &= \sum_\lambda \langle x'|a_\lambda^\dagger|0\rangle\langle\lambda|x\rangle = \sum_\lambda \langle x'|\lambda\rangle\langle\lambda|x\rangle \\ &= \langle x'|\left(\sum_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|\right)|x\rangle = \langle x'|x\rangle \\ &= \delta(x'-x). \end{aligned} \tag{3.5.9}$$

现在，考虑算子

$$\int \psi^\dagger(x)\psi(x)\mathrm{d}x. \tag{3.5.10}$$

上式的积分可计算如下，

$$\begin{aligned}\int \psi^\dagger(x)\psi(x)\mathrm{d}x &= \sum_\lambda\sum_\mu a_\lambda^\dagger a_\mu \int \langle\lambda|x\rangle\langle x|\mu\rangle\mathrm{d}x \\ &= \sum_\lambda\sum_\mu a_\lambda^\dagger a_\mu \langle\lambda|\left(\int |x\rangle\langle x|\mathrm{d}x\right)|\mu\rangle \\ &= \sum_\lambda\sum_\mu a_\lambda^\dagger a_\mu \langle\lambda|\mu\rangle = \sum_\lambda\sum_\mu a_\lambda^\dagger a_\mu \delta_{\lambda,\mu} \\ &= \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda. \end{aligned} \tag{3.5.11}$$

这就证明了一个重要结果，

$$\hat{N} = \int \psi^\dagger(x)\psi(x)\mathrm{d}x. \tag{3.5.12}$$

上式说明，系统的总粒子数这个力学量可以用场算子表示出来。以后我们就会知道，所有的力学量都可以通过场算子来表示，这也就是我们要讨论场算子的重要原因之一。

下面，我们来讨论场算子的对易与反对易关系。利用式(3.4.41)，我们有

$$\begin{aligned}[\psi(x),\psi^\dagger(x')]_\mp &= \sum_\lambda\sum_\mu [a_\lambda, a_\mu^\dagger]_\mp \langle x|\lambda\rangle\langle\mu|x'\rangle = \sum_\lambda\sum_\mu \delta_{\lambda,\mu}\langle x|\lambda\rangle\langle\mu|x'\rangle \\ &= \sum_\lambda \langle x|\lambda\rangle\langle\lambda|x'\rangle = \langle x|\left(\sum_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|\right)|x'\rangle = \langle x|x'\rangle \\ &= \delta(x-x'), \end{aligned} \tag{3.5.13}$$

以及

$$[\psi(x),\psi(x')]_\mp = \sum_\lambda\sum_\mu [a_\lambda, a_\mu]_\mp \langle x|\lambda\rangle\langle x'|\mu\rangle = 0, \tag{3.5.14}$$

$$[\psi^\dagger(x),\psi^\dagger(x')]_\mp = \sum_\lambda\sum_\mu [a_\lambda^\dagger, a_\mu^\dagger]_\mp \langle\lambda|x\rangle\langle x'|\mu\rangle = 0. \tag{3.5.15}$$

总而言之，即是

$$[\psi(x),\psi^\dagger(x')]_\mp = \delta(x-x'), \quad [\psi(x),\psi(x')]_\mp = 0, \quad [\psi^\dagger(x),\psi^\dagger(x')]_\mp = 0. \tag{3.5.16}$$

分而言之，就是，玻色场满足如下之对易关系，

$$[\psi(x),\psi^\dagger(x')] = \delta(x-x'), \quad [\psi(x),\psi(x')] = 0, \quad [\psi^\dagger(x),\psi^\dagger(x')] = 0; \tag{3.5.17a}$$

费密场满足如下之反对易关系，

$$\{\psi(x),\psi^\dagger(x')\} = \delta(x-x'), \quad \{\psi(x),\psi(x')\} = 0, \quad \{\psi^\dagger(x),\psi^\dagger(x')\} = 0. \tag{3.5.17b}$$

我们来看这些关系的一个简单应用，

$$\begin{aligned}[\psi(x),\hat{N}] &= [\psi(x),\int\psi^\dagger(x')\psi(x')\mathrm{d}x'] = \int\mathrm{d}x'\ [\psi(x),\psi^\dagger(x')\psi(x')] \\ &= \int\mathrm{d}x'\Big([\psi(x),\psi^\dagger(x')]_\mp\psi(x')\pm\psi^\dagger(x')[\psi(x),\psi(x')]_\mp\Big) \\ &= \int\mathrm{d}x'\ \delta(x-x')\psi(x') \\ &= \psi(x),\end{aligned}\tag{3.5.18}$$

也即，

$$\hat{N}\psi(x)=\psi(x)(\hat{N}-1).\tag{3.5.19}$$

上式还可以归纳推广，

$$\hat{N}\psi(x_1)\cdots\psi(x_m)=\psi(x_1)\cdots\psi(x_m)(\hat{N}-m),\quad 0<m\in\mathbb{Z}.\tag{3.5.20a}$$

与之共轭对应的是

$$\hat{N}\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_m)=\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_m)(\hat{N}+m),\quad 0<m\in\mathbb{Z}.\tag{3.5.20b}$$

利用上式(3.5.20b)，我们有

$$\hat{N}\psi^\dagger(x)|0\rangle=\psi^\dagger(x)\big(\hat{N}+1\big)|0\rangle=\psi^\dagger(x)\hat{N}|0\rangle+\psi^\dagger(x)|0\rangle=\psi^\dagger(x)|0\rangle.\tag{3.5.21}$$

可见，态 $\psi^\dagger(x)|0\rangle$ 是 $\hat{N}$ 的本征矢，本征值为 1 。这就是说，

$$\psi^\dagger(x)|0\rangle\in\mathcal{H}=\mathcal{B}_1=\mathcal{F}_1.\tag{3.5.22}$$

注意到

$$|x\rangle\in\mathcal{H}=\mathcal{B}_1=\mathcal{F}_1,\tag{3.5.23}$$

并且

$$\int\mathrm{d}x\,|x\rangle\langle x|=I,\tag{3.5.24}$$

我们得

$$\begin{aligned}\psi^\dagger(x)|0\rangle &= \int\mathrm{d}x'\,|x'\rangle\langle x'|\psi^\dagger(x)|0\rangle \\ &= \int\mathrm{d}x'\,\Big(\langle x'|\psi^\dagger(x)|0\rangle\Big)|x'\rangle \\ &= \int\mathrm{d}x'\,\delta(x-x')|x'\rangle \\ &= |x\rangle.\end{aligned}\tag{3.5.25}$$

于其中的第三个等式，我们使用了式(3.5.9)。由是可知，量子态 $\psi^\dagger(x)|0\rangle$ 与单粒子局域态 $|x\rangle$ 正等无异，

$$|x\rangle=\psi^\dagger(x)|0\rangle.\tag{3.5.26}$$

§3.5.2 表相无关性

在本节的最后，我们来证明场算子的一款重要性质——表相无关性。在前面，当我们定义场算子 $\psi(x)$ 的时候，见式(3.5.1a)，我们实际上使用了一个特殊的单粒子表相，它的基底是 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$，见式(3.1.5)。所谓场算子的表相无关性即是，虽然场算子是籍助特殊表相定义的，但是，场算子本身与表相无关。也就是说，当人们改变单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的基底的时候，场算子是保持不变的，因而，场算子是抽象地定义在整个Fock空间 $\mathcal{H}_F$ 之上的，正如左矢（bra）与右矢（ket）。这一点与产生和湮灭算子不同，它们是定义在特定的表相之中的，与单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的具体基底有关。

取单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的另一正交归一基底，设为 $\mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})$，其中，$\mu$ 是基底的标识，

$$\langle\mu|\mu'\rangle = \delta_{\mu,\mu'}, \tag{3.5.27a}$$

$$\sum_\mu |\mu\rangle\langle\mu| = I, \tag{3.5.27b}$$

于是，我们有相应的波函数系，

$$\Big\{\langle x|\mu\rangle : |\mu\rangle \in \mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})\Big\},$$

它当然是一个正交归一完备函数系。我们用它将场算子 $\psi(x)$ 展开，

$$\psi(x) = \sum_\mu c_\mu \langle x|\mu\rangle. \tag{3.5.28a}$$

其厄密共轭即是

$$\psi^\dagger(x) = \sum_\mu c_\mu^\dagger \langle\mu|x\rangle. \tag{3.5.28b}$$

作逆变换，得

$$c_\mu = \int \mathrm{d}x\, \psi(x)\langle\mu|x\rangle, \tag{3.5.29a}$$

$$c_\mu^\dagger = \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x)\langle x|\mu\rangle. \tag{3.5.29b}$$

由是，我们有

$$\begin{aligned}
[c_\mu, c_\nu^\dagger]_\mp &= \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}y\, [\psi(x), \psi^\dagger(y)]_\mp \langle\mu|x\rangle\langle y|\nu\rangle, \\
&= \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}y\, \delta(x-y)\langle\mu|x\rangle\langle y|\nu\rangle \\
&= \int \mathrm{d}x\, \langle\mu|x\rangle\langle x|\nu\rangle = \langle\mu|\nu\rangle \\
&= \delta_{\mu,\nu}.
\end{aligned} \tag{3.5.30a}$$

类似可得

$$[c_\mu, c_\nu]_\mp = 0, \quad [c_\mu^\dagger, c_\nu^\dagger]_\mp = 0. \tag{3.5.30b}$$

总之，

$$[c_\mu, c_\nu^\dagger]_\mp = \delta_{\mu,\nu}, \quad [c_\mu, c_\nu]_\mp = 0, \quad [c_\mu^\dagger, c_\nu^\dagger]_\mp = 0. \tag{3.5.31}$$

可见，算子集

$$\left\{c_\mu, c_\mu^\dagger : |\mu\rangle \in \mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})\right\}$$

同算子集

$$\left\{a_\lambda, a_\lambda^\dagger : |\lambda\rangle \in \mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})\right\}$$

一样，满足湮灭与产生算子的标准对易或反对易关系。

现在，我们来讨论上述两算子集之间的关系。将式(3.5.1a)代入式(3.5.29a)，得

$$c_\mu = \int \mathrm{d}x \, \left(\sum_\lambda a_\lambda \langle x|\lambda\rangle\right) \langle \mu|x\rangle = \sum_\lambda a_\lambda \int \mathrm{d}x \, \langle \mu|x\rangle\langle x|\lambda\rangle = \sum_\lambda a_\lambda \langle \mu|\lambda\rangle. \tag{3.5.32a}$$

其厄密共轭为

$$c_\mu^\dagger = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger \langle \lambda|\mu\rangle. \tag{3.5.32b}$$

是故，我们有

$$c_\mu|0\rangle = \sum_\lambda \langle \mu|\lambda\rangle a_\lambda|0\rangle = 0, \tag{3.5.33}$$

以及

$$c_\mu^\dagger|0\rangle = \sum_\lambda \langle \lambda|\mu\rangle a_\lambda^\dagger|0\rangle = \sum_\lambda \langle \lambda|\mu\rangle|\lambda\rangle = \sum_\lambda |\lambda\rangle\langle \lambda|\mu\rangle = |\mu\rangle. \tag{3.5.34}$$

由以上二式以及式(3.5.31)可知， $c_\mu^\dagger$ 与 c_μ 即是单粒子态 $|\mu\rangle$ 所属的产生与湮灭算子。这说明从基底 $\mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})$ 出发，通过二次量子化过程得到的场算子与从基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$ 出发得到的场算子 $\psi(x)$ 二者完全相同。这就证明了场算子的表相无关性：它与单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 之基底的选择无关。

由此可知，场算子 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$ 是湮灭和产生算子的抽象，湮灭和产生算子则是场算子 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$ 的具体化。当讨论抽象性质时，我们可以使用场算子 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$；在处理具体问题需要作计算时，我们可以选择一个合适的单粒子表相将场算子 $\psi(x)$ 和 $\psi^\dagger(x)$ 展开，其展开系数即是相应的湮灭和产生算子。这种抽象与具体的关系是我们要讨论场算子的另一重要原因。

§3.6 局域表相

§3.6.1 多体局域态

现在，我们来考察单体局域态 $|x\rangle$ 的多体推广，

$$|x_1 \cdots x_N\rangle := \frac{1}{\sqrt{N!}}\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle, \qquad 1 \le N \in \mathbb{Z}. \tag{3.6.1}$$

应用式(3.5.20b)，不难证明

$$\hat{N}|x_1 \cdots x_N\rangle = N|x_1 \cdots x_N\rangle. \tag{3.6.2}$$

因此，多体态 $|x_1 \cdots x_N\rangle$ 总共含有 N 个粒子，是 N 粒子态。不久，我们就会知道，它实际上是 N 粒子局域态。也就是说，这种推广可以保持单体态 $|x\rangle$ 的局域性这种性质不变。

最为重要的是，这种推广还可以保持单体态 $|x\rangle$ 的正交归一完备性这种性质不变。这就是说，多体态 $|x_1\cdots x_N\rangle$ 与真空态 $|0\rangle$ 的联合体构成了Fock空间的一个正交归一基底，

$$\langle 0|0\rangle = 1, \tag{3.6.3a}$$

$$\langle 0|x_1\cdots x_N\rangle = 0, \tag{3.6.3b}$$

$$\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_{N'}\rangle = \frac{1}{N!}\delta_{N,N'}\sum_P(\pm)^P\delta(x_1-x'_{P1})\cdots\delta(x_N-x'_{PN}), \tag{3.6.3c}$$

$$|0\rangle\langle 0| + \sum_{N=1}^{+\infty}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N| = I. \tag{3.6.3d}$$

为了与基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 相区别，我们将此基底记作 $\mathcal{P}_x(\mathcal{H}_F)$。其中，前三者为正交归一关系，第四者是完备性关系。第一式是平庸的；第二式只需注意到式(3.6.2)即可；我们只须证明第三式和第四式。下面我们依次证明之。

首先，由上面式(3.6.2)知，

$$|x_1\cdots x_N\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}^N, \quad |x'_1\cdots x'_{N'}\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}^{N'},$$

是故，当 $N'\neq N$ 时，二者将属于总粒子数算子 $\hat{N}$ 之不同的本征子空间，因而它们是相互正交的，

$$\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_{N'}\rangle = 0, \qquad N'\neq N. \tag{3.6.4}$$

这就是说，当 $N'\neq N$ 时，式(3.6.3c)是成立的。由此可见，欲证明式(3.6.3c)，我们只须再证明下式成立即可，

$$\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_N\rangle = \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\delta(x_1-x'_{P1})\cdots\delta(x_N-x'_{PN}). \tag{3.6.5}$$

直接使用定义(3.6.1)，易得

$$\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_N\rangle = \frac{1}{N!}\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)\psi^\dagger(x'_1)\cdots\psi^\dagger(x'_N)|0\rangle. \tag{3.6.6}$$

将场算子展开，见式(3.5.1)，得

$$\begin{aligned}\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_N\rangle = \frac{1}{N!}&\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle\\ &\times\langle 0|a_{\lambda_N}\cdots a_{\lambda_1}a^\dagger_{\lambda'_1}\cdots a^\dagger_{\lambda'_N}|0\rangle.\end{aligned} \tag{3.6.7}$$

注意到

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}}a^\dagger_{\lambda_1}\cdots a^\dagger_{\lambda_N}|0\rangle, \tag{3.6.8}$$

我们有

$$\begin{aligned}\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_N\rangle = \frac{1}{N!}&\sqrt{\prod_\lambda n_\lambda!}\sqrt{\prod_{\lambda'} n_{\lambda'}!}\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\\ &\times\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_1\cdots\lambda'_N\rangle.\end{aligned} \tag{3.6.9}$$

由于

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\left(\frac{N!}{\prod_\lambda n_\lambda!}\right)^{1/2}S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N),\tag{3.6.10}$$

并且

$$S_{b/f}^2=S_{b/f},\tag{3.6.11}$$

因此，

$$\begin{aligned}\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_1\cdots\lambda'_N\rangle&=\frac{N!}{\sqrt{\prod_\lambda n_{\lambda!}}\sqrt{\prod_{\lambda'}n_{\lambda'!}}}(\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}|\lambda'_1\cdots\lambda'_N)\\&=\frac{N!}{\sqrt{\prod_\lambda n_{\lambda!}}\sqrt{\prod_{\lambda'}n_{\lambda'!}}}(\lambda_1\cdots\lambda_N|\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^PP|\lambda'_1\cdots\lambda'_N)\\&=\frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_{\lambda!}}\sqrt{\prod_{\lambda'}n_{\lambda'!}}}\sum_P(\pm)^P(\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_{P1}\cdots\lambda'_{PN}).\end{aligned}\tag{3.6.12}$$

再，因为

$$(\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_{P1}\cdots\lambda'_{PN})=\langle\lambda_1|\lambda'_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda_N|\lambda'_{PN}\rangle,\tag{3.6.13}$$

所以

$$\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda'_1\cdots\lambda'_N\rangle=\frac{1}{\sqrt{\prod_\lambda n_{\lambda!}}\sqrt{\prod_{\lambda'}n_{\lambda'!}}}\sum_P(\pm)^P\langle\lambda_1|\lambda'_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda_N|\lambda'_{PN}\rangle.\tag{3.6.14}$$

于是，我们得

$$\begin{aligned}\langle x_1\cdots x_N|x'_1\cdots x'_N\rangle&=\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\\&\quad\times\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle\langle\lambda_1|\lambda'_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda_N|\lambda'_{PN}\rangle\\&=\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle\\&\quad\times\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\langle\lambda_N|\lambda'_{PN}\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\langle\lambda_1|\lambda'_{P1}\rangle\\&=\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda'_1\cdots\lambda'_N}\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle\\&\quad\times\langle x_N|\lambda'_{PN}\rangle\cdots\langle x_1|\lambda'_{P1}\rangle.\end{aligned}\tag{3.6.15}$$

显然，

$$\langle\lambda'_1|x'_1\rangle\cdots\langle\lambda'_N|x'_N\rangle=\langle\lambda'_{P1}|x'_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda'_{PN}|x'_{PN}\rangle,\qquad\forall P\in S_N.\tag{3.6.16}$$

是故，我们最后得

$$
\begin{aligned}
\langle x_1\cdots x_N|x_1'\cdots x_N'\rangle &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}\langle\lambda_{P1}'|x_{P1}'\rangle\cdots\langle\lambda_{PN}'|x_{PN}'\rangle\langle x_N|\lambda_{PN}'\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_{P1}'\rangle\\
&= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda_{P1}'\cdots\lambda_{PN}'}\langle x_N|\lambda_{PN}'\rangle\langle\lambda_{PN}'|x_{PN}'\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_{P1}'\rangle\langle\lambda_{P1}'|x_{P1}'\rangle\\
&= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\,\langle x_N|x_{PN}'\rangle\cdots\langle x_1|x_{P1}'\rangle\\
&= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P)\delta(x_1-x_{P1}')\cdots\delta(x_N-x_{PN}').
\end{aligned}
\tag{3.6.17}
$$

因之，式(3.6.5)成立。至此，态矢集合 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 的正交归一性得证。

式(3.6.3d)即是所谓的完备性。已经知道，Fock空间 $\mathcal{H}_F$ 是总粒子数算子 $\hat{N}$ 本征子空间的直和。于是，我们只要证明了下式，完备性就告成立，

$$\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N| = I_N,\quad 1<N\in\mathcal{Z}, \tag{3.6.18}$$

其中，I_N 是子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的单位算子。上式实质上就是子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的完备性。欲证此，只须证明它对 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的某一基底成立即可。就汤下面，我们当然是使用基底 $P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N)$ 了。设

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\in P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N) \tag{3.6.19}$$

是任一基矢。那么，我们只须证明下式成立就可以了，

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = \int\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \tag{3.6.20}$$

如果进一步定义

$$\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N) := \langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle, \tag{3.6.21}$$

那么，命题最后就归结为证明以下等式即可，

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = \int\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle. \tag{3.6.22}$$

为了证明此等式，注意到，

$$\hat{N}\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = \psi(x_N)\cdots\psi(x_1)(\hat{N}-N)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = 0, \tag{3.6.23}$$

其中，我们使用了式(3.5.20a)以及熟知的事实：$\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 是算子 $\hat{N}$ 之本征值为 N 的本征子空间。上式说明，态矢量 $\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle$ 是算子 $\hat{N}$ 的本征态，本征值为 0，即

$$\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\in\mathcal{H}_0. \tag{3.6.24}$$

因此，

$$\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle = K|0\rangle, \tag{3.6.25}$$

其中，$K \in \mathbb{C}$ 是一常数。该常数可定出如下，

$$K = \langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \tag{3.6.26}$$

注意到式(3.6.1)，上式可以写为

$$\begin{aligned} K &= \sqrt{N!}\,\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\ &= \sqrt{N!}\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N). \end{aligned} \tag{3.6.27}$$

将此式代入式(3.6.25)，得

$$\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\,\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \tag{3.6.28}$$

又，

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\;\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\;\phi(x_1,\cdots,x_N)\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\;\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_N)\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|0\rangle. \end{aligned} \tag{3.6.29}$$

将式(3.6.28)代入此式，得

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_N)\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \end{aligned} \tag{3.6.30}$$

积掉变量 x_N，得

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-1})\hat{N}\psi(x_{N-1})\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-1})\psi(x_{N-1})\cdots\psi(x_1)[\hat{N}-(N-1)]|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-1})\psi(x_{N-1})\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \end{aligned} \tag{3.6.31}$$

进一步积掉变量 x_{N-1}，得

$$\begin{aligned} &\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-2}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-2})\hat{N}\psi(x_{N-2})\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-2}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-1})\psi(x_{N-2})\cdots\psi(x_1)[\hat{N}-(N-2)]|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle \\ &= \frac{2}{N!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-2}\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_{N-2})\psi(x_{N-2})\cdots\psi(x_1)|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \end{aligned} \tag{3.6.32}$$

如此类推，逐次积掉变量 $x_{N-2},\cdots,x_1$，得

$$\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)|x_1\cdots x_N\rangle = |\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle. \tag{3.6.33}$$

此即式(3.6.22)。于是，完备性得证。

§3.6.2 同构关系

仔细检查上面的证明过程，不难发现，我们实际上是从定义(3.6.21)出发证明了等式(3.6.22)。注意到式(3.6.21)中定义的函数 $\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)$ 在玻色和费密情形下关于自变量 $x_1,\cdots,x_N$ 分别是对称与反对称的。如果假定式(3.6.22)中的展开系数 $\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)$ 在玻色情形下是对称的，在费密情形下是反对称的，那么，上面的证明过程实际上是可逆的。对式(3.6.22)两边作内积，

$$\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle=\int \mathrm{d}x_1'\cdots\mathrm{d}x_N'\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1',\cdots,x_N')\langle x_1\cdots x_N|x_1'\cdots x_N'\rangle, \tag{3.6.34}$$

利用基底 $\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}_F)$ 的正交归一性，得

$$\begin{aligned}&\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\&=\frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\int \mathrm{d}x_1'\cdots\mathrm{d}x_N'\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1',\cdots,x_N')\delta(x_1-x_{P1}')\cdots\delta(x_N-x_{PN}').\end{aligned} \tag{3.6.35}$$

注意到

$$\mathrm{d}x_{P1}'\cdots\mathrm{d}x_{PN}'=\mathrm{d}x_1'\cdots\mathrm{d}x_N',\quad \forall P\in S_N, \tag{3.6.36}$$

$$\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_{P1}',\cdots,x_{PN}')=(\pm)^P\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1',\cdots,x_N'),\quad \forall P\in S_N, \tag{3.6.37}$$

我们有

$$\begin{aligned}&\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\\&=\frac{1}{N!}\sum_P\int \mathrm{d}x_{P1}'\cdots\mathrm{d}x_{PN}'\,\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_{P1}',\cdots,x_{PN}')\delta(x_1-x_{P1}')\cdots\delta(x_N-x_{PN}')\\&=\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N).\end{aligned} \tag{3.6.38}$$

这样，我们又从式(3.6.22)得到式了(3.6.21)，因而，该两式是等价的。换句话说，我们有以下的一一对应，

$$|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle\rightleftharpoons\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N). \tag{3.6.39}$$

不宁唯是，该对应还保持内积不变，

$$\begin{aligned}\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|\lambda_1'\cdots\lambda_N'\rangle&=\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1'\cdots\lambda_N'\rangle\\&=\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_N\,\phi^*_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)\phi_{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}(x_1,\cdots,x_N),\end{aligned} \tag{3.6.40}$$

其中，

$$\phi_{\lambda_1'\cdots\lambda_N'}(x_1,\cdots,x_N)=\langle x_1\cdots x_N|\lambda_1'\cdots\lambda_N'\rangle. \tag{3.6.41}$$

在作进一步讨论之前，我们来看看函数 $\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)$ 的具体构造。注意到

$$\begin{aligned}\langle x_1\cdots x_N| &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_1)\\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\lambda_1,\cdots\lambda_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\langle 0|a_{\lambda_N}\cdots a_{\lambda_1}\\ &= \sqrt{\frac{\prod_\lambda n_\lambda!}{N!}}\sum_{\lambda_1,\cdots\lambda_N}\langle x_N|\lambda_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda_1\rangle\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|,\end{aligned}\tag{3.6.42}$$

我们有

$$\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N) = \sqrt{\frac{\prod_{\lambda'} n_{\lambda'}!}{N!}}\sum_{\lambda'_1,\cdots\lambda'_N}\langle x_N|\lambda'_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda'_1\rangle\langle\lambda'_1\cdots\lambda'_N|\lambda_1\cdots\lambda_N\rangle.\tag{3.6.43}$$

利用式(3.6.14)，得

$$\begin{aligned}&\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)\\ &= \frac{1}{\sqrt{N!\prod_\lambda n_\lambda!}}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda'_1,\cdots\lambda'_N}\langle x_N|\lambda'_N\rangle\cdots\langle x_1|\lambda'_1\rangle\langle\lambda'_1|\lambda_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda'_N|\lambda_{PN}\rangle\\ &= \frac{1}{\sqrt{N!\prod_\lambda n_\lambda!}}\sum_P(\pm)^P\sum_{\lambda'_1,\cdots\lambda'_N}\langle x_1|\lambda'_1\rangle\langle\lambda'_1|\lambda_{P1}\rangle\cdots\langle x_N|\lambda'_N\rangle\langle\lambda'_N|\lambda_{PN}\rangle\\ &= \frac{1}{\sqrt{N!\prod_\lambda n_\lambda!}}\sum_P(\pm)^P\langle x_1|\lambda_{P1}\rangle\cdots\langle x_N|\lambda_{PN}\rangle.\end{aligned}\tag{3.6.44}$$

注意到

$$\begin{aligned}\sum_P(\pm)^P\langle x_1|\lambda_{P1}\rangle\cdots\langle x_N|\lambda_{PN}\rangle &= \sum_P(\pm)^P(x_1\cdots x_N|\lambda_{P1}\cdots\lambda_{PN})\\ &= \sum_P(\pm)^P(x_1\cdots x_N|P|\lambda_1\cdots\lambda_N)\\ &= N!\,(x_1\cdots x_N|S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N).\end{aligned}\tag{3.6.45}$$

利用算子 $S_{b/f}$ 的厄密性，得

$$\begin{aligned}(x_1\cdots x_N|S_{b/f}|\lambda_1\cdots\lambda_N) &= \Big[(\lambda_1\cdots\lambda_N|S_{b/f}|x_1\cdots x_N)\Big]^*,\\ &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\Big[(\lambda_1\cdots\lambda_N|P|x_1\cdots x_N)\Big]^*\\ &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\Big[\langle\lambda_1|x_{P1}\rangle\cdots\langle\lambda_N|x_{PN}\rangle\Big]^*\\ &= \frac{1}{N!}\sum_P(\pm)^P\langle x_{P1}|\lambda_1\rangle\cdots\langle x_{PN}|\lambda_N\rangle.\end{aligned}\tag{3.6.46}$$

于是，我们有

$$\sum_P(\pm)^P\langle x_1|\lambda_{P1}\rangle\cdots\langle x_N|\lambda_{PN}\rangle = \sum_P(\pm)^P\langle x_{P1}|\lambda_1\rangle\cdots\langle x_{PN}|\lambda_N\rangle.\tag{3.6.47}$$

将此式代入式(3.6.44)，我们得

$$\begin{aligned}\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!\prod_\lambda n_\lambda!}}\sum_P(\pm)^P\langle x_{P1}|\lambda_1\rangle\cdots\langle x_{PN}|\lambda_N\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!\prod_\lambda n_\lambda!}}\sum_P(\pm)^P u_{\lambda_1}(x_{P1})\cdots u_{\lambda_N}(x_{PN}),\end{aligned} \tag{3.6.48}$$

其中，

$$u_\lambda(x) := \langle x|\lambda\rangle, \tag{3.6.49}$$

是单粒子的普通波函数（即坐标空间中的波函数）。由于$\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})$是单粒子Hilbert空间$\mathcal{H}$的正交归一基底，因此，函数系，

$$\Big\{u_\lambda(x):\ |\lambda\rangle\in\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H})\Big\}, \tag{3.6.50}$$

是单粒子普通波函数空间的正交归一完备集，

$$\int \mathrm{d}x\, u_\lambda^*(x)u_{\lambda'}(x) = \delta_{\lambda,\lambda'}, \tag{3.6.51a}$$

$$\sum_\lambda u_\lambda^*(x)u_\lambda(x') = \delta(x-x'). \tag{3.6.51b}$$

在了解了函数系(3.6.50)的性质之后，将式(3.6.48)与式(3.1.37)比较，不难看出

$$\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N)$$

正是全同N粒子系的普通波函数。这样，式(3.6.39)中的一一对应就是全同多粒子系普通波函数与抽象态矢量之间的一一对应。又，因为抽象态矢集合$P_\lambda(\mathcal{B}^N)$和$P_\lambda(\mathcal{F}^N)$分别为空间$\mathcal{B}^N$和空间$\mathcal{F}^N$的正交归一基底，所以多元函数系，

$$\Big\{\phi_{\lambda_1\cdots\lambda_N}(x_1,\cdots,x_N):\ |\lambda_i\rangle\in\mathcal{P}_\lambda(\mathcal{H}),\ i=1,\cdots,N\Big\},$$

就是全同N粒子系普通波函数空间$\mathcal{B}_x^N$或$\mathcal{F}_x^N$的正交归一基底。为了方便，我们将此基底记为$P_\lambda(\mathcal{B}_x^N)$（玻色情形）或$P_\lambda(\mathcal{F}_x^N)$（费密情形）。于是乎，我们有

$$P_\lambda(\mathcal{B}_x^N) \rightleftharpoons P_\lambda(\mathcal{B}^N), \tag{3.6.52a}$$

$$P_\lambda(\mathcal{F}_x^N) \rightleftharpoons P_\lambda(\mathcal{F}^N). \tag{3.6.52b}$$

在此，我们还顺便完成了第3.1节之遗留问题——式(3.1.37)所定义函数系的正交归一完备性——的证明。

这样，我们就有Hilbert空间的同构关系：

$$\mathcal{B}_x^N \simeq \mathcal{B}^N, \tag{3.6.53a}$$

$$\mathcal{F}_x^N \simeq \mathcal{F}^N, \tag{3.6.53b}$$

$$\mathcal{H}_x^N \simeq \mathcal{H}^N. \tag{3.6.53c}$$

其中，第三式是以前的结果，见第3.3节末。前两式还可合写为

$$\widetilde{\mathcal{H}}_x^N \simeq \widetilde{\mathcal{H}}^N. \tag{3.6.54}$$

空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中的矢量都是坐标空间的普通波函数；而空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 中的矢量都是抽象的态矢。按照对应(3.6.39)，普通波函数应该是抽象态矢在坐标空间的投影。设 $|\Psi\rangle$ 为一抽象态矢，$|\Psi\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}^N$，那么，它的投影是

$$\Psi(x_1, \cdots, x_N) = \langle x_1 \cdots x_N | \Psi\rangle \in \widetilde{H}_x^N.$$

波函数 $\Psi(x_1, \cdots, x_N)$ 可以用基底 $P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}_x^N)$ 来展开，这种展开等价于态矢 $|\Psi\rangle$ 用基底 $P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N)$ 来展开。如果

$$|\Psi\rangle = \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} c_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} |\lambda_1 \cdots \lambda_N\rangle, \tag{3.6.55}$$

其中，$c_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} \in \mathcal{C}$ 是展开系数，

$$|\lambda_1 \cdots \lambda_N\rangle \in P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}^N),$$

那么，

$$\Psi(x_1, \cdots, x_N) = \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} c_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} \phi_{\lambda_1 \cdots \lambda_N}(x_1, \cdots, x_N), \tag{3.6.56}$$

其中，

$$\phi_{\lambda_1 \cdots \lambda_N}(x_1, \cdots, x_N) \in P_\lambda(\widetilde{\mathcal{H}}_x^N).$$

反之，也成立，因为对应(3.6.39)是一一的。

在此，我们来考察一有意义的特例。取 $|\Psi\rangle = |x_1' \cdots x_N'\rangle$，那么，

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, \cdots, x_N) &= \langle x_1 \cdots x_N | x_1' \cdots x_N'\rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \delta(x_1 - x_{P1}') \cdots \delta(x_N - x_{PN}'),\end{aligned} \tag{3.6.57}$$

其中，我们使用了式(3.6.5)。可见，态矢 $|x_1' \cdots x_N'\rangle$ 描写的正是 N 个全同的局域粒子：它们分布在 N 个坐标点 $x_1', \cdots, x_N'$ 上，但不可识别，不可编号。显然，态矢 $|x_1' \cdots x_N'\rangle$，其中 $1 < N \in \mathcal{Z}$，是我们熟知的单粒子局域态 $|x'\rangle$ 的多粒子推广，这种推广保持粒子的局域性。正基于此，我们称基底 $\mathcal{P}_x(\mathcal{H}_F)$ 所代表的表相为局域表相，见式(3.6.3)。

矢量的投影就是所谓的线性表示。由于投影(3.6.39)是同构，因此，普通波函数就是抽象态矢的同构表示。依照这样的观点，$\mathcal{B}_x^N$ 和 $\mathcal{F}_x^N$ 就分别是 $\mathcal{B}^N$ 和 $\mathcal{F}^N$ 的同构表示空间。这种同构表示为我们在下节讨论力学量的二次量子化表示提供了坚实的理论基础。

§3.7 多体算子

§3.7.1 一般表示

在本节，我们将考虑多体算子的二次量子化表示，具体地说，也就是 n-体算子（$1 \le n \in \mathcal{Z}$）在Fock空间 $\mathcal{H}_F$ 上的表示。

在前面的第3.2节，我们已经知道了多体算子在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ (即 $\mathcal{B}_x^N$ 和 $\mathcal{F}_x^N$)中的表示。从这些表示，容易得知，多体算子只能将空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中的态变换为空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 自身的态，而不能将空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中的态变换为其它空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中的态，其中 $N' \neq N$ 。考虑到空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 与 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的同构关系，见式(3.6.54)，或式(3.6.53a)和(3.6.53b)，这就是说，多体算子只能将一个 N 粒子态变换为一个 N 粒子态，不可能将一个 N 粒子态变换为一个大于或小于 N 粒子的态。因此，多体算子是保持粒子数守恒的，它既不会引起粒子的产生，也不会引起粒子的湮灭。由此可见，欲得多体算子的二次量子化表示，我们只需考虑它在在Fock空间 $\mathcal{H}_F$ 的每一子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ ($1 \leq N \in \mathcal{Z}$) 上的表示即可。

下面，让我们来考虑多体算子在子空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的表示。如所周知，当取定空间的基底之后，线性空间上的线性算子与矩阵是等价的。因此，欲得多体算子在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的表示，只须知道它在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 任一基底上的矩阵即可。这是从数学的意义上来说的。从物理的角度来看，我们的具体任务就是，事先选定一个合适基底，并赋定多体算子在该基底之上的所有矩阵元。这个合适基底其实已经有了，它就是 $\mathcal{P}_x(\widetilde{\mathcal{H}}_N)$ ，只不过有点不那么一目了然而已。现在来说明此点。设 $|\Psi\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}_N$ 和 $|\Psi'\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}_N$ 为两任意 N 粒子态，O 是任一多体算子。那么，应用式(3.6.18)，我们有

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|O|\Psi'\rangle &= \langle\Psi|I_N O I_N|\Psi'\rangle \\
&= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \,\langle\Psi|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N|O|x'_1\cdots x'_N\rangle\langle x'_1\cdots x'_N|\Psi'\rangle \\
&= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \,\Psi^*(X) O_{X,X'} \Psi'(X'),
\end{aligned} \tag{3.7.1}$$

其中，

$$\Psi(X) = \langle x_1\cdots x_N|\Psi\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}_x^N, \tag{3.7.2}$$

$$\Psi'(X') = \langle x'_1\cdots x'_N|\Psi'\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}_{x'}^N, \tag{3.7.3}$$

$$O_{X,X'} = \langle x_1\cdots x_N|O|x'_1\cdots x'_N\rangle. \tag{3.7.4}$$

注意到空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 与 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 的同构性，上式(3.7.1)说明，$O_{X,X'}$ 正是多体算子 O 在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 上的矩阵元。关于多体算子在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 中的矩阵元，我们已于第3.2节赋定其形式。与式(3.7.4)比较可知，第3.2节中对 O 赋定的矩阵元正是 O 在基底 $\mathcal{P}_x(\widetilde{\mathcal{H}}^N)$ 上的矩阵元。既已知道了多体算子 O 在基底 $\mathcal{P}_x(\widetilde{\mathcal{H}}^N)$ 上的矩阵元，它在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的表示就容易了，如下，

$$\begin{aligned}
O &= I_N O I_N \\
&= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \,|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1\cdots x_N|O|x'_1\cdots x'_N\rangle\langle x'_1\cdots x'_N| \\
&= \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X' \,O_{X,X'}\,|x_1\cdots x_N\rangle\langle x'_1\cdots x'_N|.
\end{aligned} \tag{3.7.5}$$

该式是一般表示，下面分别讨论之。

§3.7.2 单体算子

首先，我们讨论单体算子的二次量子化表示。设 F 为单体算子，其定义见式(3.2.18)。于是，F 在

空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的表示为

$$F=\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,F_{X,X'}|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|, \tag{3.7.6}$$

其中，

$$F_{X,X'}=\sum_{i=1}^{N}f_{x_i,x_i'}\prod_{j}^{j\neq i}\delta(x_j-x_j'). \tag{3.7.7}$$

上式即是将式(3.2.20)代入式(3.2.18) 的结果。将此式代入式(3.7.6)，得

$$F=\sum_{i=1}^{N}\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,f_{x_i,x_i'}\prod_{j}^{j\neq i}\delta(x_j-x_j')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|. \tag{3.7.8}$$

由于总是存在一个置换 $P\in S_N$，使得

$$f_{x_i,x_i'}\prod_{j}^{j\neq i}\delta(x_j-x_j')=f_{x_{P1},x_{P1}'}\prod_{Pj}^{Pj\neq P1}\delta(x_{Pj}-x_{Pj}'), \tag{3.7.9}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,f_{x_i,x_i'}\prod_{j}^{j\neq i}\delta(x_j-x_j')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|\\ =&\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,f_{x_{P1},x_{P1}'}\prod_{Pj}^{Pj\neq P1}\delta(x_{Pj}-x_{Pj}')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|.\end{aligned} \tag{3.7.10}$$

又，因为

$$|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|=|x_{P1}\cdots x_{PN}\rangle\langle x_{P1}'\cdots x_{PN}'|, \tag{3.7.11}$$

$$\mathrm{d}X=\mathrm{d}x_1\cdots \mathrm{d}x_N=\mathrm{d}x_{P1}\cdots \mathrm{d}x_{PN}=\mathrm{d}(PX), \tag{3.7.12}$$

$$\mathrm{d}X'=\mathrm{d}x_1'\cdots \mathrm{d}x_N'=\mathrm{d}x_{P1}'\cdots \mathrm{d}x_{PN}'=\mathrm{d}(PX'), \tag{3.7.13}$$

所以

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,f_{x_i,x_i'}\prod_{j}^{j\neq i}\delta(x_j-x_j')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|\\ =&\int \mathrm{d}(PX)\int \mathrm{d}(PX')\,f_{x_{P1},x_{P1}'}\prod_{Pj}^{Pj\neq P1}\delta(x_{Pj}-x_{Pj}')|x_{P1}\cdots x_{PN}\rangle\langle x_{P1}'\cdots x_{PN}'|\\ =&\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\,f_{x_1,x_1'}\prod_{j}^{j\neq 1}\delta(x_j-x_j')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|\\ =&\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\,f_{x_1,x_1'}\int \mathrm{d}x_2\cdots \mathrm{d}x_N\,|x_1x_2\cdots x_N\rangle\langle x_1'x_2\cdots x_N|.\end{aligned} \tag{3.7.14}$$

将此结果代入式(3.7.8)，得

$$F=N\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\,f_{x_1,x_1'}\int \mathrm{d}x_2\cdots \mathrm{d}x_N\;\cdots x_N\rangle\langle x_1'x_2\cdots x_N|. \tag{3.7.15}$$

现在，将式(3.6.1)及其厄密共轭代入上式，得

$$
\begin{aligned}
F = & \frac{N}{N!}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\, f_{x_1,x_1'} \int \mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_N \\
& \times \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_2)\psi(x_1') \\
= & \int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\, f_{x_1,x_1'} \int \mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_N\, \psi^\dagger(x_1) \\
& \times \left[\frac{1}{(N-1)!}\psi^\dagger(x_2)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_2)\right]\psi(x_1').
\end{aligned} \tag{3.7.16}
$$

再次使用式(3.6.1)及其厄密共轭，得

$$
\frac{1}{(N-1)!}\psi^\dagger(x_2)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_2) = |x_2\cdots x_N\rangle\langle x_2\cdots x_N|. \tag{3.7.17}
$$

将此式代入上式，得

$$
\begin{aligned}
F &= \int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\, f_{x_1,x_1'} \int \mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_N\, \psi^\dagger(x_1)|x_2\cdots x_N\rangle\langle x_2\cdots x_N|\psi(x_1') \\
&= \int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\, f_{x_1,x_1'}\psi^\dagger(x_1)\left[\int \mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_2\cdots x_N\rangle\langle x_2\cdots x_N|\right]\psi(x_1').
\end{aligned} \tag{3.7.18}
$$

注意到式(3.6.18)，我们有

$$
\int \mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_2\cdots x_N\rangle\langle x_2\cdots x_N| = I_{N-1}, \tag{3.7.19}
$$

其中，I_{N-1} 是空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^{N-1}$ 上的单位算子。于是，我们得

$$
F = \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, f_{x,x'}\,\psi^\dagger(x)\,I_{N-1}\,\psi(x'). \tag{3.7.20}
$$

上式中的恒同算子 I_{N-1} 其实可以去掉，是故，我们最终有

$$
F = \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\,\psi^\dagger(x) f_{x,x'}\,\psi(x'). \tag{3.7.21}
$$

此式即是单体算子的二次量子化表示。可以去掉恒同算子 I_{N-1} 的理由如下：

如前所述，单体算子 F 为空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的线性变换，它将空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 中的一个矢量变换为空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 自身的一个矢量。在空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 中任取一矢量，设为 $|\mu\rangle$，那么，

$$
\hat{N}|\mu\rangle = N|\mu\rangle. \tag{3.7.22}
$$

于是，

$$
\hat{N}\psi(x)|\mu\rangle = \psi(x)(\hat{N}-1)|\mu\rangle = (N-1)\psi(x)|\mu\rangle. \tag{3.7.23}
$$

这就是说，如果 $|\mu\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}^N$，那么，$\psi(x)|\mu\rangle \in \widetilde{\mathcal{H}}^{N-1}$，再，$I_{N-1}$ 是空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^{N-1}$ 上的恒同算子，因此，

$$
I_{N-1}\psi(x)|\mu\rangle = \psi(x)|\mu\rangle. \tag{3.7.24}
$$

由此易知，

$$
\int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, f_{x,x'}\,\psi^\dagger(x)\,I_{N-1}\,\psi(x')|\mu\rangle \equiv \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\,\psi^\dagger(x)\,f_{x,x'}\,\psi(x')|\mu\rangle. \tag{3.7.25}
$$

注意到矢量 $|\mu\rangle$ 的任意性，上式说明式(3.7.20)的右边与式(3.7.21)的右边是恒等的。由此可见，恒同算子 I_{N-1} 确实可以从单体算子 F 的二次量子化表示中去掉。

现在，将上述结果应用到系统的总动能 T（参见式(3.2.24)和(3.2.25)），我们有

$$\begin{aligned} T &= \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, \psi^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\delta(x-x')\nabla_{\mathbf{r}'}^2\right)\psi(x') \\ &= \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(x). \end{aligned} \tag{3.7.26}$$

其次，将上述结果应用到外场对系统的作用能 Φ（参见式(3.2.26)和(3.2.27)），得

$$\begin{aligned} \Phi &= \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, \psi^\dagger(x)U(\mathbf{r},t)\delta(x-x')\psi(x') \\ &= \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x)U(\mathbf{r},t)\psi(x). \end{aligned} \tag{3.7.27}$$

再次，将上述结果应用到独立子系的哈密顿量 H（参见式(3.2.28)和(3.2.29)），易得

$$H = \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x)h(x)\psi(x). \tag{3.7.28}$$

上式得一个简单情形是

$$h(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \tag{3.7.29}$$

其中，$U(\mathbf{r})$ 是单粒子在外场中的势能，不随时间变化。此时，

$$\begin{aligned} H &= \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi(x) \\ &= \sum_\nu \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^\dagger(\mathbf{r},\nu)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r},\nu). \end{aligned} \tag{3.7.30}$$

最后，将上述结果应用到系统的粒子数密度 $\rho(\mathbf{r})$ （参见式(3.2.30)和(3.2.31)，我们有

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \int \mathrm{d}x'\, \psi^\dagger(x')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi(x') \\ &= \sum_\nu \psi^\dagger(\mathbf{r},\nu)\psi(\mathbf{r},\nu). \end{aligned} \tag{3.7.31}$$

§3.7.3 双体及多体算子

下面，我们来讨论双体算子的二次量子化表示。设 G 为双体算子，其定义见式(3.2.32)。按照式(3.7.5)，G 在 $\widetilde{\mathcal{H}}^N$ 上的表示为

$$G = \int \mathrm{d}X \int \mathrm{d}X'\, |x_1\cdots x_N\rangle\, G_{X,X'}\, \langle x_1'\cdots x_N'|, \tag{3.7.32}$$

其中，$G_{X,X'}$ 为双体算子 G 在表相空间 $\widetilde{\mathcal{H}}_x^N$ 上的矩阵元，它可以从式(3.2.32) 和(3.2.34)得到，

$$G_{X,X'} = \sum_{1\le i<j\le N} g_{x_i,x_j;x_i',x_j'} \prod_k^{k\neq i,j} \delta(x_k - x_k'). \tag{3.7.33}$$

将此式代入式(3.7.32)，得

$$G=\sum_{1\le i<j\le N}\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\, g_{x_i,x_j;x_i',x_j'}\prod_{k}^{k\neq i,j}\delta(x_k-x_k')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|. \tag{3.7.34}$$

同前一样，总可以找到一个置换 $P\in S_N$ ，使得

$$g_{x_i,x_j;x_i',x_j'}\prod_{k}^{k\neq i,j}\delta(x_k-x_k')=g_{x_{P1},x_{P2};x'_{P1},x'_{P2}}\prod_{k}^{k\neq P1,P2}\delta(x_k-x_k'), \tag{3.7.35}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}G=&\sum_{1\le i<j\le N}\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\, g_{x_{P1},x_{P2};x'_{P1},x'_{P2}}\\&\times\prod_{k}^{k\neq P1,P2}\delta(x_k-x_k')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|.\end{aligned} \tag{3.7.36}$$

注意到式(3.7.11)−(3.7.13)，我们进一步有

$$\begin{aligned}G=&\sum_{1\le i<j\le N}\int \mathrm{d}(PX)\int \mathrm{d}(PX')\, g_{x_{P1},x_{P2};x'_{P1},x'_{P2}}\\&\times\prod_{k}^{k\neq P1,P2}\delta(x_k-x_k')|x_{P1}\cdots x_{PN}\rangle\langle x'_{P1}\cdots x'_{PN}|\\=&\sum_{1\le i<j\le N}\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\, g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\\&\times\prod_{k}^{k\neq 1,2}\delta(x_k-x_k')|x_1\cdots x_N\rangle\langle x_1'\cdots x_N'|\\=&\frac{N(N-1)}{2}\int \mathrm{d}X\int \mathrm{d}X'\, g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\\&\times\prod_{k}^{k>2}\delta(x_k-x_k')|x_1x_2x_3\cdots x_N\rangle\langle x_1'x_2'x_3'\cdots x_N'|\\=&\frac{N(N-1)}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\\&\times\int \mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N\,|x_1x_2x_3\cdots x_N\rangle\langle x_1'x_2'x_3\cdots x_N|.\end{aligned} \tag{3.7.37}$$

利用式(3.6.1)，得

$$\begin{aligned}G=&\frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\\&\times\int \mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N\;\psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)\,\psi^\dagger(x_3)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_3)\,\psi(x_2')\psi(x_1')\\=&\frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\;\psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)\\&\times\int \mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N\;\left[\frac{1}{(N-2)!}\psi^\dagger(x_3)\cdots\psi^\dagger(x_N)|0\rangle\langle 0|\psi(x_N)\cdots\psi(x_3)\right]\psi(x_2')\psi(x_1')\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\; \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2) \\
&\quad\times \left[\int \mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N\; |x_3\cdots x_N\rangle\langle x_3\cdots x_N|\right]\psi(x_2')\psi(x_1') \\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\; \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)\, I_{N-2}\,\psi(x_2')\psi(x_1'),
\end{aligned}
\tag{3.7.38}
$$

其中，I_{N-2} 是空间 $\widetilde{\mathcal{H}}^{N-2}$ 上的单位算子

$$
I_{N-2} = \int \mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N\, |x_3\cdots x_N\rangle\langle x_3\cdots x_N|. \tag{3.7.39}
$$

式(3.7.38)中的恒同算子 I_{N-2} 可以去掉，理由完全同于从单体算子 F 中去掉恒同算子 I_{N-1}，因此，双体算子 G 的二次量子化表示可以写为如下形式，

$$
G = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)\, g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\,\psi(x_2')\psi(x_1'). \tag{3.7.40}
$$

将上述结果用于式(3.2.37)中的双体算子 V，可得

$$
\begin{aligned}
V &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\; \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\delta(x_1-x_1')\delta(x_2-x_2')\psi(x_2')\psi(x_1') \\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\; \psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi(x_2)\psi(x_1).
\end{aligned}
\tag{3.7.41}
$$

类似与单体于双体算子，不难得到n-体算子（$n>2$）的二次量子化形式，

$$
W = \frac{1}{n!}\int \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_n\mathrm{d}x_1'\cdots\mathrm{d}x_n'\,\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(x_n)\, w_{x_1\cdots x_n;x_1'\cdots x_n'}\,\psi(x_n')\cdots\psi(x_1'). \tag{3.7.42}
$$

上式也适用于 $n=1$ 和 $n=2$ 的情形，因此，它其实是多体算子的通式。容易知道，

$$
[W,N]=0, \tag{3.7.43}
$$

也就是说，所有多体算子（$0<n\in\mathcal{Z}$）都与总粒子数算子对易。这是可以理解的，因为所有多体算子都保持粒子数守恒。

至此，我们可将式(3.2.42)中的哈密顿量 H 表为

$$
\begin{aligned}
H = &\int \mathrm{d}x\,\psi^\dagger(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(x) + \int \mathrm{d}x\,\psi^\dagger(x)U(\mathbf{r},t)\psi(x) \\
&+ \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\,\psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi(x_2)\psi(x_1).
\end{aligned}
\tag{3.7.44}
$$

如果系统不受外场作用，那么 $U(\mathbf{r},t)=0$，于是，

$$
\begin{aligned}
H = &\int \mathrm{d}x\,\psi^\dagger(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(x) \\
&+ \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\,\psi^\dagger(x_1)\psi^\dagger(x_2)v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi(x_2)\psi(x_1).
\end{aligned}
\tag{3.7.45}
$$

它是与式(3.2.43)相对应的。如果系统为独立子系，则外场为常微扰，并且 $v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=0$，见式(3.2.44)。因此，

$$
H = \int \mathrm{d}x\,\psi^\dagger(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(x) + \int \mathrm{d}x\,\psi^\dagger(x)U(\mathbf{r})\psi(x). \tag{3.7.46}
$$

最后，不管是那种情形，系统的总粒子数算子都与哈密顿量对易，

$$[N,H]=0, \tag{3.7.47}$$

即系统的总粒子数是守恒的，不随时间变化。

§3.8 海森堡绘景

§3.8.1 等时对易与反对易关系

前面的讨论都是在薛定谔绘景中进行的。此时，系统的动力学方程是薛定谔方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle=H|\Psi(t)\rangle, \tag{3.8.1}$$

其中，$|\Psi(t)\rangle$ 为系统在时刻 t 的态矢量。同第2.3节一样，我们可以引进时间演化算子 $U(t)$，

$$|\Psi(t)\rangle=U(t)|\Psi(0)\rangle. \tag{3.8.2}$$

演化算子 $U(t)$ 是幺正的，利用它作表示变换，我们就得到海森堡绘景。此时，系统的力学量 $O(t)$ 为

$$O(t)=U^{\dagger}(t)OU(t), \tag{3.8.3}$$

其中，O 为薛定谔绘景中的算子。代替薛定谔方程，此时系统的动力学方程是海森堡方程，

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}O(t)=[O(t),H(t)], \tag{3.8.4}$$

其中，

$$H(t)=U^{\dagger}(t)HU(t). \tag{3.8.5}$$

值得注意的是，当薛定谔绘景中的哈密顿量 H 显含时间 t 时，例如，式(3.7.44)，海森堡绘景中的哈密顿量 $H(t)$ 的时间将有两个来源：一者是薛定谔绘景中的哈密顿量 H；另一者是时间演化算子 $U(t)$。这是与普通力学量 $O(t)$ 不同的，后者的时间因子全部来源于时间演化算子 $U(t)$。

现在，我们来讨论算子之间的对易与反对易关系，这里简单而重要的就是所谓的等时关系。设 O_1 和 O_2 是两个薛定谔绘景中力学量，那么，在海森堡绘景中，等时的对易与反对易关系为

$$\begin{aligned}[][O_1(t),O_2(t)]_{\mp}&=O_1(t)O_2(t)\mp O_2(t)O_1(t)\\&=U^{\dagger}(t)O_1U(t)U^{\dagger}(t)O_2U(t)\mp U^{\dagger}(t)O_2U(t)U^{\dagger}(t)O_1U(t)\\&=U^{\dagger}(t)O_1O_2U(t)\mp U^{\dagger}(t)O_2O_1U(t)\\&=U^{\dagger}(t)[O_1,O_2]_{\mp}U(t).\end{aligned} \tag{3.8.6}$$

于兹可见，所谓的等时关系就是薛定谔绘景中的对易与反对易关系在海森堡绘景中的表示。特别是，当 $[O_1,O_2]_{\mp}$ 是单位算子的常数倍时，我们有

$$[O_1(t),O_2(t)]_{\mp}=[O_1,O_2]_{\mp}. \tag{3.8.7}$$

这就是说，此时等时关系与薛定谔绘景中的对易与反对易关系相等。考虑场算子 $\psi(x)$ ，其基本关系是

$$[\psi(x), \psi^\dagger(x')]_\mp = \delta(x-x'), \quad [\psi(x), \psi(x')]_\mp = 0, \quad [\psi^\dagger(x), \psi^\dagger(x')]_\mp = 0. \tag{3.8.8}$$

显然，它们都满足式(3.8.7)所要求的条件，因此，

$$[\psi(x,t), \psi^\dagger(x',t)]_\mp = \delta(x-x'), \quad [\psi(x,t), \psi(x',t)]_\mp = 0, \quad [\psi^\dagger(x,t), \psi^\dagger(x',t)]_\mp = 0, \tag{3.8.9}$$

其中，

$$\psi(x,t) = U^\dagger(t)\psi(x)U(t), \quad \psi^\dagger(x,t) = U^\dagger(t)\psi^\dagger(x)U(t). \tag{3.8.10}$$

式(3.8.9)是场算子的等时对易与反对易关系，它们是基本而重要的。

注意到

$$U^\dagger(t)ABU(t) = U^\dagger(t)AU(t)U^\dagger(t)BU(t) = A(t)B(t), \tag{3.8.11}$$

我们得n-体算子 $W(t)$ 的表示如下，

$$\begin{aligned} W(t) = \frac{1}{n!}\int & \mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_n\mathrm{d}x_1'\cdots\mathrm{d}x_n'\, \psi^\dagger(x_1,t)\cdots\psi^\dagger(x_n,t) \\ & \times w_{x_1\cdots x_n;x_1'\cdots x_n'}\, \psi(x_n',t)\cdots\psi(x_1',t). \end{aligned} \tag{3.8.12}$$

特别地，当 $n=1$ 和 $n=2$ 时，$W(t)$ 就分别是单体算子 $F(t)$ 与双体算子 $G(t)$ ，

$$\begin{aligned} F(t) &= \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, \psi^\dagger(x,t) f_{x,x'}\, \psi(x',t), \\ G(t) &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1'\mathrm{d}x_2'\, \psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)\, g_{x_1,x_2;x_1',x_2'}\, \psi(x_2',t)\psi(x_1',t). \end{aligned} \tag{3.8.13}$$

于是，我们得到式(3.7.44)中系统哈密顿量 H 在海森堡绘景中的表示 $H(t)$ 如下，

$$\begin{aligned} H(t) = & \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(x,t) + \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x,t)U(\mathbf{r},t)\psi(x,t) \\ & + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\, \psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi(x_2,t)\psi(x_1,t). \end{aligned} \tag{3.8.14}$$

§3.8.2 场算子的运动方程

现在，我们来考察场算子 $\psi(x,t)$ 的运动方程，

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,t) = [\psi(x,t), H(t)]. \tag{3.8.15}$$

为了便于计算上式的对易子，我们将 $H(t)$ 右边的三项依次记为 $T(t)$ ，$\Phi(t)$ 和 $V(t)$ ，即 $H(t)=T(t)+\Phi(t)+V(t)$ 。于是，

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,t) = [\psi(x,t), T(t)] + [\psi(x,t), \Phi(t)] + [\psi(x,t), V(t)]. \tag{3.8.16}$$

首先，

$$\begin{aligned}
[\psi(x,t),T(t)] =& \int \mathrm{d}x'\,[\psi(x,t),\psi^\dagger(x',t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}'}\right)\psi(x',t)]\\
=& \int \mathrm{d}x'\,\Big\{[\psi(x,t),\psi^\dagger(x',t)]_\mp\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}'}\right)\psi(x',t)\\
&\pm\psi^\dagger(x',t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}'}\right)[\psi(x,t),\psi(x',t)]_\mp\Big\}\\
=& \int \mathrm{d}x'\,\delta(x,x')\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}'}\right)\psi(x',t)\\
=& -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,t).
\end{aligned}\tag{3.8.17}$$

其次，

$$\begin{aligned}
[\psi(x,t),\Phi(t)] =& \int \mathrm{d}x'\,U(\mathbf{r}',t)[\psi(x,t),\psi^\dagger(x',t)\psi(x',t)]\\
=& \int \mathrm{d}x'\,U(\mathbf{r}',t)\Big\{[\psi(x,t),\psi^\dagger(x',t)]_\mp\psi(x',t)\\
&\pm\psi^\dagger(x',t)[\psi(x,t),\psi(x',t)]_\mp\Big\}\\
=& \int \mathrm{d}x'\,U(\mathbf{r}',t)\delta(x,x')\psi(x',t)\\
=& U(\mathbf{r},t)\psi(x,t).
\end{aligned}\tag{3.8.18}$$

最后，

$$\begin{aligned}
[\psi(x,t),V(t)] =& \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\,v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)[\psi(x,t),\psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)\psi(x_2,t)\psi(x_1,t)]\\
=& \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\,v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\Big\{[\psi(x,t),\psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)]\psi(x_2,t)\psi(x_1,t)\\
&+\psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)[\psi(x,t),\psi(x_2,t)\psi(x_1,t)]\Big\}.
\end{aligned}\tag{3.8.19}$$

由于

$$\begin{aligned}
&[\psi(x,t),\psi^\dagger(x_1,t)\psi^\dagger(x_2,t)]\\
=&[\psi(x,t),\psi^\dagger(x_1,t)]_\mp\psi^\dagger(x_2,t)\pm\psi^\dagger(x_1,t)[\psi(x,t),\psi^\dagger(x_2,t)]_\mp\\
=&\delta(x-x_1)\psi^\dagger(x_2,t)\pm\delta(x-x_2)\psi^\dagger(x_1,t),
\end{aligned}\tag{3.8.20}$$

以及

$$\begin{aligned}
&[\psi(x,t),\psi(x_2,t)\psi(x_1,t)]\\
=&[\psi(x,t),\psi(x_2,t)]_\mp\psi(x_1,t)\mp\psi(x_2,t)[\psi(x,t),\psi(x_1,t)]_\mp\\
=&0,
\end{aligned}\tag{3.8.21}$$

因此，

$$
\begin{aligned}
[\psi(x,t),V(t)] &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\, v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\Big\{\delta(x-x_1)\psi^\dagger(x_2,t)\psi(x_2,t)\psi(x_1,t) \\
&\quad \pm \delta(x-x_2)\psi^\dagger(x_1,t)\psi(x_2,t)\psi(x_1,t)\Big\} \\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_2\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)\psi^\dagger(x_2,t)\psi(x_2,t)\psi(x,t) \\
&\quad \pm \frac{1}{2}\int \mathrm{d}x_1\, v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r})\psi^\dagger(x_1,t)\psi(x,t)\psi(x_1,t) \\
&= \int \mathrm{d}x'\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi^\dagger(x',t)\psi(x',t)\psi(x,t).
\end{aligned} \tag{3.8.22}
$$

现在，联合式(3.8.17)，(3.8.18)和(3.8.22)，我们得场算子 $\psi(x,t)$ 的运动方程，

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,t) = &-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,t)+U(\mathbf{r},t)\psi(x,t) \\
&+\int \mathrm{d}x'\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi^\dagger(x',t)\psi(x',t)\psi(x,t).
\end{aligned} \tag{3.8.23}
$$

利用粒子数密度算子 $\rho(\mathbf{r})$，见式(3.7.31)，上方程还可写为以下形式，

$$
i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,t)+U(\mathbf{r},t)\psi(x,t)+\int \mathrm{d}\mathbf{r}'\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}',t)\psi(x,t). \tag{3.8.24}
$$

上式右边第一项代表自由运动；第二项代表外场的影响；第三项则代表内部相互作用对场的散射。同外场的作用相比，内部相互作用在形式上相当于一个如下的等效场 $U_{eff}(\mathbf{r},t)$ 的作用，

$$
U_{eff}(\mathbf{r},t) = \int \mathrm{d}x'\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi^\dagger(x',t)\psi(x',t) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}'\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}',t). \tag{3.8.25}
$$

因为多体算子都可用场算子表出，所以多体算子的运动方程最后都归结为场算子的运动方程。职是之故，场算子的运动方程是为全同多粒子系统的基本运动方程。

作为这个基本运动方程的一个应用, 读者不难得到连续性方程,

$$
\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t)+\nabla\cdot\mathbf{j}(\mathbf{r},t)=0, \tag{3.8.26}
$$

其中，$\rho(\mathbf{r},t)$ 和 $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$ 分别是粒子数密度和粒子流密度,

$$
\rho(\mathbf{r},t) = \sum_\nu \psi^\dagger(\mathbf{r},\nu,t)\psi(\mathbf{r},\nu,t), \tag{3.8.27}
$$

$$
\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{i\hbar}{2m}\sum_\nu \left[\psi^\dagger(\mathbf{r},\nu,t)\nabla\psi(\mathbf{r},\nu,t)-\left(\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r},\nu,t)\right)\psi(\mathbf{r},\nu,t)\right]. \tag{3.8.28}
$$

物理上, 连续性方程是系统粒子数守恒的表现。

最后，在独立子系的情况下，本节的结果可以总结为

$$
[\psi(x,t),\psi^\dagger(x',t)]_\mp = \delta(x-x'),\quad [\psi(x,t),\psi(x',t)]_\mp = 0,\quad [\psi^\dagger(x,t),\psi^\dagger(x',t)]_\mp = 0, \tag{3.8.29}
$$

$$
H(t) = \int \mathrm{d}x\, \psi^\dagger(x,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\mathbf{r},t)\right)\psi(x,t), \tag{3.8.30}
$$

$$
i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,t)+U(\mathbf{r},t)\psi(x,t). \tag{3.8.31}
$$

在很多问题中, 一个适当独立子系模型都是问题的良好出发点。

§3.9 场量子化

在本节，我们打算从另外一个角度来讨论二次量子化理论。

§3.9.1 薛定谔波场

考虑薛定谔方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t)+U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t),\tag{3.9.1}$$

其中，波函数 $\psi(\mathbf{r},t)$ 是一个复值标量场。因为 $\psi(\mathbf{r},t)$ 在每一个时空点上都是取复数为值的，所以，从数学的角度看，我们可以将它视为经典场，因而上述薛定谔方程可以视为经典的场方程。在这样的观点之下，我们自然需要一个拉格朗日密度（Lagrange density），以便从它产生薛定谔方程。我们将发现，如下形式的拉格朗日密度就可以满足此要求，

$$\mathcal{L}=\mathcal{L}\left(\psi,\psi_x',\psi_y',\psi_z',\psi_t'\right)=i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi-U(\mathbf{r})\psi^*\psi.\tag{3.9.2}$$

由于一个复值场等价于两个实值场，因此，我们可以将 ψ 和 ψ^* 视作两个独立场。于是，我们得欧拉-拉格朗日方程组（Euler-Lagrange equations）如下，

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_x'}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_y'}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_z'}-\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_t'}=0,\tag{3.9.3a}$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi^*}-\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_x^{*\prime}}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_y^{*\prime}}-\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\mathcal{L}}{\psi_z^{*\prime}}-\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_t^{*\prime}}=0.\tag{3.9.3b}$$

从前者可得 ψ^* 的运动方程，

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^*(\mathbf{r},t)+U(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r},t);\tag{3.9.4}$$

从后者可得 ψ 的运动方程，不难发现，它就是上述的薛定谔方程(3.9.1)。容易看出，方程(3.9.4) 与薛定谔方程(3.9.1)成复共轭，因而，二者本质上是一个方程。这样，我们就证明了，上述拉格朗日密度确实可以产生薛定谔方程。

场 ψ 的正则共轭场（canonically conjugate field）π 为

$$\pi=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_t'}=i\hbar\psi^*(\mathbf{r},t).\tag{3.9.5}$$

场 ψ^* 的正则共轭场为零。因此，物理上只存在两个独立的场 $\psi(\mathbf{r},t)$ 和 $\pi(\mathbf{r},t)$，它们相互正则共轭，满足经典泊松括号，

$$\{\psi(\mathbf{r},t),\pi(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}}=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),\tag{3.9.6a}$$

$$\{\psi(\mathbf{r},t),\psi(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}}=0,\tag{3.9.6b}$$

$$\{\pi(\mathbf{r},t),\pi(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}}=0.\tag{3.9.6c}$$

利用这一对正则共轭场，系统的哈密顿密度 $\mathcal{H}$ 可表为

$$\mathcal{H}=\pi\frac{\partial\psi}{\partial t}-\mathcal{L}=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi+U(\mathbf{r})\psi^*\psi.\tag{3.9.7}$$

由此得系统的哈密顿量 H，

$$H = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \mathcal{H}(\mathbf{r},t) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^*(\mathbf{r},t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right) \psi(\mathbf{r},t). \tag{3.9.8}$$

现在，作场的正则量子化，也就是，将经典场 $\psi(\mathbf{r},t)$ 和 $\pi(\mathbf{r},t)$ 替换为算子场 $\hat{\psi}(\mathbf{r},t)$ 和 $\hat{\pi}(\mathbf{r},t)$，并且将经典泊松括号替换为量子等时对易或反对易关系（（equal-time commutation or anticommutation relations）），

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \pi(\mathbf{r}',t)]_{\mp} = i\hbar\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.9.9a}$$

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \hat{\psi}(\mathbf{r}',t)]_{\mp} = 0, \tag{3.9.9b}$$

$$[\hat{\pi}(\mathbf{r},t), \hat{\pi}(\mathbf{r}',t)]_{\mp} = 0. \tag{3.9.9c}$$

代入式(3.9.5)，并注意到在正则量子化的时候，经典场 $\psi(\mathbf{r},t)$ 的复共轭场 $\psi^*(\mathbf{r},t)$ 应替换为算子场 $\hat{\psi}(\mathbf{r},t)$ 的厄密共轭场 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t)$，上式化为

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t)]_{\mp} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.9.10a}$$

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \hat{\psi}(\mathbf{r}',t)]_{\mp} = 0, \tag{3.9.10b}$$

$$[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t)]_{\mp} = 0. \tag{3.9.10c}$$

在正则量子化下，系统的哈密顿量(3.9.8)成为

$$\hat{H} = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right) \hat{\psi}(\mathbf{r},t). \tag{3.9.11}$$

由此易得场算子 $\hat{\psi}(\mathbf{r},t)$ 的运动方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(\mathbf{r},t) = [\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \hat{H}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\hat{\psi}(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r},t). \tag{3.9.12}$$

现在，定义算子 $h(\mathbf{r})$ 如下，

$$h(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \tag{3.9.13}$$

它就是单粒子哈密顿量，见式(3.9.1)。对比此式与式(3.1.26)，并注意到上节的结果(3.8.29)−(3.8.31)，则不难看出，以上三式，(3.9.10)，(3.9.11) 和(3.9.12)，与自旋 $s=0$ 的独立粒子系统的二次量子化的结果完全一致。但是，这里的方法与二次量子化不同，这里是对薛定谔波场 $\psi(\mathbf{r},t)$ 进行正则量子化。上述结果说明，场量子化的结果与二次量子化的结果完全一致。这种一致性正是二次量子化得名之由：在建立薛定谔方程(3.9.1) 时，进行了一次量子化；在得到式(3.9.10)，(3.9.11)和(3.9.12)时，又进行了一次量子化。可见，场量子化实际上是连续两次量子化的结果。

以上是独立子系的情形，此时，粒子之间没有相互作用，并且外场也不随时间变化。当粒子之间存在相互作用或外场随时间变化时，我们还需计入相互作用或随时间变化外场的影响。欲计入二者的影响，当然先要解决用场算子表示它们的问题。因为外场的作用属单体算子，粒子之间的互作用属于

双体算子，所以我们只要解决了单体与双体算子的表示问题，那么也就一并解决如何计入相互作用与随时间变化外场的影响的问题。办法同前是一样的，我们可以先定义多体局域态 $|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle$，

$$|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle := \frac{1}{\sqrt{N!}}\psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\cdots\psi^\dagger(\mathbf{r}_N)|0\rangle, \tag{3.9.14}$$

然后再利用同构关系：

$$\widetilde{\mathcal{H}}_N^{\mathbf{r}} \simeq \widetilde{\mathcal{H}}_N. \tag{3.9.15}$$

这样，所得结果自然与前一致。

总而言之，无论有无相互作用，也不管外场是否随时间变化，场量子化与二次量子化是完全一致的，二者的差别只是技术路线不同。当然，场量子化更抽象，但也更简洁。

§3.9.2 Pauli波场

上面讨论的是自旋 $s=0$ 的情形；下面，我们讨论自旋 $s=1/2$ 的情形。考虑Pauli方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t), \tag{3.9.16}$$

其中，$\psi(\mathbf{r},t)$ 是二分量旋量波函数（two-component spinor），

$$\psi(\mathbf{r},t) = \begin{bmatrix}\psi_{1/2}(\mathbf{r},t)\\ \psi_{-1/2}(\mathbf{r},t)\end{bmatrix}. \tag{3.9.17}$$

Pauli方程(3.9.16)可以用于描写非相对论性的自旋 $s=1/2$ 的微观粒子，例如，电子。不难验证如下形式的拉格朗日密度可以产生Pauli方程，

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}\left(\psi,\psi'_x,\psi'_y,\psi'_z,\psi'_t\right) = i\hbar\psi^\dagger\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^\dagger\cdot\nabla\psi - U(\mathbf{r})\psi^\dagger\psi, \tag{3.9.18}$$

其中，

$$\psi^\dagger(\mathbf{r},t) = \begin{bmatrix}\psi^*_{1/2}(\mathbf{r},t) & \psi^*_{-1/2}(\mathbf{r},t)\end{bmatrix}. \tag{3.9.19}$$

场 $\psi_\nu(\mathbf{r},t)$ 的正则共轭场（canonically conjugate field）$\pi_\nu(\mathbf{r},t)$ 为

$$\pi_\nu(\mathbf{r},t) = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi'_{\nu,t}(\mathbf{r},t)} = i\hbar\psi^*_\nu(\mathbf{r},t). \tag{3.9.20}$$

场 $\psi^*_\nu(\mathbf{r},t)$ 的正则共轭场为零。因此，$\psi(\mathbf{r},t)$ 与 $\pi(\mathbf{r},t)$ 相互两个独立、相互正则共轭，

$$\pi(\mathbf{r},t) = i\hbar\begin{bmatrix}\psi^*_{1/2}(\mathbf{r},t) & \psi^*_{-1/2}(\mathbf{r},t)\end{bmatrix}. \tag{3.9.21}$$

它们满足经典泊松括号，

$$\{\psi_\mu(\mathbf{r},t),\pi_\nu(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}} = \delta_{\mu,\nu}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.9.22a}$$

$$\{\psi_\mu(\mathbf{r},t),\psi_\nu(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}} = 0, \tag{3.9.22b}$$

$$\{\pi_\mu(\mathbf{r},t),\pi_\nu(\mathbf{r}',t)\}_{\mathrm{PB}} = 0. \tag{3.9.22c}$$

哈密顿密度 $\mathcal{H}$ 为

$$\mathcal{H} = \pi\frac{\partial\psi}{\partial t} - \mathcal{L} = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^\dagger\cdot\nabla\psi + U(\mathbf{r})\psi^\dagger\psi. \tag{3.9.23}$$

相应的哈密顿量 H 为，

$$H = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathcal{H}(\mathbf{r},t) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r},t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r},t). \tag{3.9.24}$$

当进行场的正则量子化时，同前一样，应将经典泊松括号替换为量子等时对易或反对易关系，

$$[\hat{\psi}_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = i\hbar\delta_{\mu,\nu}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.9.25a}$$

$$[\hat{\psi}_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = 0, \tag{3.9.25b}$$

$$[\hat{\pi}_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = 0. \tag{3.9.25c}$$

注意到式(3.9.20)，上式可化为

$$[\hat{\psi}_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\psi}^\dagger_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = \delta_{\mu,\nu}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.9.26a}$$

$$[\hat{\psi}_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = 0, \tag{3.9.26b}$$

$$[\hat{\psi}^\dagger_\mu(\mathbf{r},t), \hat{\psi}^\dagger_\nu(\mathbf{r}',t)]_\mp = 0. \tag{3.9.26c}$$

与此同时，系统的哈密顿量(4.2.1)成为

$$\hat{H} = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t)h(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \tag{3.9.27}$$

其中，$h(\mathbf{r})$ 是单粒子哈密顿量，

$$h(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \tag{3.9.28}$$

$\hat{\psi}(\mathbf{r},t)$ 为二分量旋量场算子，$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t)$ 则是其厄密共轭，

$$\hat{\psi}(\mathbf{r},t) = \begin{bmatrix} \hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) \\ \hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix}, \qquad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r},t) = \begin{bmatrix} \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t) & \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix}. \tag{3.9.29}$$

由此可得场算子 $\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r},t)$ 的运动方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r},t) = [\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r},t), \hat{H}] = h(\mathbf{r})\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r},t), \tag{3.9.30}$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(\mathbf{r},t) = h(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r},t). \tag{3.9.31}$$

至此，不难看出，对Pauli波场进行正则量子化的结果同自旋 $s = 1/2$ 的独立粒子系统的二次量子化的结果完全一致，见式(3.8.29)−(3.8.31)。当粒子之间存在相互作用或外场随时间变化时，只需再需计入相互作用或随时间变化外场的影响即可。办法与 $s = 0$ 的情形是类似的：先定义多体局域态 $|x_1\cdots X\rangle$，

$$|x_1\cdots X\rangle := \frac{1}{\sqrt{N!}}\psi^\dagger(x_1)\cdots\psi^\dagger(X)|0\rangle, \tag{3.9.32}$$

其中，$x = (\mathbf{r}, \nu)$，然后再利用同构关系：

$$\widetilde{\mathcal{H}}_N^x \simeq \widetilde{\mathcal{H}}_N. \tag{3.9.33}$$

在此，顺便指出，除粒子数密度 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 之外，

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}), \tag{3.9.34}$$

自旋 $s = 1/2$ 的多粒子系统还有一个重要的单体算子——自旋密度 $\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$，

$$\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\,\mathbf{s}\,\hat{\psi}(\mathbf{r}), \tag{3.9.35}$$

其中，

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\big(\mathbf{e}_x\,\sigma_x + \mathbf{e}_y\,\sigma_y + \mathbf{e}_z\,\sigma_z\big), \tag{3.9.36}$$

这里，$\mathbf{e}_x$，$\mathbf{e}_y$ 和 $\mathbf{e}_z$ 是笛卡尔直角坐标系 (x, y, z) 的三个单位矢量；σ_x，σ_y 和 σ_z 则是所谓的Pauli 矩阵，

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{3.9.37}$$

前者 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 与系统电性质有关；后者 $\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$ 则与系统磁性质有关。将式(3.9.2)代入，我们即得 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 和 $\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$ 的矩阵表示，

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t) & \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) \\ \hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix}, \tag{3.9.38}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) = {} & \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t) & \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) \\ \hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \mathbf{e}_x \\ & + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t) & \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) \\ \hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \mathbf{e}_y \\ & + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t) & \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) \\ \hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) \end{bmatrix} \mathbf{e}_z. \end{aligned} \tag{3.9.39}$$

详细地写出，便是

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) + \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t), \tag{3.9.40}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) = {} & \frac{\hbar}{2}\Big(\hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) + \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t)\Big)\,\mathbf{e}_x \\ & - i\frac{\hbar}{2}\Big(\hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t) - \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t)\Big)\,\mathbf{e}_y \\ & + \frac{\hbar}{2}\Big(\hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t) - \hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t)\Big)\,\mathbf{e}_z. \end{aligned} \tag{3.9.41}$$

在实际应用中，人们经常将自旋密度的两个横向分量 $\hat{s}_x(\mathbf{r})$ 和 $\hat{s}_y(\mathbf{r})$ 组织为 $\hat{s}^+(\mathbf{r})$ 和 $\hat{s}^-(\mathbf{r})$，

$$\hat{s}^+(\mathbf{r}) = \hat{s}_x(\mathbf{r}) + i\hat{s}_y(\mathbf{r}) = \hbar\,\hat{\psi}^\dagger_{1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r},t), \tag{3.9.42}$$

$$\hat{s}^-(\mathbf{r}) = \hat{s}_x(\mathbf{r}) - i\hat{s}_y(\mathbf{r}) = \hbar\,\hat{\psi}^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r},t)\,\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r},t). \tag{3.9.43}$$

在研究多电子系时, 这些都是常常要引用的公式。

$s \neq 0, 1$ 的情形是类似的，我们就略而不论了。总而言之，场量子化与二次量子化是一致的。

在进行二次量子化和场量子化时，我们只是考虑了全同性原理的影响——多体波函数或对称或反对称。至于这种对称性和反对称性与微观粒子自旋之间的关系则超出了全同性原理的范围，不是全同性原理所能解决的，而必须使用自旋统计定理：自旋为整数的全同粒子系的波函数一定是对称的；自旋为半整数的全同粒子系的波函数一定是反对称的。按照全同性原理，自旋 $s = 0$ 的薛定谔波场用对易子或反对易子进行量子化均可，因而其场量子可能是玻色子，也可能是费密子。但是，按照自旋统计定理，自旋 $s = 0$ 的薛定谔波场只能用对易子进行量子化，其场量子也一定是玻色子。同样，按照前者，自旋 $s = 1/2$ 的Pauli波场可以用对易子或反对易子进行量子化，因而其场量子可能是玻色子，也可能是费密子。但是，按照后者，自旋 $s = 1/2$ 的Pauli波场则只能用反对易子进行量子化，其场量子也一定是费密子。总之，全同性原理提供了两种可能的结果，物理上实现的则是二者之一，至于到底实现的是哪一种，必须依自旋统计定理进行抉择。

在本书，我们将直接使用自旋统计定理的结论，至于该定理的证明，我们就不叙述了，有兴趣的读者，可自行阅读相关文献。

§3.10 场算子的Fourier展开

众所周知，在物理上，凡是涉及场的问题，Fourier分析都是一个极为重要的工具，算子场自不例外。正如前面第3.5.2节所述，任取单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 的一个正交归一基底，例如，$\mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})$:

$$\langle\mu|\mu'\rangle = \delta_{\mu,\mu'}, \tag{3.10.1a}$$

$$\sum_\mu |\mu\rangle\langle\mu| = I, \tag{3.10.1b}$$

我们便得一正交归一完备函数系，

$$\int \mathrm{d}x\, \varphi_\mu^*(x)\varphi_{\mu'}(x) = \delta_{\mu,\mu'}, \tag{3.10.2a}$$

$$\sum_\mu \varphi_\mu^*(x)\varphi_\mu(x') = \delta(x - x'), \tag{3.10.2b}$$

其中，

$$\varphi_\mu(x) = \langle x|\mu\rangle. \tag{3.10.3}$$

既然该函数系是完备的，我们自然就可以用它将场算子 $\psi(x)$ 展开，

$$\psi(x) = \sum_\mu c_\mu \varphi_\mu(x). \tag{3.10.4}$$

此式即Fock空间算子场的Fourier展开，其中，$\varphi_\mu(x)$ 是Fourier分量波函数，c_μ 为其展开系数，

$$c_\mu = \int \mathrm{d}x\, \varphi_\mu^*(x)\psi(x). \tag{3.10.5}$$

由第3.5.2节可知，物理上，c_μ 即单粒子态 $\varphi_\mu(x)$ 所属的湮灭算子。

将此展开代入单体算子的表示式(3.7.21)，得

$$F=\int \mathrm{d}x\mathrm{d}x' \sum_{\mu,\nu} c_\mu^\dagger c_\nu\, \varphi_\mu^*(x)\, f_{x,x'}\, \varphi_\nu(x'). \tag{3.10.6}$$

注意到式(3.10.3)，以及

$$f_{x,x'}=\langle x|f|x'\rangle, \tag{3.10.7}$$

我们有

$$F=\sum_{\mu,\nu} c_\mu^\dagger c_\nu \int \mathrm{d}x\mathrm{d}x'\, \langle\mu|x\rangle\langle x|f|x'\rangle\langle x'|\nu\rangle. \tag{3.10.8}$$

进一步，利用完备性条件，

$$\int \mathrm{d}x\, |x\rangle\langle x| = I, \tag{3.10.9}$$

我们得

$$F=\sum_{\mu,\nu} f_{\mu\nu}\; c_\mu^\dagger c_\nu, \tag{3.10.10}$$

其中，

$$f_{\mu\nu}=\langle\mu|f|\nu\rangle. \tag{3.10.11}$$

此即单体算子的Fourier展开。

如果将 f 的一个正交归一完备本征矢量集选为基底 $\mathcal{P}_\mu(\mathcal{H})$，那么，

$$f|\mu\rangle = f_\mu|\mu\rangle, \tag{3.10.12}$$

其中，f_μ 为 f 在基矢 $|\mu\rangle$ 上的本征值。此时，显然有 $f_{\mu\nu}=f_\mu\delta_{\mu,\nu}$。于是，我们得

$$F=\sum_\mu f_\mu\, c_\mu^\dagger c_\mu. \tag{3.10.13}$$

上式右边这种形式的二次量子化表示通常谓之对角表示。这表明，单体算子 F 在算子 f 的本征表相里永远取对角表示。无论物理上还是数学上，都可以说，对角表示是单体算子之形式最为简单的二次量子化表示。对于实际计算来说，对角表示尤为重要。

特别地，如果取 $f=h$ (见式(3.7.28)), 那么，在算子 h 的本征表相里, 独立子系哈密顿量 H 的二次量子化表示就是对角的，

$$H=\sum_\mu \varepsilon_\mu\, c_\mu^\dagger c_\mu, \tag{3.10.14}$$

其中，ε_μ 为系统的单粒子本征能量，它属于 h 的本征态 $|\mu\rangle$。

在此，我们顺便指出，系统的总粒子数，作为单体算子，永远都是对角的，与单粒子Hilbert空间 $\mathcal{H}$ 之正交归一基底的选择无关，

$$N=\sum_\mu c_\mu^\dagger c_\mu. \tag{3.10.15}$$

这是因为此时 $f=I$，而恒同算子 I 的矩阵表示永远都是对角的，与表相无关。

类似可得双体算子 G 和多体算子 W 的Fourier展开如下，

$$G = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} g_{\mu\nu,\mu'\nu'}\, c_\mu^\dagger c_\nu^\dagger c_{\nu'} c_{\mu'}, \tag{3.10.16}$$

$$W = \frac{1}{n!}\sum_{\mu_1,\cdots,\mu_n}\sum_{\nu_1,\cdots,\nu_n} w_{\mu_1\cdots\mu_n,\nu_1\cdots\nu_n}\, c_{\mu_1}^\dagger \cdots c_{\mu_n}^\dagger c_{\nu_n}\cdots c_{\nu_1}, \tag{3.10.17}$$

其中，

$$g_{\mu\nu,\mu'\nu'} = \langle\mu|\otimes\langle\nu|g|\mu'\rangle\otimes|\nu'\rangle, \tag{3.10.18}$$

$$w_{\mu_1\cdots\mu_n,\nu_1\cdots\nu_n} = \langle\mu_1|\otimes\cdots\otimes\langle\mu_n|w|\nu_1\rangle\otimes\cdots\otimes|\nu_n\rangle. \tag{3.10.19}$$

与单体算子不同，双体算子 G 和多体算子 W 一般都谈不上对角表示。

一个有内部相互作用并处于外势场之中的全同多粒子系统，如式(3.7.44)所示，其哈密顿量的一般形式为

$$H = \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu}(t)\, c_\mu^\dagger c_\nu + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} v_{\mu\nu,\mu'\nu'}\, c_\mu^\dagger c_\nu^\dagger c_{\nu'} c_{\mu'}, \tag{3.10.20}$$

其中，右边第一项是单体算子，包括动能和外场的势能；第二项是双体算子，只包括系统内粒子之间的相互作用。为了实际计算的方便，通常，如上所示，人们可以将单体算子或单体算子的一部分选为对角形式，

$$H = \sum_{\mu} \varepsilon_\mu\, c_\mu^\dagger c_\mu + \sum_{\mu,\nu} u_{\mu\nu}(t)\, c_\mu^\dagger c_\nu + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} v_{\mu\nu,\mu'\nu'}\, c_\mu^\dagger c_\nu^\dagger c_{\nu'} c_{\mu'}, \tag{3.10.21}$$

其中，$u(t)$ 所代表的部分可以存在，也可以不存在。当 $u(t)$ 存在时，它代表外势场的全部或一部分，可以显含时间，也可以不显含时间。通常称对角部分为未微扰部分，记作 H_0；称余者为微扰部分，记作 H_1。于是，

$$H = H_0 + H_1, \tag{3.10.22}$$

其中，

$$H_0 = \sum_{\mu} \varepsilon_\mu\, c_\mu^\dagger c_\mu, \tag{3.10.23}$$

$$H_1 = \sum_{\mu,\nu} u_{\mu\nu}(t)\, c_\mu^\dagger c_\nu + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} v_{\mu\nu,\mu'\nu'}\, c_\mu^\dagger c_\nu^\dagger c_{\nu'} c_{\mu'}. \tag{3.10.24}$$

我们知道，在互作用绘景里，力学量 O 将随时间 t 按未微扰哈密顿量 H_0 而演化，

$$O_I(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} O\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \tag{3.10.25}$$

将之应用于单体算子 F，我们有

$$F_I(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}\left(\sum_{\mu,\nu} f_{\mu\nu}\, c_\mu^\dagger c_\nu\right)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} = \sum_{\mu,\nu} f_{\mu\nu}\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} c_\mu^\dagger \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} c_\nu \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}. \tag{3.10.26}$$

若记湮灭算子 c_μ 在互作用绘景里的表示为 $c_\mu(t)$，

$$c_\mu(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} c_\mu \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}, \tag{3.10.27}$$

那么，单体算子随时间的演化就可以表为以下的形式，

$$F_I(t) = \sum_{\mu,\nu} f_{\mu\nu}\ c_\mu^\dagger(t) c_\nu(t). \tag{3.10.28}$$

同理可知，双体算子 G 和多体算子 W 随时间的演化为

$$G_I(t) = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} g_{\mu\nu,\mu'\nu'}\ c_\mu^\dagger(t) c_\nu^\dagger(t) c_{\nu'}(t) c_{\mu'}(t), \tag{3.10.29}$$

$$W_I(t) = \frac{1}{n!}\sum_{\mu_1,\cdots,\mu_n}\sum_{\nu_1,\cdots,\nu_n} w_{\mu_1\cdots\mu_n,\nu_1\cdots\nu_n}\ c_{\mu_1}^\dagger(t)\cdots c_{\mu_n}^\dagger(t) c_{\nu_n}(t)\cdots c_{\nu_1}(t), \tag{3.10.30}$$

由是可知，只要求得了湮灭算子随时间的演化，人们就可以知道一切力学量随时间的演化了。

特别地，若将微扰哈密顿量 H_1 在互作用绘景里随时间的演化记作 $H_1(t)$，那么，它就可写为如下形式，

$$H_1(t) = \sum_{\mu,\nu} u_{\mu\nu}(t)\, c_\mu^\dagger(t) c_\nu(t) + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\sum_{\mu',\nu'} v_{\mu\nu,\mu'\nu'}\ c_\mu^\dagger(t) c_\nu^\dagger(t) c_{\nu'}(t) c_{\mu'}(t). \tag{3.10.31}$$

毫无例外，它随时间的演化也是由湮灭算子随时间的演化决定的。

为了求得湮灭算子随时间的演化，我们解Heisenberg运动方程，

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} c_\mu(t) = [c_\mu(t), H_0] = \varepsilon_\mu\, c_\mu(t), \tag{3.10.32}$$

$$c_\mu(t)\big|_{t=0} = c_\mu. \tag{3.10.33}$$

上述初值问题与式(3.10.27)等价。将此运动方程两边对时间 t 积分，得

$$c_\mu(t) = c_\mu + \int_0^t \mathrm{d}t'\, c_\mu(t'). \tag{3.10.34}$$

这是一个与微分方程等价的积分方程。如前，迭代解之，我们有

$$c_\mu(t) = c_\mu\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_\mu t}. \tag{3.10.35}$$

对此解作厄密共轭，有

$$c_\mu^\dagger(t) = c_\mu^\dagger\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_\mu t}. \tag{3.10.36}$$

可见，在互作用绘景里，湮灭算子与产生算子随时间的演化都可严格求解，结果形式也非常简单。这也表明，在互作用绘景里，所有力学量随时间的演化都很简单、清楚。这是互作用绘景的好处之一，在许多的微扰计算里，人们都会用到这一点。

顺便指出，式(3.10.27)也可用如下公式求解，

$$\mathrm{e}^A\, B\, \mathrm{e}^{-A} = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\, L_A^n(B), \tag{3.10.37}$$

其中，L_A 是线性算子，其定义如下，

$$L_A^0 := I, \quad L_A(B) := [A, B], \quad L_A^n := L_A\Big(L_A^{n-1}\Big), \quad 1 < n \in \mathbb{Z}. \tag{3.10.38}$$

注意，算子 L_A 关于 A 也是线性的，

$$L_{\alpha A} = \alpha\, L_A, \quad L_{\alpha A}^n = \alpha^n\, L_A^n, \quad \forall \alpha \in \mathbb{C}. \tag{3.10.39}$$

证明. 考虑实变函数 $f(\xi)$，

$$f(\xi) := \mathrm{e}^{A\xi}\, B\, \mathrm{e}^{-A\xi}, \qquad \xi \in \mathbb{R}. \tag{3.10.40}$$

易知，它满足运动方程，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} f(\xi) = [A, f(\xi)], \tag{3.10.41}$$

$$f(\xi)\Big|_{\xi=0} = B. \tag{3.10.42}$$

对变量 ξ 积分，得

$$f(\xi) = B + [A, \int_0^{\xi} d\xi'\, f(\xi')]. \tag{3.10.43}$$

不难得知，其迭代解为

$$f(\xi) = \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\, L_A^n(B)\, \xi^n.^{6} \tag{3.10.44}$$

令 $\xi = 1$，得

$$f(1) = \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\, L_A^n(B). \tag{3.10.45}$$

注意到

$$f(1) = \mathrm{e}^{A}\, B\, \mathrm{e}^{-A}, \tag{3.10.46}$$

公式(3.10.37)得证。 ■

现在，回到式(3.10.27)。利用公式(3.10.37)，它可写为如下形式，

$$c_\mu(t) = \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\, L_{H_0}^n(c_\mu) \left(\frac{i}{\hbar} t\right)^n. \tag{3.10.47}$$

[6] 同前，该式也可视作算子值函数，

$$\mathrm{e}^{A\xi}\, B\, \mathrm{e}^{-A\xi},$$

关于实变量 ξ 的 Taylor 级数，

$$\mathrm{e}^{A\xi}\, B\, \mathrm{e}^{-A\xi} = \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\, L_A^n(B)\, \xi^n.$$

如果引用关于算子的指数函数，

$$\mathrm{e}^{\xi L_A} = \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\, \xi^n\, L_A^n,$$

上式还可以写为更为简洁的形式：

$$\mathrm{e}^{A\xi}\, B\, \mathrm{e}^{-A\xi} = \mathrm{e}^{\xi L_A}\, B.$$

容易得知，

$$
\begin{aligned}
&L_{H_0}(c_\mu) = -\varepsilon_\mu\, c_\mu, \qquad && L_{H_0}^2(c_\mu) = \Big(-\varepsilon_\mu\Big)^2 c_\mu, \\
&\cdots, && L_{H_0}^n(c_\mu) = \Big(-\varepsilon_\mu\Big)^n c_\mu.
\end{aligned}
\tag{3.10.48}
$$

于是，

$$
\begin{aligned}
c_\mu(t) &= \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\Big(-\varepsilon_\mu\Big)^n c_\mu \left(\frac{i}{\hbar}t\right)^n \\
&= c_\mu \sum_0^{+\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_\mu t\right)^n \\
&= c_\mu\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_\mu t}.
\end{aligned}
\tag{3.10.49}
$$

与已前所得结果完全一致。

最后，在结束本章之前，我们愿意指出，由于

$$
\mathcal{B} = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{B}^N = \mathcal{B}^0 \oplus \mathcal{B}^1 \oplus \mathcal{B}^2 \oplus \cdots \otimes \mathcal{B}^N \oplus \cdots, \tag{3.10.50a}
$$

$$
\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{+\infty} \mathcal{F}^N = \mathcal{F}^0 \oplus \mathcal{F}^1 \oplus \mathcal{F}^2 \oplus \cdots \otimes \mathcal{F}^N \oplus \cdots, \tag{3.10.50b}
$$

其中，

$$
\mathcal{B}^N \simeq \mathcal{B}_x^N, \tag{3.10.51a}
$$

$$
\mathcal{F}^N \simeq \mathcal{F}_x^N, \tag{3.10.51b}
$$

因此，Fock 空间 $\mathcal{B}$ 是由全体置换对称态所构成的 Hilbert 空间；Fock 空间 $\mathcal{F}$ 是由全体置换反对称态所构成的 Hilbert 空间。由有同构关系，无论是从抽象还是从具体的观点看，Fock 空间都如此。物理上，全同多体系统只能在 Fock 空间中活动、生灭、演化。这说明，Fock 空间已经包含了粒子全同性的全部物理效应。因此，凡是涉及全同性的量子力学问题，均应在 Fock 空间的框架下进行思考、进行处理，概莫例外。量子统计自然也如此。特别是，量子系综的求迹此时完全就是 Fock 空间中的求迹。除此之外，Fock 空间还为单体、双体、以及多体算子准备了简洁而紧致的表示，这也为具体的计算提供了极大的便宜。对量子系综而言，人们只须利用力学量的这种表示，并在 Fock 空间中进行求迹，即可研究全同多粒子系统的各种热性质。在下一章，我们将讨论全同多体系统之最简情形——量子理想气体，以作后续复杂情形的引导。

第4章　理想气体

在本章，我们将讨论理想气体的平衡统计。理想气体属于全同多粒子系，而且是一种特殊的全同多粒子系，它完全不受外场的影响，也不存在任何内部相互作用。显然，理想气体的每个粒子都是自由的，因而，它本质上是由全同的自由粒子组成的。由是可知，理想气体实际上是最简单的全同多粒子系统，因此，其数学处理自然也就相对容易一些。理想气体本身具有极高的理论价值，它含有众多艰深的统计概念，例如，费密统计、玻色统计、玻色-爱因斯坦凝聚(Bose-Einstein condensation)、对称性自发破却(spontaneous symmetry breaking)，等等。另外，研究理想气体也是研究其它复杂多粒子系统的先导，这些系统可能处在外场的作用之下，也可能存在内部相互作用，或者兼而有之，既处在外场的作用之下，也存在内部相互作用，乃至可能是由两个或多个多粒子系统耦合而成的复合系统，而且作为其成员的子系统还允许处在外场的作用之下，或者存在内部相互作用，或者兼而有之。依照自旋统计定理，理想气体可以分成两类：其内部粒子之自旋为半整数的，称为理想费密气体；其内部粒子之自旋为整数的，称为理想玻色气体。在二次量子化下，前者的场算子满足反对易关系，其场量子为费密子；后者的场算子则满足对易关系，其场量子为玻色子。吕氏有言："尝一脟肉，而知一镬之味，一鼎之调。"今兹二者，我们将各尝一脔：于前者，我们讨论自旋为 1/2 的系统；于后者，我们讨论自旋为 0 的系统。如是，则量子统计之旨趣，读者当自知也。

§4.1　理想费密气体

§4.1.1　模型

考虑自旋为 1/2 的理想费密气体，其哈密顿量 H 为

$$H = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \tag{4.1.1}$$

其中，$h(\mathbf{r})$ 是单粒子哈密顿量，它是自由的，

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \tag{4.1.2}$$

m 为粒子的质量；$\psi(\mathbf{r})$ 为Pauli二分量旋量场算子，$\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 为其厄密共轭，

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi_{1/2}(\mathbf{r}) \\ \psi_{-1/2}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} \psi^\dagger_{1/2}(\mathbf{r}) & \psi^\dagger_{-1/2}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}. \tag{4.1.3}$$

由于Pauli场是非相对论场，粒子质量不为零，因此，在通常温度下，没有粒子的产生与湮灭现

象[1]。这就是说，系统的总粒子数是守恒的，不会随着温度的变化而改变，是故，为了讨论其统计平衡性质，我们应该使用量子巨系综，其统计算子 ρ 为

$$\rho = \rho(K) = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta K}, \tag{4.1.4}$$

其中，

$$K = H - \mu N, \tag{4.1.5}$$

Ξ 为配分函数，

$$\Xi = \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K}). \tag{4.1.6}$$

这里，K 表示式中的 N 当然是粒子数算子，

$$N = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \tag{4.1.7}$$

对巨系综而言，其统计算子 ρ 含有两个参量：一个是 β，它由系统的温度 T 给定，

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{4.1.8}$$

其中，k_B 是Boltzmann常数；另外一个则是化学势 μ，它由系统的总粒子数 N_t 守恒决定，

$$N_t = \langle N\rangle = \mathrm{Tr}(N\rho(K)). \tag{4.1.9}$$

此式常被称为化学势方程（equation of chemical potential）。这里，我们愿意再次强调，化学势方程左边的 N_t 与温度 T 无关，它不随温度 T 的变化而改变。

巨系综对应的特性函数为热力学巨势 J，

$$J = -k_B T\ln\Xi = -k_B T\ln\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K}). \tag{4.1.10}$$

另外，系统的压强 P，内能 U 和熵 S 分别为

$$P = \frac{k_B T}{V}\ln\Xi, \tag{4.1.11}$$

$$U = \langle H\rangle = \frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}(H\mathrm{e}^{-\beta K}), \tag{4.1.12}$$

$$S = -k_B\langle\ln\rho(K)\rangle = k_B\beta\Big(\langle H\rangle - \mu\langle N\rangle - J\Big), \tag{4.1.13}$$

其中，V 是系统的体积。

§4.1.2 场算子的展开

剩下的就是辛苦的计算了。为此，我们应该依照3.10节所述，选择一个合适单粒子表相，以便将场算子 $\psi(\mathbf{r})$ 和 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 进行Fourier展开。对于具体的计算，斯乃当务之急。

[1]若要发生粒子的产生与湮灭现象，系统的温度 T 大约需要高至 mc^2/k_B 的量级，其中，m 是粒子质量，c 是真空中的光速，k_B 是Boltzmann 常数。

设 $\{u_\alpha(\mathbf{r}),\cdots\}$ 为一正交归一函数系，

$$\int \mathrm{d}\mathbf{r}\, u_\alpha^*(\mathbf{r})u_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha,\alpha'}, \tag{4.1.14a}$$

$$\sum_\alpha u_\alpha^*(\mathbf{r})u_{\alpha'}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \tag{4.1.14b}$$

于是，我们有

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \begin{bmatrix} c_{\alpha,1/2} \\ c_{\alpha,-1/2} \end{bmatrix} u_\alpha(\mathbf{r}), \tag{4.1.15a}$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \begin{bmatrix} c_{\alpha,1/2}^\dagger & c_{\alpha,-1/2}^\dagger \end{bmatrix} u_\alpha^*(\mathbf{r}), \tag{4.1.15b}$$

其中，$c_{\alpha,\sigma}^\dagger$ 和 $c_{\alpha,\sigma}$ （$\sigma=\pm 1/2$）分别是产生与湮灭算子，它们满足如下的反对易关系，

$$\left\{c_{\alpha,\sigma}^\dagger, c_{\alpha',\sigma'}\right\} = \delta_{\alpha,\alpha'}\delta_{\sigma,\sigma'}, \quad \left\{c_{\alpha,\sigma}, c_{\alpha',\sigma'}\right\} = 0, \quad \left\{c_{\alpha,\sigma}^\dagger, c_{\alpha',\sigma'}^\dagger\right\} = 0. \tag{4.1.16}$$

这些反对易关系可由式(4.1.15)的逆变换导出，

$$\begin{bmatrix} c_{\alpha,1/2} \\ c_{\alpha,-1/2} \end{bmatrix} = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, u_\alpha^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \tag{4.1.17a}$$

$$\begin{bmatrix} c_{\alpha,1/2}^\dagger & c_{\alpha,-1/2}^\dagger \end{bmatrix} = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, u_\alpha(\mathbf{r})\psi^\dagger(\mathbf{r}). \tag{4.1.17b}$$

将式(4.1.15)代入系统哈密顿量 H 和总粒子数算子 N，得

$$H = \sum_{\alpha,\alpha',\sigma} c_{\alpha,\sigma}^\dagger c_{\alpha',\sigma} \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, u_\alpha^*(\mathbf{r})h(\mathbf{r})u_{\alpha'}(\mathbf{r}), \tag{4.1.18}$$

$$N = \sum_{\alpha,\sigma} c_{\alpha,\sigma}^\dagger c_{\alpha,\sigma}. \tag{4.1.19}$$

从上面的第一式可知，合适的表相就应该是单粒子哈密顿量 $h(\mathbf{r})$ 的本征表相，

$$h(\mathbf{r})u_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha u_\alpha(\mathbf{r}), \tag{4.1.20}$$

也即，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha u_\alpha(\mathbf{r}). \tag{4.1.21}$$

此时，系统哈密顿量 H 以及算子 K 都取对角表示，

$$H = \sum_{\alpha,\sigma} \varepsilon_\alpha c_{\alpha,\sigma}^\dagger c_{\alpha,\sigma}, \tag{4.1.22}$$

$$K = \sum_{\alpha,\sigma} (\varepsilon_\alpha - \mu)\, c_{\alpha,\sigma}^\dagger c_{\alpha,\sigma}. \tag{4.1.23}$$

正如3.10节所指出的，对角表示是形式最为简单的二次量子化表示。寻求这样的表示是我们做以上表相选择的确切原因。

然而，式(4.1.21)属于偏微分方程，为定其解，我们尚需一定的边界条件。回忆一下，在前面的第1章和第2章之中，当我们从微正则系综导出正则和巨正则系综时，我们都假定了边界效应是微不足

道的，是可以忽略的，这是因为，对于宏观系统而言，分布在边界面附近的粒子数远远少于系统的总粒子数。按照这样的理解，所有的边界条件都是等价的，我们可以给宏观系统选择任意一个合适的边界条件，只要它便于我们求解计算就行。容易想到，对于目前的问题而言，箱归一化，或等价地，周期性边界条件，就是最合适不过的选择。[2] 设箱子三边的长度分别为 L_1，L_2 和 L_3，那么，在箱归一化下，我们有

$$\alpha = \mathbf{k}, \tag{4.1.24}$$

其中，$\mathbf{k}$ 是波矢，它的三个笛卡尔直角坐标分量分别是

$$k_1 = n_1 \frac{2\pi}{L_1}, \quad k_2 = n_2 \frac{2\pi}{L_y}, \quad k_3 = n_3 \frac{2\pi}{L_3}, \qquad n_1, n_2, n_3 \in \mathcal{Z}. \tag{4.1.25}$$

与波矢 $\mathbf{k}$ 相应的本征波函数和能量本征值分别为

$$u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{4.1.26}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2, \tag{4.1.27}$$

其中，$V = L_1 L_2 L_3$.

于是，系统哈密顿量 H、总粒子数 N、以及算子 K 化为如下形式，

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}, \tag{4.1.28}$$

$$N = \sum_{\mathbf{k},\sigma} c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}, \tag{4.1.29}$$

$$K = \sum_{\mathbf{k},\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\, c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}. \tag{4.1.30}$$

这些对角表示，其中，特别是 K 的对角表示，将为我们下面的计算提供极大的方便。

§4.1.3 热力学量的计算

现在，我们可以计算配分函数 Ξ 了，

$$\Xi = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta \sum\limits_{\mathbf{k},\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) n_{\mathbf{k},\sigma}} \right), \tag{4.1.31}$$

其中，$n_{\mathbf{k},\sigma}$ 是能级 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 上的占据数，

$$n_{\mathbf{k},\sigma} = c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}. \tag{4.1.32}$$

在进行具体计算之前，我们来作一个说明。设 V_1 和 V_2 是两个线性空间，A 是作用在 V_1 上的线性算子，B 是作用在 V_2 上的线性算子，那么 $A \otimes I_2$ 和 $I_1 \otimes B$ 都是作用在张量积空间 $L_1 \otimes L_2$ 上的线性算

[2]这里，箱归一化成立的理由，可以说，同固体物理学中的Born-von Karman boundary condition成立的理由，完全是一模一样的。

子，其中，I_1 和 I_2 分别是 V_1 和 V_2 上的单位算子。易知

$$\begin{aligned}[A\otimes I_2, I_1\otimes B] &= (A\otimes I_2)(I_1\otimes B)-(I_1\otimes B)(A\otimes I_2)\\ &= A\otimes B - A\otimes B\\ &= 0.\end{aligned}\tag{4.1.33}$$

是故，

$$\mathrm{e}^{A\otimes I_2+I_1\otimes B}=\mathrm{e}^{A\otimes I_2}\,\mathrm{e}^{I_1\otimes B}.\tag{4.1.34}$$

利用指数函数的级数展开，我们有

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{A\otimes I_2} &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}(A\otimes I_2)^n=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}A^n\otimes I_2^n\\ &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}A^n\otimes I_2=\left(\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}A^n\right)\otimes I_2\\ &= \mathrm{e}^A\otimes I_2.\end{aligned}\tag{4.1.35}$$

同理，有

$$\mathrm{e}^{I_1\otimes B}=I_1\otimes \mathrm{e}^B.\tag{4.1.36}$$

于是，我们得

$$\mathrm{e}^{A\otimes I_2}\,\mathrm{e}^{I_1\otimes B}=\left(\mathrm{e}^A\otimes I_2\right)\left(I_1\otimes \mathrm{e}^B\right)=\mathrm{e}^A\otimes\mathrm{e}^B.\tag{4.1.37}$$

这样，我们得到最后的结果，

$$\mathrm{e}^{A\otimes I_2+I_1\otimes B}=\mathrm{e}^A\otimes\mathrm{e}^B.\tag{4.1.38}$$

如果 $\exp(A)$ 和 $\exp(B)$ 的迹都存在，那么，$\exp(A\otimes I_2+I_1\otimes B)$ 的迹也存在，并且，

$$\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{A\otimes I_2+I_1\otimes B}\right)=\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^A\otimes\mathrm{e}^B\right)=\mathrm{Tr}_1\left(\mathrm{e}^A\right)\mathrm{Tr}_2\left(\mathrm{e}^B\right),\tag{4.1.39}$$

其中，Tr_1 和 Tr_2 分别就是线性空间 V_1 和 V_2 上的迹泛函，Tr 则是张量积空间 $L_1\otimes L_2$ 上的迹泛函。在物理文献中，经常省去单位算子 I_1 和 I_2，将上式直接写为如下的简洁形式，

$$\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{A+B}\right)=\mathrm{Tr}_1\left(\mathrm{e}^A\right)\mathrm{Tr}_2\left(\mathrm{e}^B\right).\tag{4.1.40}$$

按照这样的方式，配分函数可计算如下，

$$\begin{aligned}\Xi &= \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta\sum\limits_{\mathbf{k},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)=\mathrm{Tr}\left(\prod_{\mathbf{k},\sigma}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)\\ &= \prod_{\mathbf{k},\sigma}\mathrm{Tr}_{\mathbf{k},\sigma}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)=\prod_{\mathbf{k},\sigma}\sum_{n_{\mathbf{k},\sigma}=0}^{1}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\\ &= \prod_{\mathbf{k},\sigma}\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}\right).\end{aligned}\tag{4.1.41}$$

将上式代入式(4.1.10)和(4.1.11)，得

$$J=-k_BT\sum_{\mathbf{k},\sigma}\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}\right), \tag{4.1.42}$$

$$P=\frac{k_BT}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}\right). \tag{4.1.43}$$

至于内能，我们当然可以用热力学巨势或配分函数进行计算，不过这儿我们打算介绍一种直接计算方法。注意到

$$U=\langle H\rangle=\sum_{\mathbf{k},\sigma}\varepsilon_{\mathbf{k}}\langle n_{\mathbf{k},\sigma}\rangle. \tag{4.1.44}$$

于此可见，欲计算内能 U，我们只需先计算单粒子态上的平均占据数 $\langle n_{\mathbf{k},\sigma}\rangle$ 即可。后者可按定义计算如下，

$$\begin{aligned}
\langle n_{\mathbf{k},\sigma}\rangle &= \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{Tr}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)}\right)=\frac{1}{\Xi}\,\mathrm{Tr}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta\sum\limits_{\mathbf{k}',\sigma'}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)\\
&= \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{Tr}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\prod_{\mathbf{k}',\sigma'}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)\\
&= \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{Tr}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\prod_{\mathbf{k}',\sigma'}^{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k},\sigma'\neq\sigma}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)\\
&= \frac{\mathrm{Tr}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\prod\limits_{\mathbf{k}',\sigma'}^{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k},\sigma'\neq\sigma}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\prod\limits_{\mathbf{k}',\sigma'}^{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k},\sigma'\neq\sigma}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)}\\
&= \frac{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k},\sigma}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)\prod\limits_{\mathbf{k}',\sigma'}^{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k},\sigma'\neq\sigma}\mathrm{Tr}_{\mathbf{k}',\sigma'}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)}{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k},\sigma}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)\prod\limits_{\mathbf{k}',\sigma'}^{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k},\sigma'\neq\sigma}\mathrm{Tr}_{\mathbf{k}',\sigma'}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)n_{\mathbf{k}',\sigma'}}\right)}\\
&= \frac{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k},\sigma}\left(n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)}{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k},\sigma}\left(\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}\right)}=\frac{\sum\limits_{n_{\mathbf{k},\sigma}=0}^{1}n_{\mathbf{k},\sigma}\,\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}}{\sum\limits_{n_{\mathbf{k},\sigma}=0}^{1}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k},\sigma}}}\\
&= \frac{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}}{1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1}.
\end{aligned} \tag{4.1.45}$$

上式的最后结果就是通常所谓的Fermi-Dirac分布（Fermi-Dirac distribution）f，

$$\langle n_{\mathbf{k},\sigma}\rangle=f(\varepsilon_{\mathbf{k}}):=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1}. \tag{4.1.46}$$

它表明 $0\le\langle n_{\mathbf{k},\sigma}\rangle\le 1$，即每一个单粒子态上的平均占据数不会超过 1，与Pauli不相容原理一致。将上式代入式(4.1.44)，得

$$U=\sum_{\mathbf{k},\sigma}\varepsilon_{\mathbf{k}}f(\varepsilon_{\mathbf{k}})=\sum_{\mathbf{k},\sigma}\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1}. \tag{4.1.47}$$

于此，我们还可顺便得到化学势方程，

$$N_t = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \langle n_{\mathbf{k},\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k},\sigma} f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1}. \tag{4.1.48}$$

§4.1.4 态密度与热力学极限

从式(4.1.42)、(4.1.43)、(4.1.47)、以及(4.1.48)的形式可以看出，要继续计算下去，我们就需要计算关于波矢 $\mathbf{k}$ 的求和。在统计物理中，象这样的一些求和，通常是通过引进态密度（density of states）的办法来解决的。为此，我们考虑如下求和，

$$G := \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} g(\varepsilon_{\mathbf{k}}), \tag{4.1.49}$$

其中，$g(x)$ 是某一连续函数。注意到 Dirac δ 函数的一个性质，

$$g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \delta(\omega - x)\, g(\omega), \tag{4.1.50}$$

我们有

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})\, g(\omega) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \right] g(\omega) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega)\, g(\omega), \end{aligned} \tag{4.1.51}$$

其中，$\mathcal{N}(\omega)$ 即是所谓的态密度，

$$\mathcal{N}(\omega) := \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.1.52}$$

利用态密度 $\mathcal{N}(\omega)$，式(4.1.42)、(4.1.43)、(4.1.47)、以及(4.1.48)可以表为以下形式,[3]

$$\widetilde{J} = -\frac{k_B T}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right), \tag{4.1.53}$$

$$P = k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right), \tag{4.1.54}$$

$$u = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \omega f(\omega) = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \frac{\omega}{\mathrm{e}^{\beta(\omega-\mu)}+1}, \tag{4.1.55}$$

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\omega-\mu)}+1}, \tag{4.1.56}$$

[3]注意到态密度 $\mathcal{N}(\omega)$ 含有 Dirac δ 函数，因此，它是广义函数（generalized function，又称分布（distribution），本质上是一种线性泛函）。于是，此处上下这些关于 ω 的积分其实都是线性泛函的值。当然，在作为广义函数的态密度 $\mathcal{N}(\omega)$ 性质比较好的时候，特别是，当它退转为经典函数的时候，这些线性泛函的值就退转为Lebesgue积分，甚至是经典的Riemann积分——在物理上几乎处处如此。广义函数具有非常好的数学性质，这也是在统计中广泛使用态密度的基本原因之一。在下面取热力学极限时，广义函数的优越性就明显了，此时，交换极限的次序是很容易的，可谓得于心而应于手。

其中，

$$\widetilde{J}=\frac{J}{N_t},\quad u=\frac{U}{N_t},\quad n=\frac{N_t}{V}. \tag{4.1.57}$$

至此，问题归结为求态密度$\mathcal{N}(\omega)$。欲求态密度，在统计物理学中，一般引进所谓的热力学极限（thermodynamic limit）：

$$V\to+\infty,\quad N_t\to+\infty,\quad \frac{N_t}{V}=\text{constant}. \tag{4.1.58}$$

取热力学极限是有一定理由的。首先，在热力学中，一般将热力学量分为两大类：强度量（intensive quantity）和广延量（extensive quantity）。在保持系统粒子数密度不变的情形下，广延量与系统的体积成正比，强度量则与体积无关，保持不变。于此可见，强度量反映了系统的本征性质，广延量则否。于是，人们一般用体积或总粒子数除广延量以便将之转为强度量，从而获得系统的本征性质。从物理上看，之所以人们可以将热力学量分为两大类，其主要原因是忽略了边界的影响。假如边界的影响不可忽略，那么，强度量和广延量显然是不存在的。在我们从微正则系综导出正则以及巨正则系综等的时候，我们也做了同样的近似，忽略了边界的影响。容易知道，要使得边界的影响可以被忽略，必须要求分布在边界附近的粒子数要远远少于系统的总粒子数。这对于宏观大块样品是近似成立的。当然，要严格成立，应当使得分布在边界附近的粒子数与系统总粒子数之比趋于零才可。很明显，这只有在系统的体积趋于无限大时才有可能。总而言之，无论是从系综理论本身还是从热力学理论来看，我们都应当取热力学极限，以便排除边界的影响，得到系统的本征性质。

对上面的四个热力学量$\widetilde{J}$，P，u和n取热力学极限，得

$$\widetilde{J}=-\frac{k_BT}{n}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right), \tag{4.1.59}$$

$$P=k_BT\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right), \tag{4.1.60}$$

$$u=\frac{1}{n}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)\omega f(\omega)=\frac{1}{\rho}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)\frac{\omega}{\mathrm{e}^{\beta(\omega-\mu)}+1}, \tag{4.1.61}$$

$$n=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)f(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{N}(\omega)\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\omega-\mu)}+1}, \tag{4.1.62}$$

其中，

$$\mathcal{N}(\omega)=\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.1.63}$$

这里，为了省便，极限之后的各量仍沿用以前的符号。

下面，我们就来具体地计算态密度$\mathcal{N}(\omega)$。首先，注意到 δ 函数可以表为广义导数，

$$\delta(x)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\theta(x), \tag{4.1.64}$$

其中，$\theta(x)$是阶跃函数（step function），

$$\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0,\\ 0, & x<0.\end{cases} \tag{4.1.65}$$

因此，态密度$\mathcal{N}(\omega)$可写为下列形式，

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(\omega) &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \lim_{V\to+\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\left[\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}})\right] \\ &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\left[\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}})\right]. \end{aligned}\tag{4.1.66}$$

再，从式(4.1.25)易知，

$$\Delta k_1 = \frac{2\pi}{L_1},\quad \Delta k_2 = \frac{2\pi}{L_y},\quad \Delta k_3 = \frac{2\pi}{L_3},\tag{4.1.67}$$

故

$$\Delta\mathbf{k} = \Delta k_1\Delta k_2\Delta k_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}.\tag{4.1.68}$$

于是，我们有

$$\begin{aligned}&\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= 2\lim_{\Delta\mathbf{k}\to 0}\sum_{\mathbf{k}}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}})\frac{\Delta\mathbf{k}}{(2\pi)^3}2\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{8\pi}{(2\pi)^3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}k\,k^2\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}\theta(\omega-\varepsilon) \\ &= \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\theta(\omega)\int_0^{\omega}\mathrm{d}\varepsilon\,\varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{3}\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\theta(\omega)|\omega|^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}\tag{4.1.69}$$

将此结果代入式(4.1.66)，得

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(\omega) &= \frac{2}{3}\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\delta(\omega)|\omega|^{\frac{3}{2}} + \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\theta(\omega)|\omega|^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\theta(\omega)|\omega|^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\tag{4.1.70}$$

这就是单自由粒子的态密度[4]，它已经退转为经典函数了[5]。

[4]这儿，作为ω的函数，$\theta(\omega)|\omega|^{3/2}$虽分两段，

$$\theta(\omega)|\omega|^{\frac{3}{2}} = \begin{cases}\omega^{\frac{3}{2}}, & \omega>0,\\ 0, & \omega\le 0,\end{cases}$$

但连续可微，

$$\left(\theta(\omega)|\omega|^{\frac{3}{2}}\right)' = \begin{cases}\frac{3}{2}\omega^{\frac{1}{2}}, & \omega>0,\\ 0, & \omega\le 0,\end{cases}$$

注意到，连续可微函数的广义导数与它的经典导数一致，因而我们直接有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\theta(\omega)|\omega|^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2}\,\theta(\omega)|\omega|^{\frac{1}{2}}.$$

结果与上一致。

[5]易知，若非热力学极限，则态密度不能退转为经典函数。可见，热力学极限，除了物理本身的需要外，在数学上，它也能极大地简化实际问题的计算难度。

§4.1.5 热力学量的计算

现在，有了具体的态密度，我们可以具体地计算热力学量了。首先，关于热力学巨势，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{\widetilde{J}}{k_BT} &= -\frac{1}{n}\frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\theta(\omega)|\omega|^{\frac{1}{2}}\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right)\\
&= -\frac{1}{n}\frac{4\pi}{h^3}(2mk_BT)^{\frac{3}{2}}\int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{\frac{1}{2}}\ln\left(1+z\mathrm{e}^{-x}\right),
\end{aligned}
\tag{4.1.71}
$$

其中，z 是所谓的逸度（fugacity），

$$
z=\exp(\beta\mu)=\exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right). \tag{4.1.72}
$$

进一步，分部积分，得

$$
\begin{aligned}
\frac{\widetilde{J}}{k_BT} &= -\frac{1}{n}\frac{4\pi}{h^3}(2mk_BT)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3}\left[x^{\frac{3}{2}}\ln\left(1+z\mathrm{e}^{-x}\right)\Big|_0^{+\infty}+\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{\frac{3}{2}}\frac{z\mathrm{e}^{-x}}{1+z\mathrm{e}^{-x}}\right]\\
&= -\frac{1}{n}\frac{4\pi}{h^3}(2mk_BT)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}\mathrm{e}^{x}+1}\\
&= -\frac{2}{n\lambda^3}\,f_{5/2}(z),
\end{aligned}
\tag{4.1.73}
$$

其中，λ 是粒子的平均热波长（mean thermal wavelength），

$$
\lambda=\frac{h}{(2\pi mk_BT)^{1/2}}, \tag{4.1.74}
$$

$f_n(z)$ 是如下定义的Fermi-Dirac函数（Fermi-Dirac function），

$$
f_\nu(z):=\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\mathrm{e}^{x}+1},\qquad z\geq 0,\ \ \nu>0. \tag{4.1.75}
$$

类似可得

$$
\frac{P}{k_BT}=\frac{2}{\lambda^3}\,f_{5/2}(z), \tag{4.1.76}
$$

$$
n=\frac{2}{\lambda^3}\,f_{3/2}(z), \tag{4.1.77}
$$

$$
u=\frac{3}{2}k_BT\,\frac{2}{n\lambda^3}f_{5/2}(z). \tag{4.1.78}
$$

比较压强和内能的表达式，我们有

$$
P=\frac{2}{3}\frac{U}{V}. \tag{4.1.79}
$$

§4.1.6 化学势的存在性

巨系综的一个特点是，统计算子不只是依赖于温度，它还依赖于化学势，因此，巨系综总是伴随着化学势方程。这是它与正则系综的一个根本性区别。由此可见，在应用巨系综处理实际系统时，首要之问题就是化学势的存在性问题。如果化学势不存在，那么，皮之不存，毛将焉附，巨系综自然是不能成立的了。显然，化学势的存在性问题也就是化学势方程解的存在性问题。因此，在任意温度下，化

学势方程都存在实数解是巨系综成立的一个必要条件。由于化学势方程一般都是非线性方程，因此，要在一般之系统上一般地证明此问题那将是非常困难的[6]。不过，对于理想费密气体，我们非常幸运，可以比较容易地证明此必要条件是成立的。

从逸度之定义，我们不难得知，在任何有限温度下，化学势与逸度均是一一对应的。这就是说，讨论化学势与讨论逸度是等价的。化学势方程就是逸度方程，化学势的存在性问题就是逸度的存在性问题。为此，我们来考虑一个关于逸度 z 的如下函数，

$$g(z)=n-\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z). \tag{4.1.80}$$

易知，上函数 $g(z)$ 的零点即是逸度方程的解，同样，逸度方程的解也就是上函数 $g(z)$ 的零点。如是，逸度的存在性问题就归结为函数 $g(z)$ 零点的存在性问题。首先，注意到，我们可将Fermi-Dirac函数 $f_{3/2}(z)$ 改写为如下形式，

$$f_{3/2}(z)=\frac{z}{\Gamma(3/2)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}\mathrm{e}^{-x}}{1+z\mathrm{e}^{-x}}. \tag{4.1.81}$$

从上式，一目了然地，我们有

$$f_{3/2}(z)\Big|_{z=0}=0. \tag{4.1.82}$$

于是，

$$g(z)\Big|_{z=0}>0,\qquad \forall\beta\in(0,+\infty). \tag{4.1.83}$$

再，容易知道，

$$f_{3/2}(z)=\frac{1}{\Gamma(3/2)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{z^{-1}\mathrm{e}^{x}+1}\ \to+\infty,\qquad z\to+\infty. \tag{4.1.84}$$

由此可见，$\forall\beta\in(0,+\infty)$，我们总可以找到一个足够大的正实数 L，使得

$$g(z)\Big|_{z=L}=n-\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z)\Big|_{z=L}<0. \tag{4.1.85}$$

综上所述，我们有，$\forall\beta\in(0,+\infty)$，$\exists L\in(0,+\infty)$，使得

$$g(z)\Big|_{z=0}>0,\qquad g(z)\Big|_{z=L}<0. \tag{4.1.86}$$

由于 $g(z)$ 显然是实变实值连续函数，因此，按照介值定理，$\forall\beta\in(0,+\infty)$，函数 $g(z)$ 在区间 $(0,+\infty)$ 上一定存在零点。

至此，化学势的存在性得证。

此结论还可再加强一点，即化学势还具有唯一性。

为了证明化学势的唯一性，我们可以使用反证法。设，对于某一 $\beta\in(0,+\infty)$，有 $z_1\in(0,+\infty)$ 和 $z_2\in(0,+\infty)$，使得 $z_1\neq z_2$，并且 z_1 和 z_2 都是 $g(z)$ 的零点，那么，

$$g(z_1)=n-\frac{2}{\lambda^3}\frac{1}{\Gamma(3/2)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{z_1^{-1}\mathrm{e}^{x}+1}=0, \tag{4.1.87}$$

$$g(z_2)=n-\frac{2}{\lambda^3}\frac{1}{\Gamma(3/2)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{z_2^{-1}\mathrm{e}^{x}+1}=0. \tag{4.1.88}$$

[6]化学势是巨系综的关键，诸君！切莫小瞧了它。哪怕对于简单的系统，化学势的问题都可能很复杂。例如，对理想玻色气体，化学势的存在性问题就与Bose-Einstein condensation有关，详见后文。

两式相减，得

$$\frac{2}{\lambda^3}\frac{1}{\Gamma(3/2)}\left(\frac{1}{z_1}-\frac{1}{z_2}\right)\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}\mathrm{e}^x}{\left(z_1^{-1}\mathrm{e}^x+1\right)\left(z_2^{-1}\mathrm{e}^x+1\right)}=0. \tag{4.1.89}$$

上式左边显然不等于零，矛盾。唯一性得证。

于是，我们得知，$\forall\beta\in(0,+\infty)$，不但函数 $g(z)$ 在区间 $(0,+\infty)$ 上一定有零点，而且其零点还是唯一的。这说明，函数 $z=z(\beta)$ 是存在的。利用隐函数定理，不难得知，函数 $z=z(\beta)$ 在区间 $(0,+\infty)$ 还上是光滑的。

总而言之，对理想费密气体而言，化学势不但是存在的，而且是唯一的。这蕴含着理想费密气体具有很好的数学性质。

§4.1.7 Fermi-Dirac函数的性质

化学势既已存在，剩下的问题就是如何具体地计算它了。在应用巨系综时，总是要先行计算化学势。若无化学势，其它的计算皆不可得。由于化学势与逸度是一一对应的，人们往往可以将化学势的计算等价地改为逸度的计算。在本节中，就是如此。我们下面讨论逸度的计算。由于确定逸度 z 的方程与Fermi-Dirac函数 $f_{3/2}(z)$ 有关，为此，我们先来讨论Fermi-Dirac函数一般形式 $f_\nu(z)$ 的数学性质。

首先，我们有递推公式，

$$z\frac{\partial}{\partial z}f_\nu(z)=f_{\nu-1}(z),\qquad z\geq 0,\ \ \nu>1. \tag{4.1.90}$$

该递推公式可证明如下，

$$\begin{aligned}
z\frac{\partial}{\partial z}f_\nu(z)&=\frac{1}{\Gamma(\nu)}z\frac{\partial}{\partial z}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}=\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{\nu-1}z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}\right)\\
&=\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{\nu-1}\frac{z^{-1}\mathrm{e}^x}{\left(z^{-1}\mathrm{e}^x+1\right)^2}=-\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}x^{\nu-1}\mathrm{d}\left(\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}\right)\\
&=-\frac{1}{\Gamma(\nu)}\left[\left.\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}\right|_0^{+\infty}-(\nu-1)\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-2}}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}\right]\\
&=\frac{1}{\Gamma(\nu-1)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-2}}{z^{-1}\mathrm{e}^x+1}=f_{\nu-1}(z).
\end{aligned} \tag{4.1.91}$$

该递推公式的一个重要应用就是求定容比热 c_V，

$$\begin{aligned}
c_V=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V&=\frac{15}{4}k_B\frac{2}{n\lambda^3}f_{5/2}(z)+\frac{3}{2}k_BT\frac{2}{n\lambda^3}\left[\frac{\partial}{\partial z}f_{5/2}(z)\right]\frac{\partial z}{\partial T}\\
&=\frac{15}{4}k_B\frac{2}{n\lambda^3}f_{5/2}(z)+\frac{3}{2}k_BT\frac{2}{n\lambda^3}f_{3/2}(z)\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T}\\
&=\frac{15}{4}k_B\,\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}+\frac{3}{2}k_BT\,\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T},
\end{aligned} \tag{4.1.92}$$

其中，我们使用了式(4.1.77)。下面求逸度对温度的偏导。应用逸度方程(4.1.77)，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial n}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T}\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z) = \frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z) + \frac{2}{\lambda^3}\frac{\partial}{\partial T}f_{3/2}(z) \\
&= \frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z) + \frac{2}{\lambda^3}\left[z\frac{\partial}{\partial z}f_{3/2}(z)\right]\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} \\
&= \frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{2}{\lambda^3}f_{3/2}(z) + \frac{2}{\lambda^3}f_{1/2}(z)\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T}.
\end{aligned}
\tag{4.1.93}
$$

因为系统的粒子数密度不随温度变化，所以

$$
\frac{\partial n}{\partial T} = 0. \tag{4.1.94}
$$

由是可得

$$
\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \tag{4.1.95}
$$

将此式[7]代入比热公式，最后得

$$
\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4}\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \tag{4.1.96}
$$

定容比热也可以从熵 s 求导获取，

$$
\frac{s}{k_B} = \frac{S}{N_t k_B} = \beta(u - \mu - \widetilde{J}) = \frac{5}{2}\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z. \tag{4.1.97}
$$

现在，我们回到Fermi-Dirac函数 $f_\nu(z)$。当 z 较小，即 $0 \le z < 1$（$\mu < 0$）时，我们有 $0 \le z\mathrm{e}^{-x} < 1,\ \forall x > 0$。于是，

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^x + 1} &= \frac{z\mathrm{e}^{-x}}{1 + z\mathrm{e}^{-x}} = z\mathrm{e}^{-x}\sum_{l=0}^{+\infty}(-)^l\left(z\mathrm{e}^{-x}\right)^l \\
&= \sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}\left(z\mathrm{e}^{-x}\right)^l = \sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}z^l\mathrm{e}^{-lx}.
\end{aligned}
\tag{4.1.98}
$$

将之代入Fermi-Dirac函数 $f_\nu(z)$ 的积分表示式，得

$$
\begin{aligned}
f_\nu(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\, x^{\nu-1}\sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}z^l\mathrm{e}^{-lx} = \sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}z^l\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\, x^{\nu-1}\mathrm{e}^{-lx} \\
&= \sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}\frac{z^l}{l^\nu}\frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}y\, y^{\nu-1}\mathrm{e}^{-y} = \sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}\frac{z^l}{l^\nu}.
\end{aligned}
\tag{4.1.99}
$$

上式为Fermi-Dirac函数 $f_\nu(z)$ 在区间 $0 \le z < 1$（$\mu < 0$）上的级数表示。特别是，当 z 很小很小时，我们可以取线性近似：$f_\nu(z) \simeq z,\ 0 \le z \ll 1$。此时，$f_\nu(z)$ 近似与 ν 无关。

当 $z > 1$（$\mu > 0$）时，令

$$
t = \ln z = \frac{\mu}{k_B T}.
$$

[7]该式表明，逸度 z 作为温度 T 的函数是严格单调递减的。如果将 z 看作 β 的函数，那么，它就是严格单调递增的。由此可知，z 与 T 或 β 是一一对应的。

那么，

$$z^{-1} = \mathrm{e}^{-t}.$$

于是，

$$\begin{aligned} f_\nu(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x-t}+1} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{t} \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x-t}+1} + \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_t^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x-t}+1}. \end{aligned} \tag{4.1.100}$$

注意到，

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{x}+1} = 1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{-x}+1},$$

式(4.1.100)右边的第一项的积分可化为如下形式，

$$\begin{aligned} \int_0^t \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x-t}+1} &= \int_0^t \mathrm{d}x \, x^{\nu-1} \left[1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{-(x-t)}+1}\right] \\ &= \int_0^t \mathrm{d}x \, x^{\nu-1} - \int_0^t \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{-(x-t)}+1} \\ &= \frac{1}{\nu} t^\nu - \int_0^t \mathrm{d}y \, \frac{(t-y)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{y}+1}. \end{aligned} \tag{4.1.101}$$

另外，式(4.1.100)右边的第二项的积分可变换为以下形式，

$$\int_t^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x-t}+1} = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}y \, \frac{(t+y)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{y}+1}. \tag{4.1.102}$$

将以上二式之结果返回式(4.1.100)，得

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu + \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{(t+x)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x}+1} - \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{t} \mathrm{d}x \, \frac{(t-x)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x}+1}. \tag{4.1.103}$$

关于上式右边的第三项，由于被积函数的分母含有指数函数 $\exp(x)$，因此，当 x 很大时，被积函数是指数式（$\exp(-x)$）衰减的。以是之故，当 $t \gg 1$ 时，我们有

$$\int_0^{t} \mathrm{d}x \, \frac{(t-x)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x}+1} \simeq \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{(t-x)^{\nu-1}}{\mathrm{e}^{x}+1}. \tag{4.1.104}$$

于是，当 t 很大时，我们近似有

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu + \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{1}{\mathrm{e}^{x}+1} \left[(t+x)^{\nu-1} - (t-x)^{\nu-1}\right]. \tag{4.1.105}$$

利用Taylor展开，

$$\begin{aligned} (t+x)^{\nu-1} - (t-x)^{\nu-1} &= \sum_{j=0}^{+\infty} C_{\nu-1}^{j} t^{\nu-1-j} x^j - \sum_{j=0}^{+\infty} C_{\nu-1}^{j} t^{\nu-1-j} (-x)^j \\ &= 2 \sum_{l=0}^{+\infty} C_{\nu-1}^{2l+1} t^{\nu-2l-2} x^{2l+1}, \end{aligned} \tag{4.1.106}$$

我们有

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu + \frac{2}{\Gamma(\nu)} \sum_{l=0}^{+\infty} C_{\nu-1}^{2l+1} t^{\nu-2l-2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x \, \frac{x^{2l+1}}{\mathrm{e}^{x}+1}. \tag{4.1.107}$$

当 $x>0$ 时，$\exp(-x)<1$。于是，

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x+1}=\frac{\mathrm{e}^{-x}}{\mathrm{e}^{-x}+1}=\sum_{j=1}^{+\infty}(-)^{j-1}\mathrm{e}^{-jx}. \tag{4.1.108}$$

这样，式 (4.1.107) 中的积分可写为如下形式[8]，

$$\begin{aligned}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{2l+1}}{\mathrm{e}^x+1}&=\sum_{j=1}^{+\infty}(-)^{j-1}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{2l+1}\mathrm{e}^{-jx}=\Gamma(2l+2)\sum_{j=1}^{+\infty}(-)^{j-1}\frac{1}{j^{2l+2}}\\&=\Gamma(2l+2)\left\{\sum_{j=1}^{+\infty}\frac{1}{j^{2l+2}}-\sum_{j=1}^{+\infty}\left[1+(-)^j\right]\frac{1}{j^{2l+2}}\right\}\\&=\Gamma(2l+2)\left\{\sum_{j=1}^{+\infty}\frac{1}{j^{2l+2}}-\sum_{m=1}^{+\infty}\frac{2}{(2m)^{2l+2}}\right\}\\&=\Gamma(2l+2)\left(1-\frac{1}{2^{2l+1}}\right)\sum_{j=1}^{+\infty}\frac{1}{j^{2l+2}}\\&=\Gamma(2l+2)\left(1-\frac{1}{2^{2l+1}}\right)\zeta(2l+2),\end{aligned} \tag{4.1.109}$$

其中，$\zeta(\nu)$ 是Riemann ζ 函数，

$$\zeta(\nu)=\sum_{j=1}^{+\infty}\frac{1}{j^\nu},\qquad 1<\nu<+\infty. \tag{4.1.110}$$

将上述结果返回式(4.1.107)，得

$$\begin{aligned}f_\nu(z)&=\frac{1}{\Gamma(\nu+1)}t^\nu+\frac{2}{\Gamma(\nu)}\sum_{l=0}^{+\infty}C_{\nu-1}^{2l+1}\Gamma(2l+2)\zeta(2l+2)\left(1-\frac{1}{2^{2l+1}}\right)t^{\nu-2l-2}\\&=\frac{1}{\Gamma(\nu+1)}t^\nu+\frac{2}{\Gamma(\nu)}\sum_{l=0}^{+\infty}\frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(2l+2)\Gamma(\nu-2l-1)}\Gamma(2l+2)\zeta(2l+2)\left(1-\frac{1}{2^{2l+1}}\right)t^{\nu-2l-2}\\&=\frac{1}{\Gamma(\nu+1)}t^\nu\left[1+2\sum_{l=0}^{+\infty}\frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(\nu-2l-1)}\left(1-\frac{1}{2^{2l+1}}\right)\zeta(2l+2)t^{-2l-2}\right].\end{aligned} \tag{4.1.111}$$

上式是Fermi-Dirac函数 $f_\nu(z)$ 在 $z\gg1$（$t\gg1$）时的级数表示[9]。

在大多数情形下，往往只要取 $l=0$ 项就足够了，

$$\begin{aligned}f_\nu(z)&=\frac{1}{\Gamma(\nu+1)}t^\nu\left[1+\nu(\nu-1)\zeta(2)t^{-2}+\cdots\right]\\&=\frac{1}{\Gamma(\nu+1)}(\ln z)^\nu\left[1+\frac{\pi^2}{6}\nu(\nu-1)(\ln z)^{-2}+\cdots\right],\end{aligned} \tag{4.1.112}$$

[8]注意到

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x-1}-\frac{1}{\mathrm{e}^x+1}=\frac{2}{\mathrm{e}^{2x}-1},$$

我们有

$$\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^x+1}=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{\nu-1}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^x-1}-\frac{2}{\mathrm{e}^{2x}-1}\right)=\left(1-\frac{1}{2^{\nu-1}}\right)\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^x-1},\quad \nu>1.$$

再利用本章下节式 (4.2.104)，即得本积分之结果，即式 (4.1.109)。

[9]回眸式(4.1.84)，一目了然。

其中，我们使用了Riemann ζ 函数的结果，

$$\zeta(2)=\frac{\pi^2}{6}.$$

特别地，当 $\nu=1/2,\ 3/2,\ 5/2$ 时，我们有如下结果，

$$f_{1/2}(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(\ln z)^{1/2}\left[1-\frac{\pi^2}{24}(\ln z)^{-2}+\cdots\right], \tag{4.1.113}$$

$$f_{3/2}(z)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln z)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}+\cdots\right], \tag{4.1.114}$$

$$f_{5/2}(z)=\frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\ln z)^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}+\cdots\right]. \tag{4.1.115}$$

现在，我们回到逸度方程，

$$f_{3/2}(z)=\frac{1}{2}n\lambda^3. \tag{4.1.116}$$

由递推公式知

$$\frac{\partial}{\partial z}f_{3/2}(z)=\frac{1}{z}f_{1/2}(z)>0, \qquad z>0, \tag{4.1.117}$$

故 $f_{3/2}(z)$ 是 z 的严格单调递增函数。将此结果与逸度方程结合，不难得知，$n\lambda^3$ 也是 z 的严格单调递增函数。反过来，也对，即 z 是 $n\lambda^3$ 的严格单调递增函数。于是，当 $n\lambda^3$ 很小时，z 也很小，我们可以用级数表示式(4.1.99)来处理 $f_{3/2}(z)$；当 $n\lambda^3$ 很大时，z 也很大，我们可以用级数表示式(4.1.111)来处理 $f_{3/2}(z)$。对于一般的情况，人们只能籍助于数值计算了。但是，这两种极限情况最为重要，下面，我们分别讨论之。

§4.1.8 高温低密度的情形

注意到 $\lambda\propto T^{-1/2}$，因此，$n\lambda^3$ 很小，$n\lambda^3\ll 1$，即意味着系统处在高温低密度的情形。此时，我们有

$$\sum_{l=1}^{+\infty}(-)^{l-1}\frac{z^l}{l^{3/2}}=\frac{1}{2}n\lambda^3. \tag{4.1.118}$$

它还可以写为以下的迭代形式，

$$z=\frac{1}{2}n\lambda^3+\frac{z^2}{2^{3/2}}-\frac{z^3}{3^{3/2}}+\cdots. \tag{4.1.119}$$

因此，头级近似为

$$z=\frac{1}{2}n\lambda^3. \tag{4.1.120}$$

它来源于 $f_{3/2}(z)$ 的头级近似，与此相应，我们应取近似，

$$f_\nu(z)=z. \tag{4.1.121}$$

于是，

$$\frac{P}{k_BT} = \frac{2}{\lambda^3}z = n, \tag{4.1.122}$$

$$u = \frac{3}{2}k_BT\frac{2}{n\lambda^3}z = \frac{3}{2}k_BT, \tag{4.1.123}$$

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4}\frac{z}{z} - \frac{9}{4}\frac{z}{z} = \frac{3}{2}. \tag{4.1.124}$$

这些结果与经典统计的结果完全一致。这就是说，在高温低密度的情形下，系统回到了经典统计。这也是不难理解的，因为当 $n\lambda^3 \ll 1$ 时，$z \ll 1$，所以

$$f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}+1} \simeq z\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2}n\lambda^3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}, \tag{4.1.125}$$

即Fermi-Dirac分布退化为Boltzmann分布。

如果超出头级近似，我们还可以计算量子统计对经典统计的修正，例如，对逸度 z 以及压强 P 的修正，

$$z = \frac{1}{2}n\lambda^3 + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \cdots . = \frac{1}{2}n\lambda^3 + \frac{1}{2^{7/2}}\left(n\lambda^3\right)^2 + \cdots, \tag{4.1.126}$$

$$\frac{P}{k_BT} = \frac{2}{\lambda^3}\left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \cdots\right) = n + \frac{1}{2^{7/2}}n^2\lambda^3 + \cdots . \tag{4.1.127}$$

上式具有维里展开（virial expansion）的形式，其第二维里系数是

$$\frac{1}{2^{7/2}}\lambda^3 = \frac{1}{2^5}\left(\frac{h^2}{\pi m k_BT}\right)^{3/2}. \tag{4.1.128}$$

这些修正并非来自相互作用，而是纯量子效应。对其它热力学量的修正可以类似地讨论，这里就不赘述了。

§4.1.9 低温高密度的情形

在低温高密度的情形下，$n\lambda^3 \gg 1$。此时，$z \gg 1$，我们有

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln z)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2} + \cdots\right] = \frac{1}{2}n\lambda^3. \tag{4.1.129}$$

上式可以变形为迭代方程，

$$\ln z = \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{8}n\lambda^3\right]^{2/3}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2} + \cdots\right]^{-2/3}. \tag{4.1.130}$$

于是，得化学势 μ 的迭代方程如下，

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)^{-2} + \cdots\right]^{-2/3}. \tag{4.1.131}$$

当温度趋于零时，$\mu/(k_BT) \to +\infty$，因此，

$$\varepsilon_F := \mu\big|_{T=0} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}. \tag{4.1.132}$$

此处的 ε_F 即是所谓的费密能（Fermi energy）。此时，Fermi-Dirac分布退化为阶跃函数，

$$f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1} = \begin{cases} 0, & \mu > \varepsilon_F, \\ 1, & \mu < \varepsilon_F, \end{cases} \qquad T \to 0\,\mathrm{K}. \tag{4.1.133}$$

除费密能 ε_F 外，在零温还经常定义费密波矢 k_F 与费密动量 p_F，

$$k_F := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon_F} = \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}, \tag{4.1.134}$$

$$p_F := \sqrt{2m\varepsilon_F} = \hbar k_F = \hbar\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}. \tag{4.1.135}$$

在低温而非零温时，迭代方程零阶解为

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3} = \varepsilon_F. \tag{4.1.136}$$

这就是说，零温解正好就是有限低温的零阶解。下一步迭代解为

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon_F\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\varepsilon_F}{k_BT}\right)^{-2}\right]^{-2/3} = \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\varepsilon_F}{k_BT}\right)^{-2}\right] \\ &= \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right], \end{aligned} \tag{4.1.137}$$

其中，T_F 是所谓的费密温度（Fermi temperature），

$$T_F := \varepsilon_F/k_B. \tag{4.1.138}$$

于兹可见，所谓的低温高密度与 $T \ll T_F$ 等价。

若精确至 $(T/T_F)^2$ 量级，那么，其它热力学量依次可得。首先，系统的压强 P 为

$$\begin{aligned} P &= nk_BT\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{2}{5}nk_BT\ln z\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}}{1+\frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}} = \frac{2}{5}nk_BT\ln z\left[1+\frac{\pi^2}{2}(\ln z)^{-2}\right] \\ &= \frac{2}{5}n\varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{\varepsilon_F}{k_BT}\right)^{-2}\right] = \frac{2}{5}n\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]. \end{aligned} \tag{4.1.139}$$

此式表明，即使在零温，理想费密气体仍有压强，这是Pauli不相容原理的表现。按照这一原理，至多只有一对自旋相反的费米子占据动量为零的态，其它的粒子均具有有限的动量，自然要产生零点压强（zero-point pressure）。

其次，系统的内能 u 为

$$u = \frac{3}{2}k_BT\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{3}{5}n\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right], \tag{4.1.140}$$

其中，右边的第一项是每个粒子的平均基态能。

再次，系统的比热 c_V 为

$$\begin{aligned} \frac{c_V}{k_B} &= \frac{15}{4}\,\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\,\frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \\ &= \frac{15}{4}\frac{2}{5}\ln z\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}}{1+\frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}} - \frac{9}{4}\frac{2}{3}\ln z\frac{1+\frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}}{1-\frac{\pi^2}{24}(\ln z)^{-2}} \\ &= \frac{\pi^2}{2}(\ln z)^{-1} = \frac{\pi^2}{2}\,\frac{k_BT}{\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2}\,\frac{T}{T_F}, \end{aligned} \tag{4.1.141}$$

上式表明，当温度趋于零时，定容比热线性地趋于零。

最后，系统的熵 s 为

$$\begin{aligned}\frac{s}{k_B} &= \frac{5}{2}\,\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z = \frac{5}{2}\,\frac{2}{5}\ln z\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}}{1+\frac{\pi^2}{8}(\ln z)^{-2}} - \ln z \\ &= \frac{\pi^2}{2}(\ln z)^{-1} = \frac{\pi^2}{2}\,\frac{T}{T_F}.\end{aligned} \tag{4.1.142}$$

由此可见，当 $T \to 0\,\mathrm{K}$，$s \to 0\,k_B$，符合热力学第三定律。

§4.2 理想玻色气体

§4.2.1 模型

考虑自旋为 0 的理想玻色气体，其哈密顿量 H 为

$$H = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \tag{4.2.1}$$

其中，$h(\mathbf{r})$ 是自由单粒子的哈密顿量，

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \tag{4.2.2}$$

m 为粒子的质量；$\psi(\mathbf{r})$ 为Schröinger标量场算子。同Pauli波场一样，Schrödinger场也是非相对论场，粒子具有质量，在一般温度下没有粒子的产生与湮灭现象，因此，系统的总粒子数守恒，不会随着温度的变化而改变。物理上，其统计平衡性质也应该用量子巨系综来描写，

$$\rho = \rho(K) = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta K}, \tag{4.2.3}$$

其中，

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{4.2.4}$$

$$K = H - \mu N, \tag{4.2.5}$$

$$\Xi = \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K}). \tag{4.2.6}$$

另外，K 中之 N 是粒子数，其表示如下，

$$N = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \tag{4.2.7}$$

统计算子 ρ 所需之化学势 μ 由系统的总粒子数守恒决定，

$$N_t = \mathrm{Tr}(N\rho(K)), \tag{4.2.8}$$

其中，N_t 就是总粒子数，它与温度 T 无关。此式即是自旋为 0 的玻色系统的化学势方程。

系统的压强 P，内能 U 和熵 S 分别为

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi, \tag{4.2.9}$$

$$U = \frac{1}{\Xi} \mathrm{Tr}(H\mathrm{e}^{-\beta K}), \tag{4.2.10}$$

$$S = k_B \beta \Big(\langle H \rangle - \mu \langle N \rangle - J \Big), \tag{4.2.11}$$

其中，V 是系统的体积，J 是热力学巨势，

$$J = -k_B T \ln \Xi = -pV. \tag{4.2.12}$$

§4.2.2 箱归一化表相

同Pauli场算子一样，我们可以用箱归一化的波函数来展开场算子 $\psi(\mathbf{r})$ 和 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$，

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{4.2.13a}$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}} \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{4.2.13b}$$

其中，$\mathbf{k}$ 是波矢，见式(4.1.25)，$c^\dagger_{\mathbf{k}}$ 和 $c_{\mathbf{k}}$ 分别是产生与湮灭算子，满足对易关系，

$$\big[c^\dagger_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'}\big] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}, \quad \big[c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'}\big] = 0, \quad \big[c^\dagger_{\mathbf{k}}, c^\dagger_{\mathbf{k}'}\big] = 0. \tag{4.2.14}$$

这些对易关系可由式(4.2.13)的逆变换导出。

将式(4.2.13)代入系统哈密顿量 H 和总粒子数算子 N，得

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}, \tag{4.2.15}$$

$$N = \sum_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}, \tag{4.2.16}$$

其中，$\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 是自由单粒子的能量，

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

现在，系统的压强 P 可以表为如下形式，

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln \left(\mathrm{Tr} \left(\mathrm{e}^{-\beta \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) n_{\mathbf{k}}} \right) \right), \tag{4.2.17}$$

其中，$n_{\mathbf{k}}$ 是能级 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 上的占据数，

$$n_{\mathbf{k}} = c^\dagger_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}. \tag{4.2.18}$$

仿照前一节的办法，上式中的迹可以化为和的乘积，

$$\begin{aligned} P &= \frac{k_B T}{V} \ln \left(\prod_{\mathbf{k}} \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) n_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{k_B T}{V} \ln \left(\prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)}} \right) \\ &= -\frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{k}} \ln \Big(1 - \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)} \Big). \end{aligned} \tag{4.2.19}$$

此处，关于占据数 $n_{\mathbf{k}}$ 的求和与前节不同，因为 $n_{\mathbf{k}}$ 不再受Pauli不相容原理的限制，它可以取所有非负的整数。在上式的求和中，我们实际上已经隐含地假定了如下条件，

$$0 \le \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)} < 1, \qquad \forall \mathbf{k}. \tag{4.2.20}$$

注意到

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 \ge 0, \qquad \forall \mathbf{k},$$

上述条件等价于

$$-\infty < \mu < 0, \quad \text{or} \quad 0 < z < 1, \tag{4.2.21}$$

其中，z 是系统的逸度，

$$z = \exp(\beta\mu).$$

由于在巨系综中化学势或逸度是由化学势方程决定的，因此，上述假定之正确与否尚待化学势方程之检验（verification），见后。

系统的总粒子数 N_t 和内能 U 均可用各个能级上的平均占据数表出，

$$N_t = \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle, \tag{4.2.22}$$

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle, \tag{4.2.23}$$

其中，$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ 是为能级 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 上粒子的平均占据数，

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \mathrm{Tr}(n_{\mathbf{k}}\, \rho(K)). \tag{4.2.24}$$

平均占据数 $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ 亦可仿前节之法求出，

$$\begin{aligned}
\langle n_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{+\infty} n_{\mathbf{k}}\, \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k}}}}{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k}}}} = -\frac{\partial}{\partial\eta} \ln\left(\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\eta n_{\mathbf{k}}}\right)\Bigg|_{\eta=\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)} \\
&= -\frac{\partial}{\partial\eta} \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\eta}\right)^{-1}\Big|_{\eta=\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}.
\end{aligned} \tag{4.2.25}$$

在上式的推导中，我们使用了条件(4.2.21)。此式之最后结果就是所谓的Bose-Einstein分布（Bose-Einstein distribution）b，

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = b(\varepsilon_{\mathbf{k}}) := \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}. \tag{4.2.26}$$

将上式返回给系统的总粒子数 N_t 和内能 U，得

$$N_t = \sum_{\mathbf{k}} b(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}, \tag{4.2.27}$$

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} b(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}. \tag{4.2.28}$$

现在，我们来验证化学势条件(4.2.21)。为此，我们将上述化学势方程写为以下形式，

$$N_t = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}. \tag{4.2.29}$$

首先，我们证明，当上方程的解存在，并且解满足 $0 < z < 1$ 时，它的解是唯一的.假如上方程存在两解，设为 z_1 和 z_2，$z_1 \neq z_2$，那么，

$$N_t = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z_1^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}, \tag{4.2.30}$$

$$N_t = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z_2^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}. \tag{4.2.31}$$

两式相减，得

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{z_1^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1} - \frac{1}{z_2^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}\right] \\ &= \left(z_2^{-1} - z_1^{-1}\right) \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}{\left(z_1^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1\right)\left(z_2^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1\right)} \neq 0. \end{aligned} \tag{4.2.32}$$

矛盾。因此，当方程(4.2.29)的解存在且满足 $0 < z < 1$ 时，它的解是唯一的。下面，我们证明满足条件 $0 < z < 1$ 的解是存在的。考虑如下的实变实值函数，

$$g(z) = N_t - z\sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}{1 - z\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}, \quad \beta \in (0, +\infty). \tag{4.2.33}$$

对于固定的 β，显然，

$$g(z)\Big|_{z=0} = N_t > 0. \tag{4.2.34}$$

又，

$$z\sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}{1 - z\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}} \to +\infty, \qquad z \to 1-. \tag{4.2.35}$$

所以，我们总可以找到一个足够大的整数 m，使得

$$z\sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}{1 - z\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}}\Big|_{z=1-1/m} > N_t. \tag{4.2.36}$$

换句话说，我们总可以找到一个足够大的整数 m，使得

$$g(z)\Big|_{z=1-1/m} < 0. \tag{4.2.37}$$

由于 $g(z)$ 是连续函数，因此，根据介值定理，一定存在一个 $\xi \in (0, 1 - 1/m)$，使得

$$g(z)\Big|_{z=\xi} = 0. \tag{4.2.38}$$

这就是说，对于任一固定的 $\beta \in (0, +\infty)$，方程 $g(z) = 0$ 在区间 $(0, 1)$ 上一定有解。易知，当 $z \in (0, 1)$ 时，方程 $g(z) = 0$ 与方程(4.2.29)等价。这就意味着，方程(4.2.29)存在满足条件 $0 < z < 1$ 的解，并且该解还是唯一的。

综上所述，化学势条件(4.2.21)是成立的。因此，我们以前的那些推导是合理的，没有逻辑矛盾的。

换一个角度看，以上的叙述实际上已经证明了，在任意有限温度下，化学势方程之具有物理意义的解不但是存在的，而且是唯一的[10]。当然，所有这些结论都是在系统体积很大而有限的条件下才是成立的。当系统之体积趋于无穷时，在热力学极限下，事情会变得有所不同，我们将在下一小节详细考虑它。

§4.2.3 热力学极限与Bose-Einstein凝聚

在系统体积 V 有限的情形下，化学势方程也可表为如下形式，

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{N}(\omega) \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1}, \tag{4.2.39}$$

其中，n 是系统的粒子数密度，$\mathcal{N}(\omega)$ 是系统的态密度，

$$n = \frac{N_t}{V}, \tag{4.2.40}$$

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.2.41}$$

方程(4.2.39)与方程(4.2.29)等价，只是表述形式不同而已，后者使用了态密度，因而，二者的解是一样的，解的范围都是：$0 < z < 1$，或者，$-\infty < \mu < 0$。

现在，取热力学极限，方程(4.2.39)化为如下形式，

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{D}(\omega) \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1}, \tag{4.2.42}$$

其中，

$$\mathcal{D}(\omega) = \lim_{V\to+\infty} \mathcal{N}(\omega) = \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.2.43}$$

$\mathcal{D}(\omega)$ 是新的态密度，它是原态密度 $\mathcal{N}(\omega)$ 的极限。仿照前节的方法，易知

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\theta(\omega)|\omega|^{1/2}. \tag{4.2.44}$$

比较Bose-Einstein分布 $b(\omega)$ 与Fermi-Dirac分布 $f(\omega)$，

$$b(\omega) = \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1}, \tag{4.2.45}$$

$$f(\omega) = \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} + 1}, \tag{4.2.46}$$

易知，当 $z \to 0+$，二者将有共同的极限——Boltzmann分布。此时，Bose-Einstein分布与Fermi-Dirac分布趋于统一，没有分别。由理想费密气体的结果，我们得知，对于一个确定的系统（此时粒子数密度是固定不变的），该极限存在于高温区。由此容易猜想，对于一个确定的理想玻色气体系统而

[10]正如前文曾经提到的，化学势方程在任意有限温度下具有实数解是巨系综成立的必要条件。本小节的叙述说明，当系统体积巨大而有限时，该必要条件是成立的。在热力学极限下，该问题与Bose-Einstein凝聚有关，详见下一小节。

言，此极限也应存在于高温区中。换句话说，理想玻色气体的化学势在高温区应该是存在并且唯一的。下面，我们来证明，这个推测是正确的。

为此，我们先来引进一个温度 T_c，它是由下式定义的，

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{D}(\omega) \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c \omega} - 1}, \tag{4.2.47}$$

其中，

$$\beta_c = \frac{1}{k_B T_c}.$$

我们来验证这个定义是成立的。直接利用上述态密度，上定义式可写为

$$\begin{aligned} n &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \omega^{1/2} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c \omega} - 1} \\ &= \frac{2\pi}{h^3}(2mk_B T_c)^{3/2} \int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1}. \end{aligned} \tag{4.2.48}$$

上式表明，只要广义Riemann积分（improper Riemann integral），

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1},$$

是收敛的，上述定义就是成立的。该积分的收敛性是容易判断的，并且还可算出如下[11]，

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

于是，我们得到

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right)^{2/3}. \tag{4.2.49}$$

验证完毕。

下面，我们来证明，当 $T > T_c$ 时，理想玻色气体的化学势 μ 是存在而且唯一的。这个断言显然包括了上述的推测。首先，我们可以断定化学势方程解的区域必须为 $\mu \leq 0$（$0 \leq z \leq 1$）。这是因为，如果 $\mu > 0$（$z > 1$），那么，必有一部分单粒子态上的平均占据数小于零，例如，基态 $\mathbf{k} = 0$ 就是如此，

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle\Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}\Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu} - 1} < 0. \tag{4.2.50}$$

这显然是不合法的，没有物理意义。因此，$\mu > 0$（$z > 1$）不是物理的解区，我们应该在区间 $\mu \leq 0$（$0 \leq z \leq 1$）寻找化学势方程的解。考虑函数 $g(z)$，

$$\begin{aligned} g(z) &:= n - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{D}(\omega) \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1} \\ &= n - \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \omega^{1/2} \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1}. \end{aligned} \tag{4.2.51}$$

由于

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \omega^{1/2} \frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega} - 1} = z \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \omega^{1/2} \frac{\mathrm{e}^{-\beta\omega}}{1 - z\mathrm{e}^{-\beta\omega}} \to 0, \qquad z \to 0, \tag{4.2.52}$$

[11] 参见本节后面式 (4.2.104)

因此，

$$g(z)\Big|_{z=0} > 0. \tag{4.2.53}$$

又，当 $T > T_c$ 时，$\beta < \beta_c$，故

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} > \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1}, \qquad \forall\omega > 0. \tag{4.2.54}$$

于是，

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} > \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1}. \tag{4.2.55}$$

这意味着

$$\begin{aligned} g(z)\Big|_{z=1} &= n - \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} \\ &< n - \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1} \\ &= 0. \end{aligned} \tag{4.2.56}$$

现在，注意到 $g(z)$ 为 z 的连续函数，因此，由介值定理，对于每一个确定的 T（$T > T_c$），必存在一个 $z \in (0,1)$ $\big(\mu \in (-\infty, 0)\big)$ 使得 $g(z) = 0$。至若唯一性，可仿前面有限体积之情形，用反证法证之。

至此，我们已经证得，当 $T > T_c$ 时，理想玻色气体的化学势 μ 是存在而且唯一的，并且 $\mu \in (-\infty, 0)$（$0 < z < 1$）。当 $T \le T_c$ 时，事情会怎样？容易知道，此时化学势 $\mu \notin (-\infty, 0)$。这是因为，如果 $\mu \in (-\infty, 0)$，那么 $0 < z < 1$。于是，

$$\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} < \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} < \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1}, \qquad \forall T \le T_c,\ \forall\omega > 0. \tag{4.2.57}$$

是故，

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} &< \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} \\ &< \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1}, \qquad \forall T \le T_c. \end{aligned} \tag{4.2.58}$$

因此，

$$\begin{aligned} n &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1} \\ &> \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}, \qquad \forall T \le T_c. \end{aligned} \tag{4.2.59}$$

这蕴含着，当 $T \le T_c$ 时，$\mu \in (-\infty, 0)$ 不是化学势方程的解。前面，已经指出，$\mu > 0$ 不是物理的解区。因此，当 $T \le T_c$ 时，化学势方程如果存在解的话，它只能是 $\mu = 0$（$z = 1$）。从 T_c 的定义，容易知道，当 $T = T_c$ 时，$\mu = 0$（$z = 1$）确实是化学势方程的解。然而，当 $T < T_c$ 时，$\mu = 0$（$z = 1$）不可能是化学势方程的任何解，这是因为

$$\begin{aligned} n &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta_c\omega}-1} \\ &> \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}, \qquad \forall T < T_c. \end{aligned} \tag{4.2.60}$$

如此说来，巨系综似乎对理想玻色气体是不成立的了，至少在$T<T_c$时是如此，因为此时化学势方程没有物理解。然而，从物理的角度看，巨系综在$T<T_c$没有理由不成立，因为化学势方程来源于粒子数守恒。如果系统的粒子数在高温区$T\geq T_c$能够守恒，那么，不存在什么理由，它在低温区$T<T_c$不再守恒。这是因为，在高温区，平均地讲，微观粒子更加活跃，因而更加有利于粒子的产生与湮灭现象或化学反应的发生。这样看来，化学势方程在低温区$T<T_c$的无解应该是表观的、非本质的，一定还有深刻的物理原因，我们暂时还没有考虑到，它可以使得化学势方程能够在低温区$T<T_c$恢复成立，并且获得物理解。这种暂时还没有考虑到的物理原因，按照Einstein的观点，就是相变（phase transition）。Einstein认为，当$T<T_c$ 时，系统会产生凝聚，并进入新相。习惯上，称这种相变为玻色-爱因斯坦凝聚（Bose-Einstein condensation，简写为BEC）。

当$\mu<0$ （$z<1$）时，玻色分布是普通的、正常的实值函数，处处有限，

$$b(\mathbf{k})=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}<+\infty,\qquad \forall\mathbf{k}\in\mathbb{R}^3. \tag{4.2.61}$$

Einstein认为，此时求和化积分，

$$\begin{aligned}n&=\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}=\lim_{\Delta\mathbf{k}\to0}\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}\Delta\mathbf{k}\\&=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}=\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1},\end{aligned} \tag{4.2.62}$$

是成立的，因为此时被积函数是连续而有界的[12]，

$$0\leq b(\mathbf{k})\leq\frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu}-1},\qquad \forall\mathbf{k}\in\mathbb{R}^3. \tag{4.2.63}$$

易知，式(4.2.62)即是式(4.2.42)，它是化学势方程，适用于$T>T_c$的情形。

按照Einstein的意见，当$T\leq T_c$时，化学势将固定在$\mu=0$ （$z=1$）。这是因为，如果$\mu<0$（$z<1$），那么，按上面的分析，必定有

$$n=\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}. \tag{4.2.64}$$

然而，业已指出，当$T\leq T_c$时，上式是不可能成立的。矛盾。

当$\mu=0$ （$z=1$）时，玻色分布不再是正常的实值函数，它在基态$\mathbf{k}=0$上发散，取值于无穷，

$$\langle n_{\mathbf{k}}\rangle\Big|_{\mathbf{k}=0}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\Big|_{\mathbf{k}=0}=+\infty. \tag{4.2.65}$$

Einstein指出，此时，来自基态的贡献特别重要，它可以与整个和相比拟，应当从求和中劈裂出来，单独处理，

$$n=\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}=n_0+\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}{\sum_{\mathbf{k}}}'\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}, \tag{4.2.66}$$

其中，${\sum_{\mathbf{k}}}'$表示求和不包含基态$\mathbf{k}=0$，n_0为基态上的平均占据数密度，

$$n_0:=\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\langle n_{\mathbf{k}}\rangle\Big|_{\mathbf{k}=0}=\frac{\infty}{\infty}. \tag{4.2.67}$$

[12]被积函数有界是Riemann积分存在的必要条件。换句话说，Riemann积分不能处理无界函数。

在上式中，极限是未定的，使用普通的数学方法难以判断其值为何。但是，现在，可以用物理的方法——粒子数守恒——确定之。对式(4.2.66)移项，得

$$\begin{aligned}
n_0 &= n - \lim_{\Delta\mathbf{k}\to 0}\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\Delta\mathbf{k} = n - \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3\setminus\{(0,0,0)\}}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\\
&= n - \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\lim_{\eta\to 0+}\int_{\eta}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} = n - \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}\\
&= n - \frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x-1}. \qquad (4.2.68)
\end{aligned}$$

进一步，利用式(4.2.48)，得

$$n_0 = n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]. \qquad (4.2.69)$$

上式表明，当 $T<T_c$ 时，$n_0>0$。这就是说，当 $T<T_c$ 时，系统中将有宏观量级的粒子聚集于基态之上。当 $T=0$ K 时，$n_0=n$。这意味着，在绝对温度零度，系统中所有的粒子都将集中在基态之上。这种在 $T<T_c$ 时发生的聚集、集中就是所谓的玻色-爱因斯坦凝聚。

又，当 $T>T_c$ 时，$\mu<0$，

$$n_0 = \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\langle n_{\mathbf{k}}\rangle\Big|_{\mathbf{k}=0} = \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu}-1} = 0. \qquad (4.2.70)$$

联合以上两式，我们有

$$\frac{n_0}{n} = \begin{cases} 0, & T\geq T_c,\\ 1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, & T<T_c. \end{cases} \qquad (4.2.71)$$

具有这种性质的参变量，Landau谓之序参量（order parameter），其中，T_c 谓之转变温度。按照Landau的意见，这种转变就是相变，因此，序参量可用于描写相变。如果序参量在转变点是连续的，就称该相变为连续相变，或二级相变；如果它在转变点不连续，就称该相变为一级相变。现在，n_0/n 在 T_c 是连续的，故理想玻色气体的BEC属于连续相变。

以上是Einstein关于理想玻色气体低温性质的基本观点。从中不难看出，Einstein处理理想玻色气体低温性质的主要数学工具是Riemann积分。如所周知，Riemann积分要求被积函数必须有界，因而，它是无法处理无界函数的。这是Einstein要劈裂求和的基本理由，见式(4.2.66)。下面，为了方便，我们将称之为Einstein劈裂。从Riemann积分的观点看，Einstein劈裂自是无可厚非的。然而，这里存在的问题是，此处求和该当化为怎样之积分。在数学中，积分非只一种。除Riemann积分外，最常用的就是Lebesgue积分了，它是Riemann积分的推广。从数学的观点看，这儿的积分至少应当看作Lebesgue积分。理由有两点：（1）概率统计的基础是Lebesgue积分。（2）量子力学所涉及的积分至少是Lebesgue积分，甚至是Lebesgue积分的推广——线性泛函在某点上的取值，例如，

$$\delta[f] = f(0). \qquad (4.2.72)$$

由是可知，量子统计作为量子力学与概率统计的交叉，所用之积分起码是Lebesgue积分，甚至是线性泛函在某点上的取值。回到目前，这儿的积分自然应该放在量子统计的框架下来考量，因而它起码

是Lebesgue积分。作为Riemann积分的推广，Lebesgue积分是可以处理无界函数的，它许可被积函数取值于无穷。因此，从Lebesgue积分的角度看，Einstein劈裂的理由是不存在的。然而，Lebesgue积分比Riemann积分更为灵活方便，这种劈裂仍是许可的，而且劈裂与否，并不影响结果。于是，我们有

$$\begin{aligned}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} &= \lim_{\Delta\mathbf{k}\to 0}\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\Delta\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\\ &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3\setminus\{(0,0,0)\}}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}+\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\{(0,0,0)\}}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}.\end{aligned} \tag{4.2.73}$$

与式(4.2.66)对比，得

$$n_0 = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\{(0,0,0)\}}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}. \tag{4.2.74}$$

上式表明，n_0 实为在单点集 $\{\mathbf{k}=0\}$ 上的Lebesgue积分。由于单点集 $\{\mathbf{k}=0\}$ 的Lebesgue测度为零，而零测集上的Lebesgue积分恒为零[13]，因此，

$$n_0 \equiv 0, \qquad \forall T \le T_c. \tag{4.2.75}$$

按照这样的方式，我们就完全定出了 n_0 作为未定型极限的取值：

$$n_0 = \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\langle n_{\mathbf{k}}\rangle\Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{\infty}{\infty} = 0. \tag{4.2.76}$$

值得指出的是，在Riemann积分的框架下，n_0 的取值是无法确定的。然而，在它的推广——Lebesgue积分——之下，n_0 虽是未定型的极限，但是其取值则是完全确定的。这里，我们之所以能够搞定（fix）未定型的极限，当然是因为Lebesgue 积分理论比Riemann积分理论先进（advanced）：前者能够直接处理发散的函数，后者则不能。这也是数学家要开发Lebesgue积分的主要原因之一。如此看来，n_0 的取值并不随温度而改变，与式(4.2.69)矛盾。令人十分遗憾，Einstein的物理直觉与数学并不协调一致：若遵照Einstein的观点，则粒子数是可以守恒的，化学势方程仍然成立，Gibbs巨系综仍可应用，系综理论没有问题；若遵循Lebesgue积分，则粒子数守恒不能保持，化学势方程不再成立，乃至Gibbs巨系综不可应用，系综理论出了问题。进退维谷，壁立万仞！此时此刻，斯情斯景，让人容易联想到Dirac δ 函数之命运。依Dirac原意，δ 函数有如下之性质，

$$\delta(x) = \begin{cases}+\infty, & x=0\\ 0, & x\neq 0,\end{cases} \tag{4.2.77}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\delta(x) = 1. \tag{4.2.78}$$

在此，与Einstein相同，Dirac的物理直觉是，发散函数在单点集上的积分不等于零。二者的不同之处在于，Dirac认为这样的积分应该恒等于1，而Einstein则更为激进，他不但认为这样的积分可以不等于零，而且认为，这样的积分在不同的情况下还可以取得不同的值。我们还可以更为形象地咀精嚼华，

[13]无论被积函数在零测集上的值如何分布，即使它在每一点上都是无穷大，零测集上的积分亦恒等于零。例如，直线虽然无限长，但其面积和体积恒为零，平面虽面积无限大，但其体积恒为零。由是可知，修改被积函数在零测集上值的分布不影响积分；添加有限个零测集于积分区域之上，或是从积分区域之上移除有限个零测集亦不影响积分。特别是，<u>被积函数在零测集上的发散，是不会影响积分的</u>。

细细地品味欣赏两位大师的风采。从几何上看，Dirac的直觉就是，射线的面积恒等于1；Einstein的直觉则是，射线的面积可以等于0，也可以等于1，还可以等于其它的数。毋庸置疑，Dirac对于δ函数的洞察力在物理上成就非凡，但是，从数学的观点看，却是错误乃至荒谬的：射线的面积不可能为1，只能恒等于零。经过Schwatz等数学大师的不懈努力，近代分析已然澄清，Dirac δ 函数不是普普通通的函数，而是广义函数，是线性泛函[14]。检点Dirac的结果，数学家发现，Dirac本人虽不自觉，却正是在线性泛函的意义下使用δ函数的——Dirac获得了救赎，他是幸运的。物理学家的直觉与开拓，数学家的严密和抽象，兹二者，并行不悖，相得益彰！正确直觉洞察开拓的结果，一定可以用严密抽象的数学语言来表述。狄氏之δ函数，特一例尔，余例甚夥。返照BEC，数学物理，两不协和，何去何从，迄无定论，其事尚属猜想，其实尚待澄清。继往开来，今正是时。数子勉之哉，风流由尔振！

在此，还有两事值得一提。其一，象式(4.2.66)这样的求和化积分并不只是出现在理想玻色气体的场合，它还出现在其它场合，例如，铁磁体的低温性质，

$$
\begin{aligned}
\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\in\mathrm{BZ}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} &= \lim_{\Delta\mathbf{k}\to 0}\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\mathbf{k}\in\mathrm{BZ}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}\Delta\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathrm{BZ}}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} \\
&\simeq \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}\mathbf{k}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} = \frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x-1} \\
&\propto T^{3/2}, \qquad T\to 0\ \mathrm{K},
\end{aligned}
\tag{4.2.79}
$$

其中，BZ代表第一布里渊区（the first Brillouin zone）。由此即得布洛赫的$T^{3/2}$律（Bloch $T^{3/2}$ law）。布洛赫$T^{3/2}$律是关于铁磁体低温磁化的著名定律，由布洛赫最早求得，并与试验一致。引人注意的是，布洛赫并未作Einstein之劈裂。于是，数学物理，琴瑟和鸣，各臻其妙，共奏凯旋！

其二，既然线性泛函是Lebesgue积分的推广，我们可以直接使用线性泛函来处理求和化积分的问题。有关线性泛函的分布理论已经是非常成熟的数学理论。如此，我们便可以充分地享用近代数学的成果了。在引进态密度时，我们正是这样考虑的，在那里，我们引用了Dirac δ函数。因此，态密度是广义函数。于是，有关广义函数的各种运算，人们都可以放心大胆地应用了。其中，最重要的就是分析运算，例如，求导、极限、级数等，这些分析运算不但自身的适用条件很宽、很轻松，就是交换它们次序的条件也是很宽、很轻松的。以下为一实例，读者可以与式(4.2.73) 对比一下，二者结果是一致的。

$$
\begin{aligned}
\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}})\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} \\
&= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\sum_{\mathbf{k}}\delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}})\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}
\end{aligned}
$$

[14]按照近代分析，含有δ函数的所谓“积分”实非积分，而是δ函数作为线性泛函对某普通函数的作用，作用的结果是取一数值:

$$\delta[f]=(\delta,f)=f(0).$$

该作用的许多性质与积分是一样的，直观上很象积分。在物理学文献书籍中，大家仍然喜欢将此作用直观地写作积分，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\delta(x)f(x)=f(0).$$

这样书写，应用起来很是方便的。遵照惯例，本书亦如此。但在心中铭记线性泛函这个概念有时是要紧的。

$$
\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \mathcal{D}(\omega) \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1},
\end{aligned} \tag{4.2.80}
$$

其中，$\mathcal{D}(\omega)$ 是态密度，

$$
\mathcal{D}(\omega) := \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.2.81}
$$

由上定义可知，各个微观态对态密度的贡献是均衡的、同权重的、绝对平等的，没有哪一个微观态比其它微观态占优。特别是，基态 $\mathbf{k}=0$ 与任一非基态 $\mathbf{k}\neq 0$ 平等。这就是说，这样定义的态密度对基态 $\mathbf{k}=0$ 没有任何的抑制。我们不必担心基态的贡献受损。之所以能够如此，当然是搭便车，享受了广义函数的福利。该车最是豪华舒适，福利之广大，莫可思议。如若不信，享用完下面的大餐——广义微分——便知，

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}(\omega) &= \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \lim_{\Delta\mathbf{k}\to 0} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \frac{\Delta\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, k^2 \theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} \theta(\omega-\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \left[\frac{2}{3} \theta(\omega) |\omega|^{\frac{3}{2}} \right] \\
&= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \theta(\omega) |\omega|^{1/2}.
\end{aligned} \tag{4.2.82}
$$

如何？若是普通的导数，味道就没有这么鲜美了：我们两次交换了求导与极限的次序，第一个极限是关于波矢 $\mathbf{k}$ 的无穷和，第二个极限是热力学极限。如果好事抑或愿意，还可以作第三次与极限的交换，

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}(\omega) &= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \varepsilon^{\frac{1}{2}} \theta(\omega-\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \theta(\varepsilon) |\varepsilon|^{\frac{1}{2}} \theta(\omega-\varepsilon) \\
&= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \theta(\varepsilon) |\varepsilon|^{\frac{1}{2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega} \theta(\omega-\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \theta(\varepsilon) |\varepsilon|^{\frac{1}{2}} \delta(\omega-\varepsilon) \\
&= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \theta(\varepsilon) |\varepsilon|^{\frac{1}{2}} \delta(\varepsilon-\omega) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \theta(\omega) |\omega|^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{4.2.83}
$$

如是，广义函数羽化登仙而为普通函数矣，妙！实在是妙！闲话少说，继续享受上门服务，

$$
\begin{aligned}
\lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} &= \mathcal{D}[b] = (\mathcal{D}, b) \\
&= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}\omega\, \theta(\omega) |\omega|^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} \\
&= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\, \omega^{1/2} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}
\end{aligned}
$$

$$= \frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x-1}$$
$$= \frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\Gamma\left(\frac{3}{3}\right)\zeta\left(\frac{3}{3}\right), \tag{4.2.84}$$

其中，b 为如下的玻色分布，

$$b = b(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}. \tag{4.2.85}$$

在此，广义函数的作用，一退而为实数域 $\mathbb{R}$ 上的Lebsegue积分，再退而为无限区间 $(0,+\infty)$ 上的广义Riemann 积分，到家了！此趟旅行比庄子之逍遥游如何？

此外，易知，

$$\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\widetilde{\mathcal{D}}(\omega)\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}, \tag{4.2.86}$$

其中，

$$\widetilde{\mathcal{D}}(\omega) = \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\delta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\int_{\mathbb{R}^3\setminus\{(0,0,0)\}}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.2.87}$$

注意到，

$$\int_{\mathbb{R}^3\setminus\{(0,0,0)\}}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int_{\mathbb{R}^3}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}). \tag{4.2.88}$$

在上式之右边，我们增加了一个直线段的四维体积。该直线段之底端位于坐标原点 $(0,0,0)$，其高不超过 1，其三维横截面面积等于零，因此，其四维体积自然恒等于零，

$$\int_{\{(0,0,0)\}}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 0. \tag{4.2.89}$$

于是乎，我们有

$$\widetilde{\mathcal{D}}(\omega) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\theta(\omega-\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \mathcal{D}(\omega). \tag{4.2.90}$$

由此可知，

$$\begin{aligned}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} &= \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\widetilde{\mathcal{D}}(\omega)\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{D}(\omega)\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}\\ &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1}.\end{aligned} \tag{4.2.91}$$

这就再一次证得了

$$n_0 = \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} - \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}-1} \equiv 0, \qquad \forall T\le T_c. \tag{4.2.92}$$

在这个证明的过程之中，我们只增减了一根有限长直线段的四维体积，它当然等于零，这比在式(4.2.73)中增减一根射线的四维体积容易理解多了。

§4.2.4 其它热力学函数

现在，我们来讨论BEC对其它热力学量的影响。我们将主要讨论压强、内能和熵。

首先，系统的压强 P 在热力学极限下可写为

$$\begin{aligned}\frac{P}{k_BT} &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi = -\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}\right)\\ &= -\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{D}(\omega)\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right)\\ &= -\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\omega^{1/2}\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta(\omega-\mu)}\right).\end{aligned}\tag{4.2.93}$$

上式还可以进一步化简，首先，我们将其积分无量纲化，令 $x=\beta\omega$ ，$z=\exp(\beta\mu)$ ，得

$$\frac{P}{k_BT} = -\frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,x^{1/2}\ln\left(1-z\mathrm{e}^{-x}\right).\tag{4.2.94}$$

然后，进行分部积分，得

$$\begin{aligned}\frac{P}{k_BT} &= -\frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\frac{2}{3}\left[x^{3/2}\ln\left(1-z\mathrm{e}^{-x}\right)\Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty}x^{3/2}\mathrm{d}\ln\left(1-z\mathrm{e}^{-x}\right)\right]\\ &= \frac{2\pi}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\frac{2}{3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{3/2}}{z^{-1}\mathrm{e}^x-1} = \frac{1}{\lambda^3}g_{5/2}(z),\end{aligned}\tag{4.2.95}$$

其中，λ 是平均热波长，

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}},\tag{4.2.96}$$

$g_\nu(z)$ 是Bose-Einstein函数（Bose-Einstein function），

$$g_\nu(z) := \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\mathrm{e}^x-1}\quad\big(0<z<1,\ \nu>0;\ \ z=1,\ \nu>1\big).\tag{4.2.97}$$

其次，系统的内能 U 在热力学极限下可写为

$$\begin{aligned}u &:= \lim_{V\to+\infty}\frac{U}{\langle N\rangle} = \frac{1}{n}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-1}\\ &= \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\mathcal{D}(\omega)\frac{\omega}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1} = \frac{1}{n}\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\omega^{3/2}}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\omega}-1}\\ &= \frac{3}{2}k_BT\,\frac{1}{n\lambda^3}g_{5/2}(z).\end{aligned}\tag{4.2.98}$$

最后，系统的熵 S 为

$$\begin{aligned}s &:= \lim_{V\to+\infty}\frac{S}{\langle N\rangle} = k_B\beta\lim_{V\to+\infty}\left(\frac{\langle H\rangle}{\langle N\rangle}-\mu+\frac{1}{n}P\right)\\ &= k_B\beta\left(u-\mu+\frac{1}{n}P\right).\end{aligned}\tag{4.2.99}$$

无量纲化，得

$$\frac{s}{k_B} = \frac{5}{2}\frac{1}{n\lambda^3}g_{5/2}(z) - \ln z.\tag{4.2.100}$$

欲继续下去，我们需要加强对Bose-Einstein函数 $g_\nu(z)$ 的了解。由于 $0 \le z \le 1$，当 $x > 0$ 时，我们有 $z\exp(-x) < 1$，因此，

$$\frac{1}{z^{-1}\mathrm{e}^x - 1} = \frac{z\mathrm{e}^{-x}}{1 - z\mathrm{e}^{-x}} = \sum_{l=1}^{+\infty} z^l \mathrm{e}^{-lx}, \qquad x > 0. \tag{4.2.101}$$

于是，

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{l=1}^{+\infty} z^l \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, x^{\nu-1} \mathrm{e}^{-lx} = \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{z^l}{l^\nu}. \tag{4.2.102}$$

由是可知，当 z 很小，也就是说，当 $0 \le z \ll 1$ 时，我们有

$$g_\nu(z) \simeq z. \tag{4.2.103}$$

即此时Bose-Einstein函数 $g_\nu(z)$ 近似与 ν 无关。又，当 $z = 1$ 时，

$$g_\nu(1) = \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{1}{l^\nu} = \begin{cases} \zeta(\nu), & \nu > 1, \\ +\infty, & 0 < \nu \le 1. \end{cases} \tag{4.2.104}$$

Bose-Einstein函数 $g_\nu(z)$ 的另一条重要性质是下面的递推关系（recurrence relation），

$$z\frac{\partial}{\partial z} g_\nu(z) = g_{\nu-1}(z), \qquad \nu > 1. \tag{4.2.105}$$

它可从 $g_\nu(z)$ 的上述级数表示(4.2.102)导出，或直接从定义导出，

$$\begin{aligned} z\frac{\partial}{\partial z} g_\nu(z) &= \frac{z}{\Gamma(\nu)} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{\nu-1}\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x - z)^2} \\ &= \frac{z}{\Gamma(\nu)} \left[-\frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^x - z}\Big|_0^{+\infty} + (\nu - 2) \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{\nu-1}}{\mathrm{e}^x - z} \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu-1)} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^{\nu-2}}{z^{-1}\mathrm{e}^x - 1} = g_{\nu-1}(z). \end{aligned} \tag{4.2.106}$$

有了此递推关系，我们就可以求定容比热 c_V 了，

$$c_V := T\frac{\partial s}{\partial T}. \tag{4.2.107}$$

首先，当 $T \ge T_c$ 时，化学势方程可写为

$$n = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \tag{4.2.108}$$

上式两边对 T 求导，并利用 $g_\nu(z)$ 的递推关系，易得

$$\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}. \tag{4.2.109}$$

其次，当 $T \le T_c$ 时，$z \equiv 1$，因此，

$$\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} = 0. \tag{4.2.110}$$

注意到，当 $z \equiv 1$ 时，$g_{1/2}(z) = +\infty$，于是，

$$\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\bigg|_{z=1} = 0. \tag{4.2.111}$$

联合以上两式，可见式(4.2.109)在$T \le T_c$时，亦是成立的。总而言之，式(4.2.109)在任何温度都是成立的。回到比热，我们有

$$
\begin{aligned}
\frac{c_V}{k_B} &= \frac{15}{4}\frac{1}{n}\frac{1}{\lambda^3}g_{5/2}(z) + \frac{5}{2}\frac{1}{n}\frac{1}{\lambda^3}\left(z\frac{\partial}{\partial z}g_{5/2}(z)\right)T\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} - T\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} \\
&= \frac{15}{4}\frac{1}{n}\frac{1}{\lambda^3}g_{5/2}(z) - \frac{15}{4}\frac{1}{n}\frac{1}{\lambda^3}g_{3/2}(z)\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} + \frac{3}{2}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \\
&= \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - \frac{15}{4}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} + \frac{3}{2}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \\
&= \begin{cases} \dfrac{15}{4}\dfrac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \dfrac{9}{4}\dfrac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, & T > T_c, \\ \dfrac{15}{4}\dfrac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\left(\dfrac{T}{T_c}\right)^{3/2}, & T \le T_c. \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.2.112}
$$

§4.2.5 正常相

在正常相（$T > T_c$），我们必须先行求解化学势方程，

$$g_{3/2}(z) = n\lambda^3. \tag{4.2.113}$$

利用$g_{3/2}(z)$的级数表示，上式可以变形为不动点方程，

$$z = n\lambda^3 - \sum_{l=2}^{+\infty}\frac{z^l}{l^{3/2}}. \tag{4.2.114}$$

显然，其零级解为

$$z = n\lambda^3. \tag{4.2.115}$$

此解相当于如下近似，

$$g_{3/2}(z) \simeq z. \tag{4.2.116}$$

取相同级别的近似，我们有

$$g_\nu(z) \simeq z. \tag{4.2.117}$$

于是，

$$P = k_B T\frac{1}{\lambda^3}z = nk_B T. \tag{4.2.118}$$

这正是经典理想气体的物态方程。同理，有

$$u = \frac{3}{2}k_B T\,\frac{1}{n}\frac{1}{\lambda^3}z = \frac{3}{2}k_B T, \tag{4.2.119}$$

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} = \frac{15}{4}\frac{z}{z} - \frac{9}{4}\frac{z}{z} = \frac{3}{2}. \tag{4.2.120}$$

这些都是经典理想气体的性质。换句话说，此时，理想玻色气体回到了经典极限。由于$g_\nu(z) \simeq z$成立的条件为$0 \le z \ll 1$，因此，

$$n\lambda^3 = g_{3/2}(z) \simeq z \ll 1. \tag{4.2.121}$$

上式说明，经典极限成立的条件为高温低密度，与理想费密气体退回经典统计的条件相同。

如果超出经典近似，还可得到量子修正，例如，在一级近似下，我们有

$$z = n\lambda^3 - \frac{1}{2^{3/2}}\left(n\lambda^3\right)^2. \tag{4.2.122}$$

于是，物态方程为

$$P = k_B T \frac{1}{\lambda^3}\left(z + \frac{1}{2^{5/2}}z^2\right) = nk_B T\left(1 - \frac{1}{2^{5/2}}n\lambda^3\right). \tag{4.2.123}$$

这就是说，它的第二维里系数为

$$-\frac{1}{2^{5/2}}\lambda^3 = -\frac{1}{2^4}\left(\frac{h^2}{\pi m k_B T}\right)^{3/2}. \tag{4.2.124}$$

同理想费密气体一样，这种修正是纯量子效应，起源于微观粒子的全同性，而与微观粒子之间的相互作用无关。除此之外，二者之间还存在一个重大差别，那就是它们的第二维里系数相差一个正负号：对于理想费密气体，它的第二维里系数是正的；对于理想玻色气体，它的第二维里系数是负的。以俗眼观之，前者相当于粒子之间存在排斥互作用；后者相当于粒子之间存在吸引互作用。

更高阶的修正以及这些修正对其它热力学量的影响也可以同样地考虑，在此就不啰嗦了。

§4.2.6 凝聚相

按照Einstein的观点，在凝聚相（$T \le T_c$），系统的化学势恒为零。因而，此时的化学势方程不再用于确定化学势了，而是用于确定凝聚到基态上的粒子数密度[15]。这就是说，在凝聚相，我们不必先行求解化学势了。跟正常相比，这就省去了不少的麻烦。

由于$z \equiv 1$，因此，

$$P = k_B T \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = nk_B T_c \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} \propto \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2}, \tag{4.2.125}$$

$$u = \frac{3}{2}k_B T \frac{1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1) = \frac{3}{2}k_B T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} \propto \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2}, \tag{4.2.126}$$

$$s = k_B \frac{5}{2}\frac{1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) - \ln 1 = k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \propto \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \tag{4.2.127}$$

我们看到，当$T \to 0\,\mathrm{K}$，$s \to 0\,k_B$，符合热力学第三定律。

在前面，根据Landau的观点，我们对相变进行了分类：序参量在相变点连续者为连续相变；不连续者为不连续相变。按照这个标准，BEC 当然是连续相变了[16]。关于相变的分类，还有另一个标准，

[15]在Einstein的理论中，化学势方程一身而兼二任：在正常相，它决定系统的化学势；在凝聚相，它决定系统的序参量——凝聚至基态上的粒子数密度。一般来说，问题中变量的数目总是与方程的数目相等。但这里却有所不同，变量的数目多于方程的数目：一个方程而且是非线性方程决定了两个变量。这是物理乃至数学中难得的稀奇事，读者宜致意焉。取法乎上，善思惟之。

[16]按照Landau的二级相变理论，系统的特性函数是序参量的泛函，并且该泛函的变分可以产生序参量的方程。对于巨系综而言，相应的特性函数应该是热力学巨势。但是，在Einstein的理论中，热力学巨势与BEC 之序参量 n_0 无关，

$$\widetilde{J} = \lim_{V\to+\infty}\frac{J}{\langle N\rangle} = -k_B T\frac{1}{n}\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\ln\Xi = -k_B T\frac{1}{n\lambda^3}g_{5/2}(z).$$

对于相变而言，序参量当然是系统最为关键性的变量。又，特性函数是系统最基本的热力学函数。因此，系统的特性函

它属于热力学，是由Ehrenfest给出的。在这种分类里，依据的标准是热力学特性函数在相变点附近解析行为的好坏。以Gibbs函数为例，如果它在相变点的一阶偏导不连续，那么，该相变就是一级相变；如果它的一阶偏导连续，但二阶偏导不连续，那么，该相变就是二级相变。依此类推，可以定义任意 n 级的相变（$0 < n \in \mathbb{Z}$）。最常见的当然是一级相变和二级相变。一级相变的特征是有潜热和摩尔体积的跃变；二级相变既没有潜热也没有摩尔体积的跃变，但是它的比热有跃变。比热存在跃变是二级相变的主要特征。按照Ehrenfest的分类，BEC应该是哪一级的相变呢？从式(4.2.112) 可以看出，BEC 的比热在相变点是连续的，因此，它至少是三级或三级以上的相变。事实上，可以证明，比热对温度的偏导数在相变点是不连续的，因此，BEC恰好就是三级相变。

数是序参量的泛函在物理上是容易理解的。由是观之，Landau的观点在物理上是可信的。当然，Einstein的直觉更是超前绝后，似乎不容置疑。总而言之，前贤之于相变，仁者见其仁，智者见其智，各异其词，莫衷一是——尧亦人也，舜亦人也。彼既丈夫我亦尔，人身难得，好题难值，使君且有意乎！

第 5 章　黑体辐射、声子气体

作为量子系综的应用，在上章，我们讨论了理想气体。不过，那儿仅仅涉及到巨系综，因为，不管是理想玻色气体还是理想费密气体，系统的粒子数都是守恒的，不随温度的变化而改变。作为继续，在本章，我们打算讨论正则系综的应用，其典型例子就是黑体辐射和声子气体。

所谓黑体 (black body)，即等温空腔 (cavity)，腔壁可以由任何材料构成。由于腔壁的原子不停地发射和吸收电磁波，因此，整个腔内充满电磁波。在一定温度下，这些电磁波将与腔壁到达平衡，这种平衡辐射即黑体辐射。黑体辐射的分布规律最早由 Planck 获得，即所谓的 Planck 黑体辐射公式。本章的主要目的之一，就是要从量子系综导出 Planck 黑体辐射公式。按近代物理，电磁波就是光波，电磁波的场量子就是光子。因此，黑体辐射其实就是光子气体，黑体辐射的平衡分布其实就是光子气体的平衡分布。光子是纯相对论性粒子，静质量恒等于零。于是，$mc^2/k_B = 0$，所以，在任意有限温度下，都会有光子生灭现象发生 (参见注4.1.1)。这就意味着，空腔内的光子总数是不可能守恒的，它必将随着温度的变化而改变。如何改变？易知，若系统的温度升高，腔壁原子将因受热激发而辐射更多的光子；相反，若系统的温度降低，腔壁原子将遭冷抑制而减少光子的发射。这就是说，空腔内的光子总数将随着温度的升高而增加，随着温度的降低而减少。因此，当我们应用量子系综来处理黑体辐射时，就不能选择巨系综，而只能选择正则系综了。下面，我们将会看到，Planck 黑体辐射公式是量子正则系综的一个自然的结果。这也是 Gibbs 系综理论的众多成就之一。

这儿所讲的声子气体，是指简单固体（单式晶格）中格位离子围绕平衡位置的小振荡。由于这种小振荡所引起的位置偏离定义在每一个格位之上，因而它是一种格位矢量场，通常谓之声场，其场量子就是声子。声子的性质同光子是类似的，可以受热激发而产生，遇冷抑制而湮灭。声子总数是不守恒的，它将随着温度的变化而变化。因此，同光子气体一样，当采用量子系综理论处理声子气体时，人们也只能选择正则系综。

在下文中，我们将先讨论黑体辐射，再讨论声子气体。

§5.1　黑体辐射

§5.1.1　经典电动力学的回顾

在讨论黑体辐射之前，让我们先简单地回顾一下经典电动力学，以备引用。

如所周知，经典电磁场的运动遵守麦克斯韦方程组 (Maxwell equations)。设 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$ 分别为电场

强度和磁感应强度，ρ 和 $\mathbf{j}$ 分别是电荷密度和电流密度，那么，麦克斯韦方程组可以写出如下，

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho, \tag{5.1.1a}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, \tag{5.1.1b}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \tag{5.1.1c}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{E} + \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \tag{5.1.1d}$$

其中，c 是真空中的光速。

通常，还进一步引进矢量势和标量势来描写电磁场。注意到式(5.1.1c)，磁感应强度 $\mathbf{B}$ 可以表为一个矢量场 $\mathbf{A}$ 的旋度，

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \tag{5.1.2}$$

数学上，这是因为旋度的散度恒为零。上式中的矢量场 $\mathbf{A}$ 通常称为矢量势 (vector potential) 。将上式代入式(5.1.1b)，得

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}\right) = 0. \tag{5.1.3}$$

于是，上式圆括号中的量又可表为一个标量场 φ 的梯度，

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} = -\nabla\varphi. \tag{5.1.4}$$

数学上，这是因为梯度的旋度恒为零。这儿引进的场 φ 通常称为标量势 (scalor potential) 。对上式移项，我们有

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}. \tag{5.1.5}$$

可见，电场强度可以用标量势和矢量势表出。

总而言之，通过引进标量势 φ 和矢量势 $\mathbf{A}$ ，电磁场可以得表示如下，

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}, \tag{5.1.6a}$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \tag{5.1.6b}$$

另外，观察矢量势和进标量势的引进过程，不难得知， Maxwell 方程组中的方程(5.1.1b)和方程(5.1.1c)已经解出，因之，人们只须进一步求解剩下的两个方程(5.1.1a)和(5.1.1d)即可。将表示(5.1.6)代入，得

$$\nabla^2\varphi + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\nabla \cdot \mathbf{A} = -4\pi\rho, \tag{5.1.7a}$$

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} - \nabla\left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\varphi\right) = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}. \tag{5.1.7b}$$

这就是决定标量势 φ 和矢量势 $\mathbf{A}$ 的方程组，通常称之为达朗贝尔方程组 (d'Alembert equations) 。显然，达朗贝尔方程组与麦克斯韦方程组是相互等价的。

值得注意的是，用标量势和矢量势表示电磁场时，表示不是唯一的，还有一定的任意性。由式(5.1.6b)易知，当人们对矢量势作以下变换时，

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi, \tag{5.1.8}$$

磁感应强度 $\mathbf{B}$ 将保持不变，

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}'. \tag{5.1.9}$$

这是因为梯度的旋度为零。将上述变换的逆变换，

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}' - \nabla\chi, \tag{5.1.10}$$

代入式(5.1.6a)，得

$$\mathbf{E} = -\nabla\left(\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\chi\right) - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}'. \tag{5.1.11}$$

可见，如果对标量势作以下变换，

$$\varphi \to \varphi' = \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\chi, \tag{5.1.12}$$

那么，电场强度 $\mathbf{E}$ 也将保持不变，

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi' - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}' = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}. \tag{5.1.13}$$

综上所述，可见，当对标量势和矢量势作以下变换时，

$$\varphi' = \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\chi, \tag{5.1.14a}$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi, \tag{5.1.14b}$$

电场强度 $\mathbf{E}$ 和磁感应强度 $\mathbf{B}$ 均保持不变。这种变换通常称之为规范变换 (gauge transformation)，其中，用作变换的场 χ 称为规范函数 (gauge fuction) 。电磁场在规范变换下保持不变，这种不变性就是通常所谓的规范不变性 (gauge invariance) 。

总之，当使用标量势和矢量势表示电磁场时，其表示不是唯一的，而是无限的。任意两个表示之间相差一个规范变换。由于变换是可逆的，因此，所有表示都是相互等价的。这个结果，换句话说，就是，电磁场具有规范不变性，电磁场是规范场。

规范不变性可以用于简化达朗贝尔方程组。达朗贝尔方程组是关于标量势和矢量势的耦合方程组，利用规范变换，可以使之退耦。例如，如果我们选择规范函数 χ，使得

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\varphi = 0, \tag{5.1.15}$$

那么，达朗贝尔方程组就可表为如下形式，

$$\nabla^2\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\varphi = -4\pi\rho, \tag{5.1.16a}$$

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}. \tag{5.1.16b}$$

显然，此时标量势和矢量势的方程就不再是耦合的，而是相互独立的，并且还具有完全一样的形式。这样的选择总是可以做到的：设旧的标量势和矢量势分别为 φ' 和 $\mathbf{A}'$，那么，我们有

$$\varphi = \varphi' - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\chi, \tag{5.1.17a}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}' + \nabla\chi. \tag{5.1.17b}$$

于是，式(5.1.15)就意味着

$$\nabla\cdot\mathbf{A}' + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\varphi' + \nabla^2\chi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\chi = 0. \tag{5.1.18}$$

因此，只要我们从以下方程，

$$\nabla^2\chi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\chi = -\nabla\cdot\mathbf{A}' - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\varphi', \tag{5.1.19}$$

解得了规范函数 χ，那么，新的标量势 φ 和矢量势 $\mathbf{A}$ 就满足式(5.1.15)的要求。通常称式(5.1.15)为洛伦兹规范 (Lorentz gauge)。显然，洛伦兹规范可以使化达朗贝尔方程组退耦。

除洛伦兹规范外，我们还可以使用库伦规范 (Coulomb gauge) 来化简达朗贝尔方程组，

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0. \tag{5.1.20}$$

易知，库伦规范也总是可以实现的，这只要选择规范函数 χ，使之满足如下方程就行了，

$$\nabla^2\chi = -\nabla\cdot\mathbf{A}', \tag{5.1.21}$$

其中，$\mathbf{A}'$ 是旧的矢量势。在库伦规范下，达朗贝尔方程组化为如下的形式，

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho, \tag{5.1.22a}$$

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} - \frac{1}{c}\nabla\left(\frac{\partial}{\partial t}\varphi\right) = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}. \tag{5.1.22b}$$

其中第一式即所谓泊松方程 (Poisson equation)，它的解为

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}'\,\frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{5.1.23}$$

将之代入第二式，得

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j} - \frac{1}{c}\nabla\int\mathrm{d}\mathbf{r}'\,\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}', t). \tag{5.1.24}$$

由此可见，库伦规范可以简化达朗贝尔方程组的求解程序：先解出标量势，再求解矢量势。

库伦规范又称横向规范 (transverse gauge)。库伦规范或横向规范特别适合于无源的情形，此时，$\rho = 0$，$\mathbf{j} = 0$，于是，标量势恒等于零，$\varphi = 0$，而矢量势 $\mathbf{A}$ 则由下列齐次方程决定，

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = 0. \tag{5.1.25}$$

由上方程解得矢量势 $\mathbf{A}$ 之后，电磁强度 $\mathbf{E}$ 和磁感应强度 $\mathbf{B}$ 可得出如下，

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}, \tag{5.1.26a}$$

$$\mathbf{B} = \nabla\times\mathbf{A}. \tag{5.1.26b}$$

§5.1.2 黑体空腔中的电磁波

现在，让我们来考察黑体空腔。设空腔为长方体，它沿 x 、y 、z 三个方向的边长分别为 l_1 、l_2 、l_3 。由于腔中无源，因此，我们选用库伦规范，

$$\nabla\cdot\mathbf{A}=0. \tag{5.1.27}$$

此时，$\varphi=0$ ，我们只需求解矢量势 $\mathbf{A}$ 的波动方程，

$$\nabla^2\mathbf{A}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A}=0. \tag{5.1.28}$$

我们将使用 Fourier 变换来求解上述波动方程。正如上章所指出的，在统计问题中，我们考虑的是大块宏观样品，其边界效应可以忽略，因而，我们可以自由地选择合适的边界条件。对于本波动方程，最方便的选择自然是箱归一化。于是，我们有正交归一完备函数集，

$$\left\{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}:\mathbf{k}=\frac{2\pi}{l_1}n_1\,\mathbf{e}_1+\frac{2\pi}{l_2}n_2\,\mathbf{e}_2+\frac{2\pi}{l_3}n_3\,\mathbf{e}_3,\ n_\mu\in\mathbb{Z},\ \mu=1,2,3\right\}, \tag{5.1.29}$$

其中，V 是空腔之体积，$V=l_1l_2l_3$ ，$\mathbf{e}_1$ 、$\mathbf{e}_2$ 和 $\mathbf{e}_3$ 分别是 x 、y 、z 三个方向上的单位矢量。上式是内部态空间的正交归一基底。又，$\{\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2,\mathbf{e}_3\}$ 显然是外部欧氏空间的正交归一基底。结合二者，我们得张量基底：

$$\left\{\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}:\alpha=1,2,3,\ \mathbf{k}=\sum_{\mu=1}^{3}\frac{2\pi}{l_i}n_\mu\,\mathbf{e}_\mu,\ n_\mu\in\mathbb{Z},\ \mu=1,2,3\right\}. \tag{5.1.30}$$

该基底显然是正交归一的，

$$(\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}},\mathbf{e}_\beta\otimes\psi_{\mathbf{p}})=\mathbf{e}_\alpha\cdot\mathbf{e}_\beta\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})=\delta_{\alpha,\beta}\,\delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}. \tag{5.1.31}$$

用此张量基底将矢量势 $\mathbf{A}$ 展开，得

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)=\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha=1}^{3}A_{\mathbf{k}\alpha}(t)\,\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.32}$$

其中，$A_{\mathbf{k}\alpha}$ 为展开之系数，它是时间 t 的函数。将之代入波动方程 (5.1.28) ，得

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t)+\omega^2_{\mathbf{k}}\,A_{\mathbf{k}\alpha}(t)=0, \tag{5.1.33}$$

其中，

$$\omega_{\mathbf{k}}=ck. \tag{5.1.34}$$

显然，对每一个确定的波矢 $\mathbf{k}$ ，系统存在三个常微分方程，它们构成了一个方程组。这个方程组也可视为一个三维矢量的常微分方程：

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t)=-\sum_{\beta=1}^{3}D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}\beta}(t), \tag{5.1.35}$$

其中，

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})=\omega^2_{\mathbf{k}}\,\delta_{\alpha\beta}. \tag{5.1.36}$$

除 $\mathbf{k}=0$ 的情形外，上述矢量方程均可由本征值法求解。$\mathbf{k}=0$ 属于特殊情形，我们先来处理它。此时，

$$D_{\alpha\beta}(0)=0, \tag{5.1.37}$$

从而

$$\ddot{A}_{0\alpha}(t)=0. \tag{5.1.38}$$

因此，

$$\dot{A}_{0\alpha}(t)=C_\alpha, \tag{5.1.39}$$

其中，C_α 是一与时间 t 无关的常数。考虑到

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r},t)&=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\\&=-\frac{1}{c}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha=1}^{3}\dot{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t)\,\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\\&=-\frac{1}{c}\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\alpha=1}^{3}C_\alpha\mathbf{e}_\alpha-\frac{1}{c}{\sum_{\mathbf{k}}}'\sum_{\alpha=1}^{3}\dot{A}_{\mathbf{k}\alpha}(t)\,\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{5.1.40}$$

这里，上标 $'$ 表示求和不包括 $\mathbf{k}=0$ 的项。容易看出，$\mathbf{k}=0$ 的项对电场 $\mathbf{E}$ 贡献一个均匀静场分量，

$$-\frac{1}{c}\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\alpha=1}^{3}C_\alpha\mathbf{e}_\alpha. \tag{5.1.41}$$

物理上，黑体空腔中的电磁波显然不含有这样的均匀静电场分量，因之，

$$C_\alpha=0. \tag{5.1.42}$$

由此，我们还进一步有

$$A_{0\alpha}(t)=\tilde{C}_\alpha, \tag{5.1.43}$$

其中，$\tilde{C}_\alpha$ 是一与时间 t 无关的常数。将之代入矢量势 $\mathbf{A}$ 的展开式，我们有

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\alpha=1}^{3}\tilde{C}_\alpha\mathbf{e}_\alpha+{\sum_{\mathbf{k}}}'\sum_{\alpha=1}^{3}A_{\mathbf{k}\alpha}(t)\,\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.1.44}$$

上式右边的第一项是一个常量场，因为矢量势 $\mathbf{A}$ 总可以相差一个任意的常量场（它既不影响规范，也不影响电磁场的取值），所以我们可以令

$$\tilde{C}_\alpha=0. \tag{5.1.45}$$

这样，人们就有

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)={\sum_{\mathbf{k}}}'\sum_{\alpha=1}^{3}A_{\mathbf{k}\alpha}(t)\,\mathbf{e}_\alpha\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.1.46}$$

现在，我们来处理 $\mathbf{k}\neq0$ 的情形。按本征值法，设方程 (5.1.35) 解的形式为

$$A_{\mathbf{k}\alpha}(t)=X_{\mathbf{k}\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\lambda t}, \tag{5.1.47}$$

其中，矢量 $X_{\mathbf{k}\alpha}$ 与参数 λ 将由下述本征方程决定，它是把上式代入方程 (5.1.35) 的结果，

$$\sum_{\beta=1}^{3} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\; X_{\mathbf{k}\beta} = \lambda^2\, X_{\mathbf{k}\alpha}. \tag{5.1.48}$$

由于 $D(\mathbf{k})$ 为 3×3 实对称矩阵，λ^2 有三个实本征值，

$$\lambda_\sigma^2(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k}), \quad \sigma = 1,2,3, \tag{5.1.49}$$

以及三个相应的实本征矢，

$$v_\sigma(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} v_\sigma^1(\mathbf{k}) \\ v_\sigma^2(\mathbf{k}) \\ v_\sigma^3(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad \sigma = 1,2,3. \tag{5.1.50}$$

因为实对称矩阵属于厄密矩阵，所以这三个实本征矢可以取为正交归一的。另外，它们在三维欧氏空间中显然是完备的。于是，我们得到三维欧氏空间的一个正交归一基底，

$$\sum_{\alpha=1}^{3} v_\sigma^\alpha(\mathbf{k}) v_{\sigma'}^\alpha(\mathbf{k}) = \delta_{\sigma\sigma'}, \tag{5.1.51a}$$

$$\sum_{\sigma=1}^{3} v_\sigma^\alpha(\mathbf{k}) v_\sigma^\beta(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}. \tag{5.1.51b}$$

利用这个基底，矢量 $A_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ 可展为如下形式，

$$A_{\mathbf{k}\alpha}(t) = \sum_{\sigma=1}^{3} Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, v_\sigma^\alpha(\mathbf{k}). \tag{5.1.52}$$

其中，$Q_{\mathbf{k}\sigma}$ 是展开系数，它是时间 t 的函数。上式即

$$\begin{bmatrix} A_{\mathbf{k}1}(t) \\ A_{\mathbf{k}2}(t) \\ A_{\mathbf{k}3}(t) \end{bmatrix} = \sum_\sigma Q_{\mathbf{k}\sigma}(t) \begin{bmatrix} v_\sigma^1(\mathbf{k}) \\ v_\sigma^2(\mathbf{k}) \\ v_\sigma^3(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \tag{5.1.53}$$

将之代入方程(5.1.35)，易得

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega_{\mathbf{k}}^2\, Q_{\mathbf{k}\sigma}(t) = 0. \tag{5.1.54}$$

此即 $Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 之运动方程。

现在，将式(5.1.52)代入式(5.1.46)，我们得

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{3} Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.55}$$

其中，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\alpha=1}^{3} v_\sigma^\alpha(\mathbf{k})\, \mathbf{e}_\alpha. \tag{5.1.56}$$

从式(5.1.51)易知，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}, \tag{5.1.57a}$$

$$\sum_{\sigma=1}^{3} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = I, \tag{5.1.57b}$$

其中，I 是三维欧氏空间上的单位算子[1]。这表明，同式(5.1.30)相比，

$$\left\{\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\otimes\psi_{\mathbf{k}}:\sigma=1,2,3,\ \mathbf{k}=\sum_{i=1}^{3}\frac{2\pi}{l_i}n_i\,\mathbf{e}_i,\ n_i\in\mathbb{Z},\ i=1,2,3\right\} \tag{5.1.58}$$

是系统的一个新的正交归一张量基底[2]。

现在，让我们来考虑库伦规范。将矢量势 $\mathbf{A}$ 的展开式(5.1.55)代入式(5.1.27)，得

$$\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{3}Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\left(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\right)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=0. \tag{5.1.59}$$

它意味着

$$\sum_{\sigma=1}^{3}Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\left(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\right)=0. \tag{5.1.60}$$

式(5.1.49)说明本征值 $\omega^2(\mathbf{k})$ ($\mathbf{k}\neq 0$)是三重简并的，因此，三维欧氏空间中的任意三个正交归一矢量都可选作本征矢 $v_1(\mathbf{k})$ ，$v_2(\mathbf{k})$ 和 $v_3(\mathbf{k})$ 。这就是说，我们总可以将矢量 $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}$ 选作 $\mathbf{k}/k$ ，即

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}=\frac{\mathbf{k}}{k},\quad \mathbf{k}\neq 0. \tag{5.1.61}$$

于是，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\perp\mathbf{k},\quad \mathbf{k}\neq 0,\ \sigma=1,2. \tag{5.1.62}$$

将以上两式代入式(5.1.60)，得

$$Q_{\mathbf{k}3}(t)=0,\quad \mathbf{k}\neq 0. \tag{5.1.63}$$

上式说明，只有 $Q_{\mathbf{k}3}(t)$ 运动方程 (见式 (5.1.54)) 的平凡解才是满足库伦规范的物理解。将这些结果返回式 (5.1.55) ，我们有

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)=\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\,\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.1.64}$$

现在，由于矢量势 $\mathbf{A}$ 是实值场，$\mathbf{A}^*=\mathbf{A}$ ，因此，由上式我们有

$$Q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)\,\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}=Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\,\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.65}$$

这表明，$Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 与 $Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)$ 并非相互独立的，而是相互有联系的，而且它们之间的联系取决于 $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}$ 与 $\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma}$ 之间的关系。为了以后方便，我们将约定

$$\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma}=\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma},\quad \sigma=1,2. \tag{5.1.66}$$

这总是可以做到的，因为 $D_{\alpha\beta}(-\mathbf{k})=D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ ，见式 (5.1.36) 。在这样的约定之下，我们有

$$Q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)=Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t). \tag{5.1.67}$$

[1]第二式，即完备性关系，也可写为

$$\sum_{\sigma=1}^{3}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\otimes\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}=I.$$

[2]实际上，它就是矢量势 $\mathbf{A}$ 的本征表相。

这样，我们最后得库伦规范下的矢量势如下，

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)=\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\,\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{5.1.68}$$

其中，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma}=\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma},\tag{5.1.69}$$

$$Q^{*}_{\mathbf{k}\sigma}(t)=Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t).\tag{5.1.70}$$

按照式 (5.1.26)，库伦规范下的电场和磁场为

$$\mathbf{E}=-\frac{1}{c}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t)\,\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{5.1.71a}$$

$$\mathbf{B}=i\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\,(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\otimes\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\tag{5.1.71b}$$

现在，让我们来考虑系统的能量 H，

$$H=\frac{1}{8\pi}\int\mathrm{d}\mathbf{r}\left[\mathbf{E}^{2}(\mathbf{r},t)+\mathbf{B}^{2}(\mathbf{r},t)\right].\tag{5.1.72}$$

将库伦规范下的电场和磁场代入此式的右边，我们有

$$\begin{aligned}H&=\frac{1}{8\pi}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\\&\quad\times\left[\frac{1}{c^{2}}(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'})\,\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t)\dot{Q}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)-(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\cdot(\mathbf{k}'\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'})\,Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)Q_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]\\&=\frac{1}{8\pi}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\sigma'=1}^{2}\left[\frac{1}{c^{2}}(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma'})\,\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t)\dot{Q}_{-\mathbf{k}\sigma'}(t)\right.\\&\quad\left.+(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\cdot(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma'})\,Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)Q_{-\mathbf{k}\sigma'}(t)\right].\end{aligned}\tag{5.1.73}$$

考虑到式 (5.1.69)，我们有

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma'}=\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'}=\delta_{\sigma\sigma'},\tag{5.1.74}$$

$$(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\cdot(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma'})=(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\cdot(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'})=(\mathbf{k}\cdot\mathbf{k})(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'})=\mathbf{k}^{2}\,\delta_{\sigma\sigma'}.\tag{5.1.75}$$

在第二式中，我们使用了以下公式，

$$(\mathbf{a}\times\mathbf{b})\cdot(\mathbf{c}\times\mathbf{d})=(\mathbf{a}\cdot\mathbf{c})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{d})-(\mathbf{a}\cdot\mathbf{d})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}).$$

这样，我们最后得

$$H=\frac{1}{8\pi c^{2}}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\left[\dot{Q}_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t)+\omega^{2}(\mathbf{k})\,Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right].\tag{5.1.76}$$

令

$$Q_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \sqrt{2\pi}c\left[x_{\mathbf{k}\sigma}(t) + iy_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right]. \tag{5.1.77}$$

那么，

$$Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t) = Q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \sqrt{2\pi}c\left[x_{\mathbf{k}\sigma}(t) - iy_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right]. \tag{5.1.78}$$

利用上述分解，一对波矢大小相等、方向相反的模式对系统的哈密顿量 H 的贡献可以表为以下形式，

$$\begin{aligned}&\frac{1}{8\pi c^2}\left[\left(\dot{Q}_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\,Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right) + \left(\dot{Q}_{\mathbf{k}\sigma}(t)\dot{Q}_{-\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\sigma}(t)Q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\right)\right]\\ &= \frac{1}{2}\left[\dot{x}^2_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\,x^2_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right] + \frac{1}{2}\left[\dot{y}^2_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\,y^2_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right],\end{aligned} \tag{5.1.79}$$

另一方面，将式(5.1.77)代入运动方程(5.1.54)，易得

$$\ddot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2_{\mathbf{k}}\,x_{\mathbf{k}\sigma}(t) = 0, \tag{5.1.80}$$

$$\ddot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2_{\mathbf{k}}\,y_{\mathbf{k}\sigma}(t) = 0. \tag{5.1.81}$$

联合以上三式可知，$x_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和 $y_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 是两个单位质量的谐振子，其频率均为 $\omega_{\mathbf{k}}$。显然，$\dot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 是 $x_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 所对应的正则动量，同样，$\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 是 $y_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 所对应的正则动量。于是，我们有经典 Poisson 括号，

$$\{x_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{x}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'},\quad \{x_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,x_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0,\quad \{\dot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{x}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0, \tag{5.1.82a}$$

$$\{y_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{y}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'},\quad \{y_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,y_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0,\quad \{\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{y}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0, \tag{5.1.82b}$$

$$\{x_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,y_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0,\quad \{x_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{y}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0, \tag{5.1.82c}$$

$$\{y_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{x}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0,\quad \{\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\dot{x}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0. \tag{5.1.82d}$$

现在，作线性变换，

$$q_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[x_{\mathbf{k}\sigma}(t) + iy_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right] = \frac{1}{2\sqrt{\pi}c}Q_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{5.1.83a}$$

$$p_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\dot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t) - i\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right] = \frac{1}{2\sqrt{\pi}c}\dot{Q}_{-\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.83b}$$

注意到式 (5.1.70)，显然有

$$q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t) = q_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.84}$$

$$p^*_{\mathbf{k}\sigma}(t) = p_{-\mathbf{k}\sigma}(t). \tag{5.1.85}$$

容易看出，该线性变换是可逆的，其逆变换为

$$x_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[q_{\mathbf{k}\sigma}(t) + q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\right], \tag{5.1.86a}$$

$$y_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[q_{\mathbf{k}\sigma}(t) - q_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\right], \tag{5.1.86b}$$

$$\dot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[p_{\mathbf{k}\sigma}(t) + p_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\right], \tag{5.1.86c}$$

$$\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \frac{i}{\sqrt{2}}\left[p_{\mathbf{k}\sigma}(t) - p_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\right]. \tag{5.1.86d}$$

变换后，我们有 Poisson 括号

$$\{q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'}, \quad \{q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, q_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0, \quad \{p_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0. \tag{5.1.87}$$

由于该线性变换是可逆的，因此上式与式 (5.1.82) 等价。另外，变换后，系统哈密顿量 H，见式 (5.1.76)，可以写成如下形式，

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left[p^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)p_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\, q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right]. \tag{5.1.88}$$

作为本小节的总结，在库伦规范下，关于黑体空腔中的电磁波，我们有

$$\mathbf{A} = 2\sqrt{\pi}c\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.89}$$

$$\mathbf{E} = -2\sqrt{\pi}\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} p^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.90}$$

$$\mathbf{B} = i2\sqrt{\pi}c\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, (\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}) \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.91}$$

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left[p^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)p_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\, q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t)q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right], \tag{5.1.92}$$

其中，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\mathbf{k} = 0, \tag{5.1.93}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma} = \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{5.1.94}$$

$$q^*_{\mathbf{k}\sigma}(t) = q_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.95}$$

$$p^*_{\mathbf{k}\sigma}(t) = p_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.96}$$

$$\{q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'}, \quad \{q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, q_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0, \quad \{p_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\} = 0. \tag{5.1.97}$$

§5.1.3 电磁场的量子化

按照上小节的分析，黑体空腔中的电磁场是由无限多个独立的简谐振子组成的。振子的正则位移为 $x_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和 $y_{\mathbf{k}\sigma}(t)$，相应的正则动量分别是 $\dot{x}_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和 $\dot{y}_{\mathbf{k}\sigma}(t)$。按正则量子化方案，只需将它们的经典 Poisson 括号，见式 (5.1.82)，改为量子 Poisson 括号即可。前已说明，式 (5.1.82) 与式 (5.1.97) 是等价的，因此，将式 (5.1.82) 中的经典 Poisson 括号改为量子 Poisson 括号，等价于将式 (5.1.97) 中的经典 Poisson 括号改为量子 Poisson 括号，即

$$[q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = i\hbar\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'}, \quad [q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, q_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = 0, \quad [p_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = 0. \tag{5.1.98}$$

另外，在进行正则量子化时，经典的实值场应改为量子厄密场。这样，矢量势 $\mathbf{A}$ 作为经典实值场，$\mathbf{A}^* =$

$\mathbf{A}$，在正则量子化后将成为量子厄密场，$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$。于是，正则量子化后，式 (5.1.95) 和 (5.1.96) 变为

$$q^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) = q_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.99}$$

$$p^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) = p_{-\mathbf{k}\sigma}(t). \tag{5.1.100}$$

总而言之，在库伦规范下，经过正则量子化后，关于黑体辐射，我们有

$$\mathbf{A} = 2\sqrt{\pi}c {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.101}$$

$$\mathbf{E} = -2\sqrt{\pi} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} p^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.102}$$

$$\mathbf{B} = i2\sqrt{\pi}c {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\, (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}) \otimes \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.1.103}$$

$$H = \frac{1}{2} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left[p^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) p_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \omega^2(\mathbf{k})\, q^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\right], \tag{5.1.104}$$

其中，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \mathbf{k} = 0, \tag{5.1.105}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma} = \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{5.1.106}$$

$$q^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) = q_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.107}$$

$$p^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) = p_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.108}$$

$$[q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = i\hbar\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\, \delta_{\sigma,\sigma'}, \quad [q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, q_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = 0, \quad [p_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, p_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)] = 0. \tag{5.1.109}$$

现在，让我们来考察 Heisenberg 运动方程，

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} q_{\mathbf{k}\sigma}(t) = [q_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, H], \tag{5.1.110a}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p_{\mathbf{k}\sigma}(t) = [p_{\mathbf{k}\sigma}(t),\, H]. \tag{5.1.110b}$$

代入式 (5.1.104)，得

$$\dot{q}_{\mathbf{k}\sigma}(t) = p_{-\mathbf{k}\sigma}(t), \tag{5.1.111a}$$

$$\dot{p}_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\omega^2_{\mathbf{k}}\, q_{-\mathbf{k}\sigma}(t). \tag{5.1.111b}$$

这就是说，

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}\sigma}(t) \\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\omega^2_{\mathbf{k}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}\sigma}(t) \\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(t) \end{bmatrix}. \tag{5.1.112}$$

迭代解之，得

$$\begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}\sigma}(t) \\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(t) \end{bmatrix} = \mathrm{e}^{M(\mathbf{k})t} \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}\sigma}(0) \\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(0) \end{bmatrix}, \tag{5.1.113}$$

其中，

$$M(\mathbf{k})=\begin{bmatrix}0 & 1\\ -\omega_{\mathbf{k}}^2 & 0\end{bmatrix}. \tag{5.1.114}$$

易知，矩阵 $M(\mathbf{k})$ 有两个不同的本征值，$+i\omega_{\mathbf{k}}$ 和 $-i\omega_{\mathbf{k}}$，相应的本征矢可取为

$$\begin{bmatrix}1\\ i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \begin{bmatrix}1\\ -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}. \tag{5.1.115}$$

这蕴着矩阵 $D(\mathbf{k})$ 是可对角化的，

$$S^{-1}(\mathbf{k})M(\mathbf{k})S(\mathbf{k})=D(\mathbf{k}), \tag{5.1.116}$$

其中，

$$S(\mathbf{k})=\begin{bmatrix}1 & 1\\ i\omega_{\mathbf{k}} & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix} \quad \text{和} \quad D(\mathbf{k})=\begin{bmatrix}i\omega_{\mathbf{k}} & 0\\ 0 & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}. \tag{5.1.117}$$

于是，

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{M(\mathbf{k})t}&=\mathrm{e}^{S(\mathbf{k})D(\mathbf{k})S^{-1}(\mathbf{k})t}=S(\mathbf{k})\,\mathrm{e}^{D(\mathbf{k})t}\,S^{-1}(\mathbf{k})=S(\mathbf{k})\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{i\omega_{\mathbf{k}}t} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}\end{bmatrix}S^{-1}(\mathbf{k})\\ &=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\ i\omega_{\mathbf{k}} & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{i\omega_{\mathbf{k}}t} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & -\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}\\ 1 & \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}\end{bmatrix}.\end{aligned} \tag{5.1.118}$$

将之代入式 (5.1.113)，得

$$\begin{aligned}\begin{bmatrix}q_{\mathbf{k}\sigma}(t)\\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\end{bmatrix}&=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\ i\omega_{\mathbf{k}} & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{i\omega_{\mathbf{k}}t} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & -\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}\\ 1 & \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}q_{\mathbf{k}\sigma}(0)\\ p_{-\mathbf{k}\sigma}(0)\end{bmatrix}\\ &=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\ i\omega_{\mathbf{k}} & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\mathrm{e}^{i\omega_{\mathbf{k}}t} & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}q_{\mathbf{k}\sigma}(0)-\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}p_{-\mathbf{k}\sigma}(0)\\ q_{\mathbf{k}\sigma}(0)+\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}p_{-\mathbf{k}\sigma}(0)\end{bmatrix}\\ &=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\ i\omega_{\mathbf{k}} & -i\omega_{\mathbf{k}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\alpha^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\\ \alpha_{\mathbf{k}\sigma}(t)\end{bmatrix},\end{aligned} \tag{5.1.119}$$

其中，

$$\alpha_{\mathbf{k}\sigma}(t)=\left[q_{\mathbf{k}\sigma}(0)+\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}p_{-\mathbf{k}\sigma}(0)\right]\mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}. \tag{5.1.120}$$

容易得知

$$\left[\alpha_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\alpha^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=\frac{2\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}}\,\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'},\quad \left[\alpha_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=0,\quad \left[\alpha^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,\alpha^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=0. \tag{5.1.121}$$

令

$$b_{\mathbf{k}\sigma}(t)=\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}}\,\alpha_{\mathbf{k}\sigma}(t)=\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}}\,\left[q_{\mathbf{k}\sigma}(0)+\frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}}p_{-\mathbf{k}\sigma}(0)\right]\mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}, \tag{5.1.122}$$

则

$$\left[b_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,\delta_{\sigma,\sigma'},\quad \left[b_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,b_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=0,\quad \left[b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\right]=0. \tag{5.1.123}$$

也就是说，$b_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和 $b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)$ 是标准的湮灭与产生算子。将以上结果返回式 (5.1.119)，得

$$q_{\mathbf{k}\sigma}(t)=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}}\,\big[b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big], \tag{5.1.124a}$$

$$p_{\mathbf{k}\sigma}(t)=i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}}\,\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]. \tag{5.1.124b}$$

将它们代入式 (5.1.104)，得

$$\begin{aligned}
H&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}\Big\{\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\\
&\quad+\big[b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)+b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\Big\}\\
&=\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\Big\{b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)+b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\\
&\quad+b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)+b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)+b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)\Big\}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\Big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\Big].
\end{aligned}\tag{5.1.125}$$

注意到

$$\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t),\,b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big]=b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)=1, \tag{5.1.126}$$

我们得

$$H=\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\left[\hbar\omega_{\mathbf{k}}b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)+\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\right]. \tag{5.1.127}$$

上式右边括号中的第二项是所谓的零点能 (zero-point energy)。

现在，我们来计算系统的电磁动量 $\mathbf{P}$，

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}&=\frac{1}{4\pi c}\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\times\mathbf{B}(\mathbf{r},t)\\
&=-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\hbar\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\left[\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\times(\mathbf{k}'\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'})\right]\\
&\quad\times\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{-\mathbf{k}'\sigma'}(t)+b_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)\big]\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\sigma'=1}^{2}\hbar\big[\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\times(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'})\big]\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma'}(t)+b_{-\mathbf{k}\sigma'}(t)\big]\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\sigma'=1}^{2}\hbar\big[(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'})\mathbf{k}-(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'}\big]\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma'}(t)+b_{-\mathbf{k}\sigma'}(t)\big]\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\mathbf{k}\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]\\
&=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\mathbf{k}\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)+b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)-b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)\big]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t) + b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big] \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\big[b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t) - b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big].
\end{aligned} \tag{5.1.128}
$$

易知

$$
\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) &= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, \big[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t) + 1\big] \\
&= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t) + \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k} \\
&= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t).
\end{aligned} \tag{5.1.129}
$$

又

$$
\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t) &= \sum_{-\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \big(-\hbar\mathbf{k}\big) b_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t) \\
&= -\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{-\mathbf{k}\sigma}(t) \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{5.1.130}
$$

同理，

$$
\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma}(t)b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t) = 0. \tag{5.1.131}
$$

故

$$
\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\mathbf{k}\, b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t). \tag{5.1.132}
$$

可见，当用湮灭算子 $b_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和产生算子 $b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)$ 来表示物理量时，黑体辐射系统的哈密顿量 H 和动量 $\mathbf{P}$ 均是对角的。如所周知，$n_{\mathbf{k}\sigma}(t) = b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t)b_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 是粒子数算子，它的本征值是整数。这表明黑体辐射的能量与动量都是量子化的，它们的量子分别为 $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ 和 $\hbar\mathbf{k}$ 。物理上，称电磁场的场量子为光子，因此，$b_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 和 $b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}(t)$ 分别是光子的湮灭与产生算子，所湮灭或产生的光子能量为 $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ ，动量为 $\hbar\mathbf{k}$ 、偏振为 σ 。由于光子湮灭与产生算子满足玻色子的标准对易关系，因此，光子是玻色子。

如果将 $b_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ 在 Schrödinger picture 中的算子记为 $b_{\mathbf{k}\sigma}$ ，显然，

$$
b_{\mathbf{k}\sigma} = b_{\mathbf{k}\sigma}(0) = b_{\mathbf{k}\sigma}(t)\big|_{t=0}, \tag{5.1.133}
$$

那么，由式(5.1.122)，我们有

$$
b_{\mathbf{k}\sigma}(t) = b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}. \tag{5.1.134}
$$

将之代入式(5.1.104)，系统哈密顿量 H 可写为

$$
H = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\right). \tag{5.1.135}
$$

这是系统哈密顿量在 Schrödinger picture 中的形式。

此外，系统的矢量势 $\mathbf{A}$，电场强度 $\mathbf{E}$，以及磁感应强度 $\mathbf{B}$ 的场量子化表示为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \left[b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} + b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}\right], \tag{5.1.136}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = i\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \left[b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} - b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}\right], \tag{5.1.137}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r},t) = i\sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{\frac{1}{2}} (\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}) \left[b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} - b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}\right]. \tag{5.1.138}$$

利用上述表示，读者不难写出下列这些物理量的场量子化表示，

$$u(\mathbf{r},t) = \frac{1}{8\pi}[\mathbf{E}^2(\mathbf{r},t) + \mathbf{B}^2(\mathbf{r},t)], \tag{5.1.139}$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r},t) = \frac{c}{4\pi}\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\times\mathbf{B}(\mathbf{r},t), \tag{5.1.140}$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{c^2}\mathbf{S}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{4\pi c}\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\times\mathbf{B}(\mathbf{r},t), \tag{5.1.141}$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{4\pi}[\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \mathbf{B}(\mathbf{r},t)\mathbf{B}(\mathbf{r},t)] - u(\mathbf{r},t)I, \tag{5.1.142}$$

其中，u 是能量密度，$\mathbf{S}$ 是能流密度 (Poynting vector)，$\mathbf{g}$ 是动量密度，$\mathbf{T}$ 是动量流密度 (Maxwellian stress tensor)[3]，I 是三维欧氏空间的单位张量，

$$I = \sum_{\alpha=1}^{3}\mathbf{e}_\alpha\mathbf{e}_\alpha = \mathbf{e}_1\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3\mathbf{e}_3. \tag{5.1.143}$$

下面将会看到，能流密度 $\mathbf{S}$ 与光子气体的泄流 (effusion) 有关，动量流密度 $\mathbf{T}$ 与光子气体的压强有关。以上这些都是矢量势 $\mathbf{A}$ 等在 Heisenberg picture 中的形式，它们在 Schrödinger picture 中的形式只须令 $t=0$ 即得。

§5.1.4 黑体辐射的热性质

从上节式(5.1.135)，我们得知，黑体辐射的哈密顿量为

$$H = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\right). \tag{5.1.144}$$

上式括号中的第二项为零点能，它是一个常数项。由于能量的绝对大小不可测量，只有相对大小才有物理意义，因此，能量的原点可以根据问题的方便加以选择。有鉴于此，从现在起，我们将丢掉所有的零点能[4]。于是，我们有

$$H = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.145}$$

[3]动量流密度 $\mathbf{T}$ 也可写为

$$\mathbf{T}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{4\pi}[\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\otimes\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \mathbf{B}(\mathbf{r},t)\otimes\mathbf{B}(\mathbf{r},t)] - u(\mathbf{r},t)\sum_{\alpha=1}^{3}\mathbf{e}_\alpha\otimes\mathbf{e}_\alpha.$$

[4]事实上，零点能是可以测量的，例如自发辐射(spontaneous emission)，再如喀斯米尔效应(Casimir effect)。显然，自

如前所述，黑体辐射，即光子气体，适用于正则系综，其统计算子 ρ 为

$$\rho=\rho(H)=\frac{\mathrm{e}^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H}\right)}, \tag{5.1.146}$$

其中，H 即系统哈密顿量(5.1.145)。

现在，让我们来考察电场强度 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 的统计平均，

$$\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle=i\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\left(\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}\right)^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\left[\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}-\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right]. \tag{5.1.147}$$

仿照上章的办法，可得

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=\frac{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k}\sigma}\Big(b_{\mathbf{k}\sigma}\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}b_{\mathbf{k}\sigma}}\Big)}{\mathrm{Tr}_{\mathbf{k}\sigma}\Big(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}b_{\mathbf{k}\sigma}}\Big)}=\frac{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{+\infty}\langle n_{\mathbf{k}\sigma}|b_{\mathbf{k}\sigma}|n_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}\sigma}}}{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}\sigma}}}. \tag{5.1.148}$$

因为

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma}|b_{\mathbf{k}\sigma}|n_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=\sqrt{n_{\mathbf{k}\sigma}}\langle n_{\mathbf{k}\sigma}|n_{\mathbf{k}\sigma}-1\rangle=0, \tag{5.1.149}$$

所以

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=0. \tag{5.1.150}$$

又，

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle=\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle^{*}, \tag{5.1.151}$$

故

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle=0. \tag{5.1.152}$$

这蕴含着电场强度 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 的统计平均恒等于零，

$$\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle=0. \tag{5.1.153}$$

同理可知，磁场强度 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ 的统计平均也恒为零，

$$\langle\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle=0. \tag{5.1.154}$$

总而言之，黑体辐射的电场强度和磁场强度的在任意有限温的统计平均均恒等于零。

在此，我们愿意指出，上面关于 $\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=0$ 的证明尽管简单，但它严重地依赖于对角表相。实际上，$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=0$ 有更深刻的物理原因，它是系统规范对称性的结果。首先，我们来证明系统哈密顿量 H 具有以下性质，

$$\mathrm{e}^{iG}\,H\,\mathrm{e}^{-iG}=H, \tag{5.1.155}$$

发辐射与这儿涉及的问题无关。然而，喀斯米尔效应则不然，它与这儿涉及的问题之一——辐射场的压强——密切相关，因此，值得在这儿讨论一下。所谓喀斯米尔效应，简单地说，就是两块相互平行的中性金属平板通过电磁场的零点能可以产生吸引互作用——Casimir pressure。不过，零点能产生的Casimir pressure只在很小的尺度范围内才是明显的。随着两块金属板之间距离的增大，它迅速地衰减。当两板距离足够大时，它衰微到几乎为零。对统计问题而言，人们关心的是宏观大尺度样品，特别是热力学极限的情形，因此，Casimir effect完全可以忽略不计。这就是说，这儿丢掉零点能在物理上是合理的。

其中，

$$G = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \phi_{\mathbf{k}\sigma}\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \phi_{\mathbf{k}\sigma} \in [0, 2\pi). \tag{5.1.156}$$

注意到

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{iG}\, H\, \mathrm{e}^{-iG} &= {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\, \mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma} \mathrm{e}^{-iG} \\ &= {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\, \mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG}, \end{aligned} \tag{5.1.157}$$

然而，

$$\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG} = b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}, \tag{5.1.158}$$

[5]

故

$$\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG} = b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\, \mathrm{e}^{i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}} = b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.159}$$

于是，

$$\mathrm{e}^{iG}\, H\, \mathrm{e}^{-iG} = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma} = H. \tag{5.1.160}$$

得证。

上述性质说明，系统哈密顿量 H 在 G 之作用下是保持不变的，这种不变性通常亦谓之规范不变性。如果系统具有规范不变性，就说它是规范对称的。进一步，如果 ϕ 还与 $\mathbf{k}$ 和 σ 无关，即

$$G = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \phi\, b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma} = \phi {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \phi \in [0, 2\pi), \tag{5.1.161}$$

那么，就称系统是整体规范不变的，具有整体规范对称性。与式 (5.1.14) 所述之规范变换不同，这里的规范变换是电磁场在位相空间中的变换。式 (5.1.14) 所述之规范变换这里已经完全取定，即库伦规范。

利用规范不变性，我们有

$$\begin{aligned} \langle b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle &= \mathrm{Tr}\big(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \rho(H)\big) = \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \rho(H)\, \mathrm{e}^{-iG}\big) \\ &= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \mathrm{e}^{iG}\, \rho(H)\, \mathrm{e}^{-iG}\big) = \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \rho\left(\mathrm{e}^{iG}\, H\, \mathrm{e}^{-iG}\right)\big) \\ &= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \rho(H)\big) = \mathrm{Tr}\big(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}\, \rho(H)\big) \\ &= \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}\, \mathrm{Tr}(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \rho(H)) = \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}\, \langle b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle. \end{aligned} \tag{5.1.162}$$

令 $\phi_{\mathbf{k}\sigma} = \pi$，得

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = -\langle b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle, \tag{5.1.163}$$

即

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = 0. \tag{5.1.164}$$

[5] 参阅式 (3.10.32)-(3.10.37)。

得证。在这个证明中，我们只用到系统的规范不变性，可见 $\langle b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = 0$ 完全是规范不变性的结果。只要系统哈密顿量有规范对称性，湮灭算子的统计平均就必为零。这是一般性的结论，与具体系统无干。

其次，我们来考察系统的内能 U，

$$U = \langle H\rangle = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle, \tag{5.1.165}$$

其中，

$$\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = \mathrm{Tr}\left(b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma}\, \rho(H)\right). \tag{5.1.166}$$

使用同上章的一样方法，易得

$$\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1}. \tag{5.1.167}$$

这样，我们有

$$U = {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1}. \tag{5.1.168}$$

于是，

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \mathcal{N}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1}, \tag{5.1.169}$$

其中，$\mathcal{N}(\varepsilon)$ 是系统的态密度，

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \delta(\varepsilon - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \tag{5.1.170}$$

再次，让我们来考虑系统的能量密度 $u(\mathbf{r})$，

$$\langle u(\mathbf{r})\rangle = \left\langle \frac{1}{8\pi} \left[\mathbf{E}^2(\mathbf{r}) + \mathbf{B}^2(\mathbf{r})\right] \right\rangle = \frac{1}{8\pi} \left\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r})\right\rangle + \frac{1}{8\pi} \left\langle \mathbf{B}^2(\mathbf{r})\right\rangle. \tag{5.1.171}$$

我们先求右边的第一项，

$$\begin{aligned}
\frac{1}{8\pi} \left\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r})\right\rangle = &-\frac{1}{4}\frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} {\sum_{\mathbf{k}'}}' \sum_{\sigma'=1}^{2} \sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}'}}\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'} \\
&\times \left\langle \left(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right) \left(b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} - b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\right) \right\rangle \\
= &-\frac{1}{4}\frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} {\sum_{\mathbf{k}'}}' \sum_{\sigma'=1}^{2} \sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}'}}\, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'} \Big(\langle b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\
&- \langle b_{\mathbf{k}\sigma} b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} - \langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\, \mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} + \langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\, \mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \Big).
\end{aligned} \tag{5.1.172}$$

利用规范对称性，我们有

$$\begin{aligned}
\langle b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle &= \mathrm{Tr}\big(b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \rho(H)\big) = \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \rho(H)\, \mathrm{e}^{-iG}\big) \\
&= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \mathrm{e}^{iG}\, b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{-iG}\, \mathrm{e}^{iG}\, \rho(H)\, \mathrm{e}^{-iG}\big) \\
&= \mathrm{Tr}\big(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}\sigma}}\, b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{-i\phi_{\mathbf{k}'\sigma'}}\, \rho(H)\big) \\
&= \mathrm{e}^{-i(\phi_{\mathbf{k}\sigma} + \phi_{\mathbf{k}'\sigma'})}\, \mathrm{Tr}\big(b_{\mathbf{k}\sigma}\, b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \rho(H)\big) \\
&= \mathrm{e}^{-i(\phi_{\mathbf{k}\sigma} + \phi_{\mathbf{k}'\sigma'})}\, \langle b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle.
\end{aligned} \tag{5.1.173}$$

取 $\phi_{\mathbf{k}\sigma} + \phi_{\mathbf{k}'\sigma'} = \pi$，得

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle = 0. \tag{5.1.174}$$

同理，或利用与上式的共轭关系性，可得

$$\langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle = 0. \tag{5.1.175}$$

另外，我们还有

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma} b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle = \mathrm{e}^{-i(\phi_{\mathbf{k}\sigma} - \phi_{\mathbf{k}'\sigma'})} \langle b_{\mathbf{k}\sigma} b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}\sigma} b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \, \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \, \delta_{\sigma,\sigma'}, \tag{5.1.176}$$

以及

$$\langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle = \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \, \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \, \delta_{\sigma,\sigma'}. \tag{5.1.177}$$

这样，我们最后得

$$\frac{1}{8\pi} \left\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}) \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \right). \tag{5.1.178}$$

同理，

$$\begin{aligned}
\frac{1}{8\pi} \left\langle \mathbf{B}^2(\mathbf{r}) \right\rangle &= -\frac{1}{4} \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} {\sum_{\mathbf{k}'}}' \sum_{\sigma'=1}^{2} \frac{\hbar c^2}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\, \omega_{\mathbf{k}'}}} \left(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \cdot \left(\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'} \right) \\
&\quad \times \left\langle \left(b_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \left(b_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} - b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \right) \right\rangle \\
&= \frac{1}{4} \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \frac{\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}} \left(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \cdot \left(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \left(\langle b_{\mathbf{k}\sigma} b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \right).
\end{aligned} \tag{5.1.179}$$

于是，

$$\langle u(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \right). \tag{5.1.180}$$

显然，能量密度与位置无关。同前，丢掉零点能后，我们有

$$u(T) := \langle u(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V} {\sum_{\mathbf{k}}}' \sum_{\sigma=1}^{2} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1}. \tag{5.1.181}$$

与式(5.1.169)比较，可得

$$u(T) = \frac{U}{V}. \tag{5.1.182}$$

即能量密度等于系统的内能除以系统的体积。在热力学极限下，由式(5.1.169)，得

$$u(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon \, \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1}, \tag{5.1.183}$$

其中，$\mathcal{D}(\varepsilon)$ 是热力学极限下的态密度，

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \lim_{V \to +\infty} \mathcal{N}(\varepsilon). \tag{5.1.184}$$

易知

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}(\varepsilon) &= \lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\delta(\varepsilon-\hbar\omega_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\sum_{\sigma=1}^{2}\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\theta(\varepsilon-\hbar\omega_{\mathbf{k}}) \\
&= 2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{(\hbar c)^3}\frac{4\pi}{3}\varepsilon^3\,\theta(\varepsilon) \\
&= \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2\,\theta(\varepsilon).
\end{aligned}
\tag{5.1.185}
$$

于是，我们有

$$
u(T) = \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{\varepsilon^3}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}-1}. \tag{5.1.186}
$$

通常，将上式写为以下形式，

$$
u(T) = \int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,u(\omega,T), \tag{5.1.187}
$$

其中，

$$
u(\omega,T) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{5.1.188}
$$

这就是著名的Planck黑体辐射公式，它刻画了能量密度在频率空间的分布。

复次，让我们来考虑黑体辐射的能流密度，

$$
\begin{aligned}
\langle\mathbf{S}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{c}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\times\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle \\
&= -\frac{c^2}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\hbar\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\times(\mathbf{k}'\times\boldsymbol{\epsilon}'_{\mathbf{k}'\sigma}) \\
&\quad\times\left\langle\left(b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}-b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right)\left(b_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}-b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\right)\right\rangle \\
&= -\frac{c^2}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\hbar\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\times(\mathbf{k}'\times\boldsymbol{\epsilon}'_{\mathbf{k}'\sigma})\Big(\langle b_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\
&\quad-\langle b_{\mathbf{k}\sigma}b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}-\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\,\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}+\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}b^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\,\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}\Big) \\
&= \frac{c^2}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\times(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\Big(\langle b_{\mathbf{k}\sigma}b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\rangle+\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\Big) \\
&= c\,\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar c\mathbf{k}\,\langle b^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = c\,\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\frac{\hbar c\mathbf{k}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1} \\
&= 2c\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar c\mathbf{k}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1} \\
&= \frac{2c}{(2\pi)^3}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{+\infty}\mathrm{d}k\,k^2\sin\theta\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1} \\
&\quad\times[\sin\theta\cos\varphi\,\mathbf{e}_1+\sin\theta\sin\varphi\,\mathbf{e}_1+\cos\theta\,\mathbf{e}_3].
\end{aligned}
\tag{5.1.189}
$$

现在，考虑泄流：在黑体空腔上开一小窗口，腔内黑体辐射从此窗口泄出。设小窗口横截面的正向为 $\mathbf{e}_3$ 。此时极角 θ 的积分区域只有上式全域 $[0,\,\pi]$ 的一半，即 $[0,\,\pi/2]$ 。记泄流为 $\mathbf{I}(T)$ ，则

$$\begin{aligned}\mathbf{I}(T) &= \frac{2c}{(2\pi)^3}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{+\infty}\mathrm{d}k\,k^2\sin\theta\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\\ &\quad\times[\sin\theta\cos\varphi\,\mathbf{e}_1+\sin\theta\sin\varphi\,\mathbf{e}_1+\cos\theta\,\mathbf{e}_3]\\ &= \frac{2\pi c}{(2\pi)^3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}k\,k^2\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\,\mathbf{e}_3\\ &= \mathbf{e}_3\,\frac{c}{4}\frac{\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}.\end{aligned}\tag{5.1.190}$$

通常，将上式写为

$$I(T)=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,I(\omega,T),\tag{5.1.191}$$

其中，

$$I(\omega,T)=\frac{c}{4}u(\omega,T).\tag{5.1.192}$$

这是一个很重要的结果，因为，实验上，$I(\omega,T)$ 是可以测量的。这样，通过 $I(\omega,T)$ 的测量可以直接检验 Planck 黑体辐射公式。

可以通过泄流实验检验的理论结果还有

$$\begin{aligned}u(T) &= \int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,u(\omega,T)=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\\ &= \frac{(k_BT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3}g(4)=\frac{(k_BT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\Gamma(4)\zeta(4)\\ &= \frac{\pi^2}{15}\frac{(k_BT)^4}{(\hbar c)^3},\end{aligned}\tag{5.1.193}$$

以及 Stefan's law,

$$I(T)=\sigma T^4,\tag{5.1.194}$$

其中，σ 即 Stefan's constant,

$$\sigma=\frac{\pi^2k_B^4}{60\hbar^3c^2}.\tag{5.1.195}$$

所有这些理论结果均与实验高精度符合。

最后，我们来考虑黑体辐射的动量流密度 $\mathbf{T}$ ，

$$\langle\mathbf{T}(\mathbf{r})\rangle=\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle+\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle-\langle u(\mathbf{r})\rangle I.\tag{5.1.196}$$

下面，我们先计算上式右边的第一项，

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle &= -\frac{1}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}'}}\,\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'}\\ &\quad\times\left\langle\left(b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}-b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right)\left(b_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}-b_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\right)\right\rangle\\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\left(\hbar\omega_{\mathbf{k}}\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle+\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\right).\end{aligned}\tag{5.1.197}$$

丢掉零点能后，我们有

$$\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\sum_{\sigma=1}^{2}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.198}$$

利用式 (5.1.56)，我们有

$$\begin{aligned}\sum_{\sigma=1}^{2}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}&=\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}v_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{k})\,v_{\sigma}^{\nu}(\mathbf{k})\,\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}\\&=\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}\left[\sum_{\sigma=1}^{2}v_{\sigma}^{\mu}(\mathbf{k})\,v_{\sigma}^{\nu}(\mathbf{k})\right]\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}\\&=\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}\left(\delta_{\mu\nu}-\frac{k_{\mu}k_{\nu}}{\mathbf{k}^2}\right)\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}\\&=\sum_{\mu=1}^{3}\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\mu}-\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}\frac{k_{\mu}k_{\nu}}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}\\&=I-\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}\frac{k_{\mu}k_{\nu}}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}.\end{aligned} \tag{5.1.199}$$

在推导此式时，我们利用了式 (5.1.51)。将它代回式 (5.1.198)，得

$$\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle=\frac{1}{2}u(T)\,I-\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\sum_{\mu=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{3}\frac{k_{\mu}k_{\nu}}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}. \tag{5.1.200}$$

易知

$$\begin{aligned}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1k_2}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2&=\frac{1}{V}\sum_{k_1}{}'\sum_{k_2}{}'\sum_{k_3}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1k_2}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\\&=\frac{1}{V}\sum_{k_3}{}'\sum_{k_1}{}'k_1\left[\sum_{k_2}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_2}{\mathbf{k}^2}\right]\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2\\&=0.\end{aligned} \tag{5.1.201}$$

上式之所以等于零，是因为方括号中量是 k_2 的奇函数。这蕴含着

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_{\mu}k_{\nu}}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_{\mu}\mathbf{e}_{\nu}=0,\quad \mu\neq\nu. \tag{5.1.202}$$

又，

$$\begin{aligned}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1k_1}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1&=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1^2}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1\\&=\left[\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1^2}{\mathbf{k}^2}\right]\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1\\&=\left[\frac{1}{3}\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_1^2+k_2^2+k_3^2}{\mathbf{k}^2}\right]\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1\\&=\left[\frac{1}{3}\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\right]\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1\\&=\frac{1}{6}u(T)\,\mathbf{e}_1\mathbf{e}_1.\end{aligned} \tag{5.1.203}$$

这说明

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}' \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_\mu k_\nu}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_\nu = \frac{1}{6}u(T)\,\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_\mu, \quad \mu=\nu. \tag{5.1.204}$$

总而言之，

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}' \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\frac{k_\mu k_\nu}{\mathbf{k}^2}\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_\nu = \frac{1}{6}u(T)\,\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_\mu\,\delta_{\mu\nu}. \tag{5.1.205}$$

将之返回式 (5.1.200)，得

$$\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{3}u(T)\,I. \tag{5.1.206}$$

关于第二项，我们有

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle &= -\frac{1}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}'}{}'\sum_{\sigma'=1}^{2}\frac{\hbar c^2}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\,\omega_{\mathbf{k}'}}}(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})(\mathbf{k}'\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\sigma'}) \\ &\quad\times\left\langle\left(b_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right)\left(b_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} - b^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\right)\right\rangle \\ &= \frac{1}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\frac{\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})(\mathbf{k}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\big(\langle b_{\mathbf{k}\sigma}b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle + \langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\big) \\ &= \frac{1}{2}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\right)\left(\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\right)\left(2\langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle+1\right) \\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{\sigma=1}^{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\left(\langle b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle+\frac{1}{2}\right)(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\,(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\,. \end{aligned}\tag{5.1.207}$$

丢掉零点能后，我们有

$$\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\sum_{\sigma=1}^{2}(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\,(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\,. \tag{5.1.208}$$

因为

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}1} = \pm\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}2}, \tag{5.1.209a}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}2} = \mp\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}1}, \tag{5.1.209b}$$

所以

$$\sum_{\sigma=1}^{2}(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma})\,(\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\times\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}) = \sum_{\sigma=1}^{2}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.1.210}$$

因此，

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi}\langle\mathbf{B}(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}\sum_{\sigma=1}^{2}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \\ &= \frac{1}{3}u(T)\,I. \end{aligned}\tag{5.1.211}$$

于是，我们最后得

$$\langle\mathbf{T}(\mathbf{r})\rangle = -\frac{1}{3}u(T)\,I. \tag{5.1.212}$$

现在，考虑黑体面元 $\mathrm{d}\mathbf{s}$。设其上的电磁应力为 $\mathrm{d}\mathbf{f}$，则

$$\mathrm{d}\mathbf{f} = -\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} \rangle = -\langle \mathbf{T}(\mathbf{r}) \rangle \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = \frac{1}{3} u(T)\, I \cdot \mathrm{d}\mathbf{s}. \tag{5.1.213}$$

注意到

$$\begin{aligned} I &= \mathbf{e}_1\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3\mathbf{e}_3, \\ \mathrm{d}\mathbf{s} &= \mathrm{d}y\mathrm{d}z\, \mathbf{e}_1 + \mathrm{d}z\mathrm{d}x\, \mathbf{e}_2 + \mathrm{d}x\mathrm{d}y\, \mathbf{e}_3, \end{aligned} \tag{5.1.214}$$

我们有

$$\mathrm{d}\mathbf{f} = \frac{1}{3} u(T)\, \mathrm{d}\mathbf{s}. \tag{5.1.215}$$

于是，光子气体的压强 P 为

$$P = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{3} u(T). \tag{5.1.216}$$

这是大家在热力学中所熟知的结果，它是黑体辐射的一个重要关系式。

上述结果也可以通过对广义力的计算得到。设黑体空腔沿着 x 方向之一面上受到的压力为 F_x，则

$$F_x = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial l_1} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial l_1} \ln Z, \tag{5.1.217}$$

其中，Z 是配分函数，

$$Z = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H}\right). \tag{5.1.218}$$

容易得知

$$\ln Z = \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\right). \tag{5.1.219}$$

于是，

$$\begin{aligned} F_x &= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial l_1} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar c \frac{\partial k}{\partial l_1} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar c \frac{1}{k} \frac{k_1^2}{l_1} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1}. \end{aligned} \tag{5.1.220}$$

这样，黑体辐射沿 x 方向上的压强 P 为

$$\begin{aligned} P &= \frac{F_x}{l_2 l_3} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}{}' \sum_{\sigma=1}^{2} \hbar c \frac{k_1^2}{k} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= 2 \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar c \frac{k_1^2}{k} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= \frac{2}{3} \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar c \frac{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}{k} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{3}\int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}-1}$$
$$= \frac{1}{3}u(T). \tag{5.1.221}$$

与前面的结果完全一致。

§5.2 声子气体

§5.2.1 固体物理的回顾

就象讨论黑体辐射一样，在讨论声子气体之前，我们在这里还是先简单地回顾一下固体物理的基本知识。

§5.2.1.1 正基底与倒基底

如所周知，晶体的第一重要特征是其离子的排列 (array) 具有周期性 (periodicity) 。人们习惯上用 Bravais lattice 来表示这种周期性。所谓 Bravais lattice，是一种几何上的点阵 (array of points)，其定义如下，

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{3} l_i\mathbf{a}_i = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3, \quad l_i \in \mathbb{Z},\ i = 1, 2, 3. \tag{5.2.1}$$

这里，$\mathbf{R}$ 通常称为正格矢 (direct lattice vector)，它代表点阵中的任意一点。系数 l_1 取全部的整数，包括正整数、负整数，和零，l_2 和 l_3 也是如此。$\mathbf{a}_1$ 、$\mathbf{a}_2$ 、$\mathbf{a}_3$ 代表点阵的三个基矢 (basis vectors)，又称 primitive vectors。通常称 $\{\mathbf{a}_1,\ \mathbf{a}_2,\ \mathbf{a}_3\}$ 为晶体的正基底 (direct basis)。由它们三生成的平行六面体叫元胞 (primitive cell or primitive unit cell)。元胞是点阵的最小重复单位，每个元胞平均只含一个格点。元胞的体积为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \tag{5.2.2}$$

这里及以后，我们假定 $\{\mathbf{a}_1,\ \mathbf{a}_2,\ \mathbf{a}_3\}$ 为右手系。

实际晶体当然是有限的，

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{3} l_i\mathbf{a}_i = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3, \quad 0 \le l_i < N_i,\ i = 1, 2, 3. \tag{5.2.3}$$

这里，N_1 、N_2 、N_3 都是有限大的正整数，$N = N_1N_2N_3$ 是晶体的元胞总数。显然，Bravais lattice 是上式在三个方向上的周期延拓。该延拓是基于 Born-von Karman 边界条件的 (Born-von Karman boundary condition)。Born-von Karman 边界条件是固体物理学中对大块样品所采用的边界条件，它是一种周期性边界条件，与箱归一化类似。采用 Born-von Karman 边界条件理由如下：考虑到大块晶体的尺寸 (例如，1 mm) 总是比元胞的边长 (0.1 $\sim$ 1 nm) 大 $10^6 \sim 10^7$ 个量级，晶体体内的总粒子数也相应地比表面上的总粒子数大相同的数量级，因此，在研究大块晶体的性质时，表面效应并不重要。大块晶体的属性近似与边界条件的选择无关，在处理问题时，人们可依方便而选择合适的边界条件。实践证明，Born-von Karman 周期性边界条件是最为简便的边界条件。

容易知道，晶体正基底的选择不是唯一的，而是非常之多的。虽然晶体正基底的选择不是唯一的，但是，对大多数晶体而言，无论如何选择，都不可能得到正交归一基底。一般而言，$\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 只是欧氏空间的三个线性无关矢量（即不共面矢量），它们可能既不正交，也不归一。因此，研究晶体问题，笛卡尔直角坐标系（即正交归一坐标系）就不够用了，人们需要更一般的坐标系统。这种更一般的坐标系统在数学里叫做仿射坐标系。仿射坐标系只要求三个基矢线性无关就可以了。为了弥补仿射坐标系中正交归一性的缺失，人们在欧氏空间引进了倒基底[6]。

设在三维欧氏空间中给定了三个不共面的矢量 $\mathbf{e}_1$ 、$\mathbf{e}_2$ 、$\mathbf{e}_3$ 。显然，它们构成了仿射坐标系的基底，空间中任一矢量 $\mathbf{v}$ 均可按这三个矢量分解，

$$\mathbf{v} = v^1\,\mathbf{e}_1 + v^2\,\mathbf{e}_2 + v^3\,\mathbf{e}_3, \tag{5.2.4}$$

其中， v^1 、 v^2 、 v^3 是展开系数，也称仿射坐标。注意，这里 1 、 2 、 3 不是指数，而是上标。按照 Einstein 求和约定，一对重复的上下标就意味着求和，上式也可简记为

$$\mathbf{v} = v^i\,\mathbf{e}_i. \tag{5.2.5}$$

现在，让我们来考虑欧氏空间的内积，即两矢量的点乘。设 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 为欧式空间中的两个矢量，

$$\mathbf{a} = a^i\,\mathbf{e}_i, \tag{5.2.6}$$

$$\mathbf{b} = b^i\,\mathbf{e}_i, \tag{5.2.7}$$

那么，

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = (a^i\,\mathbf{e}_i)\cdot(b^j\,\mathbf{e}_j) = a^i b^j\,(\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j). \tag{5.2.8}$$

记

$$g_{ij} = \mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j. \tag{5.2.9}$$

通常称 g_{ij} 为仿射坐标系的度量系数。这样，我们就有

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = g_{ij}\,a^i b^j. \tag{5.2.10}$$

特别地，矢量 $\mathbf{a}$ 的长度可由

$$\mathbf{a}^2 = g_{ij}\,a^i a^j \tag{5.2.11}$$

计算。两矢量 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 的夹角 θ 可由

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|} = \frac{g_{ij}\,a^i b^j}{\sqrt{g_{ij}\,a^i a^j}\sqrt{g_{ij}\,b^i b^j}} \tag{5.2.12}$$

计算。

[6]在一般的有限维实线性空间上，人们可以引进对偶空间以及对偶基底，对偶基底属于对偶空间。当实线性空间赋以内积，从而成为欧式空间后，人们可以用实线性空间的矢量来表示对偶基底，这个对偶基底的表示就是所谓的倒基底。

所有的度量系数 g_{ij} 构成了一个矩阵，即所谓的度量矩阵 g，

$$g = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix}. \tag{5.2.13}$$

作为矩阵，g 显然是实的，也是对称的，

$$g_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_i = g_{ji}, \tag{5.2.14}$$

因而 g 是实对称矩阵。下面，我们来证明度量矩阵 g 的行列式 $\det(g)$ 必大于零[7]，

$$\det(g) > 0. \tag{5.2.15}$$

由于矢量 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$ 不共面，因此，它们所构成的平行六面体的有向体积不等于零，即

$$\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) \neq 0. \tag{5.2.16}$$

考虑到

$$\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) = \det([\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]) = \det\left(\begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{bmatrix}\right), \tag{5.2.17}$$

于是，

$$\begin{aligned} \big[\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)\big]^2 &= \det\left(\begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{bmatrix}\right) \det([\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]) = \det\left(\begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{bmatrix}[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]\right) \\ &= \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1\cdot\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_1\cdot\mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_1\cdot\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_2\cdot\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2\cdot\mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_2\cdot\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_3\cdot\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_3\cdot\mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3\cdot\mathbf{e}_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix} \\ &= \det(g). \end{aligned} \tag{5.2.18}$$

因为

$$\big[\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)\big]^2 > 0, \tag{5.2.19}$$

所以

$$\det(g) > 0. \tag{5.2.20}$$

得证。

从上述证明，我们还可以看出，如果 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ 是右手系，那么

$$\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) = \sqrt{\det(g)}. \tag{5.2.21}$$

如果是左手系，那么

$$\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) = -\sqrt{\det(g)}. \tag{5.2.22}$$

[7] 只要利用度量矩阵 g 的实对称性以及任意矢量 $\mathbf{v}$ 模方的非负性 $\mathbf{v}^2 \geq 0$，即可证明 $\det(g) > 0$。这种证明更具一般性，适用于任意有限维欧氏空间，包括三维欧氏空间。正文中的证明，仅限于三维欧氏空间，因为它利用了三维欧氏空间的叉乘运算。既然 $\det(g) > 0$ 对任意有限维欧氏空间都是成立的，在任意有限维欧氏空间中当然都可以引入倒易基底。下文关于倒易基底的结论对任意有限维欧氏空间也都是成立的

由于 $\det(g) > 0$，因此，度量矩阵 g 是可逆的，其逆矩阵记作

$$[g^{ij}] = \begin{bmatrix} g^{11} & g^{12} & g^{13} \\ g^{21} & g^{22} & g^{23} \\ g^{31} & g^{32} & g^{33} \end{bmatrix}. \tag{5.2.23}$$

由逆矩阵的性质，有

$$g^{ij} = g^{ji}, \tag{5.2.24}$$

$$g^{ij} g_{jk} = \delta^i_k, \tag{5.2.25}$$

其中，

$$\delta^i_j = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \tag{5.2.26}$$

利用度量矩阵之逆，定义

$$\mathbf{e}^i = g^{ij}\,\mathbf{e}_j. \tag{5.2.27}$$

$\mathbf{e}^1$ 、$\mathbf{e}^2$ 、$\mathbf{e}^3$ 称为倒基矢 (reciprocal basis vectors)，它们一起构成倒基底。显然，

$$\mathbf{e}_i = g_{ij}\,\mathbf{e}^j. \tag{5.2.28}$$

另外，

$$\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}_j = \delta^i_j, \tag{5.2.29}$$

$$\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j = g^{ij}. \tag{5.2.30}$$

这可证明如下，

$$\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}_j = \left(g^{ik}\,\mathbf{e}_k\right) \cdot \mathbf{e}_j = g^{ik}\left(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{e}_j\right) = g^{ik}\,g_{kj} = \delta^i_j, \tag{5.2.31}$$

$$\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j = \left(g^{ik}\,\mathbf{e}_k\right) \cdot \left(g^{jl}\,\mathbf{e}_l\right) = g^{ik}\,g^{jl}\left(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{e}_l\right) = g^{ik}\,g^{jl}\,g_{kl} = g^{ik}\,g_{kl}\,g^{jl} = \delta^i_l\,g^{lj} = g^{ij}. \tag{5.2.32}$$

式 (5.2.29) 表明，正基底 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ 与倒基底 $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \mathbf{e}^3\}$ 是相互正交归一的，这是正基底与倒基底之间最重要的关系。又，式 (5.2.30) 表明，

$$\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3) = \pm\sqrt{\det([g^{ij}])}, \tag{5.2.33}$$

其中，正号对应于右手系，负号对应于左手系。此外，由式 (5.2.29)，我们还有

$$\left[\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3)\right] \times \left[\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)\right] = \det\left(\begin{bmatrix} \mathbf{e}^1 \\ \mathbf{e}^2 \\ \mathbf{e}^3 \end{bmatrix} [\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]\right) = 1. \tag{5.2.34}$$

因此，

$$\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3) = \frac{1}{\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)}. \tag{5.2.35}$$

这意味着，如果正基底是右手系，则倒基底也是右手系，反之，如果正基底是左手系，则倒基底也是左手系。

现在，欧氏空间有两套相互倒易的仿射基底，一个矢量自然就有两套坐标，

$$\mathbf{v} = v^i\,\mathbf{e}_i = v_i\,\mathbf{e}^i. \tag{5.2.36}$$

通常称 v^1 、v^2 、v^3 为逆变坐标，v_1 、v_2 、v_3 为协变坐标。利用正基底与倒基底之间的相互正交归一关系，我们有

$$v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v}, \tag{5.2.37}$$

$$v^i = \mathbf{e}^i \cdot \mathbf{v}. \tag{5.2.38}$$

可见，有了相互倒易的仿射基底后，提取矢量的坐标就变得很方便了。显然，这两套坐标不是相互独立的，它们之间的关系为

$$v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v} = \mathbf{e}_i \cdot (v^j\,\mathbf{e}_j) = v^j(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j) = g_{ij}\,v^j. \tag{5.2.39}$$

其逆为

$$v^i = g^{ij}\,v_j. \tag{5.2.40}$$

由此可见，作为同一个矢量的两种表示，这两套坐标是相互等价的。因为一个矢量有两套等价的坐标，所以两个矢量的点积将有四种等价的表示，

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = g_{ij}\,a^i b^j = g^{ij}\,a_i b_j = a_i b^j = a^i b_j. \tag{5.2.41}$$

其中后两种正是两套仿射基底相互正交归一的反映，在形式上，它们与笛卡尔直角坐标系中两矢量点乘的形式是相似的，是故，在这四种表示中，后两种形式尤为大家所喜闻乐见。有鉴于此，人们在作矢量的点乘时，通常将其一选为协变表示，另一则选为逆变表示。

笛卡尔直角坐标系的特殊性就在于其基底是正交归一的，即

$$g_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \tag{5.2.42}$$

由此易知

$$g^{ij} = \delta^{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \tag{5.2.43}$$

于是，

$$\mathbf{e}^i = g^{ij}\,\mathbf{e}_j = \delta^{ij}\,\mathbf{e}_j = \mathbf{e}_i, \tag{5.2.44}$$

$$v^i = g^{ij}\,v_j = \delta^{ij}\,v_j = v_i. \tag{5.2.45}$$

这就是说，笛卡尔直角坐标系是正基底与倒基底完全重合的坐标系，与此同时，矢量的逆变坐标与协变坐标一致。简言之，笛卡尔直角坐标系不区分倒易性和协变性。

读者不难看出，上述理论其实对任意有限维欧氏空间都是成立的。现在，我们回到三维欧氏空间。三维欧氏空间有一特殊的代数运算——叉乘。两个三维矢量的叉乘仍是一个矢量，而且这个矢量仍属于三维欧氏空间[8]。下面，我们利用叉乘运算来寻求正基底与倒基底的联系，这种联系当然是三维欧氏空间特有的。注意到式 (5.2.29)，我们有

$$\mathbf{e}^1 \cdot \mathbf{e}_2 = 0, \quad \mathbf{e}^1 \cdot \mathbf{e}_3 = 0. \tag{5.2.46}$$

这蕴含着

$$\mathbf{e}^1 \parallel \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3. \tag{5.2.47}$$

于是，我们令

$$\mathbf{e}^1 = \lambda\, \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3, \tag{5.2.48}$$

其中，λ 是一待定之系数。再次利用式 (5.2.29)，我们有

$$\mathbf{e}^1 \cdot \mathbf{e}_1 = \lambda\, [(\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) \cdot \mathbf{e}_1] = \lambda[\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)] = 1. \tag{5.2.49}$$

由此，我们得

$$\lambda = \frac{1}{\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)}. \tag{5.2.50}$$

这样，我们就有

$$\mathbf{e}^1 = \frac{1}{\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)}\, \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3. \tag{5.2.51}$$

同理，

$$\mathbf{e}^2 = \frac{1}{\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)}\, \mathbf{e}_3 \times \mathbf{e}_1, \tag{5.2.52}$$

$$\mathbf{e}^3 = \frac{1}{\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3)}\, \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2. \tag{5.2.53}$$

反之，亦有

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3)}\, \mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3, \tag{5.2.54}$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3)}\, \mathbf{e}^3 \times \mathbf{e}^1, \tag{5.2.55}$$

$$\mathbf{e}_3 = \frac{1}{\mathbf{e}^1 \cdot (\mathbf{e}^2 \times \mathbf{e}^3)}\, \mathbf{e}^1 \times \mathbf{e}^2. \tag{5.2.56}$$

现在，我们将上述三维欧氏空间的结果应用到固体物理。我们有

$$\mathbf{e}^1 = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \tag{5.2.57}$$

$$\mathbf{e}^2 = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\, \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \tag{5.2.58}$$

$$\mathbf{e}^3 = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\, \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \tag{5.2.59}$$

[8]这个结果对非一维与非三维空间是不成立，例如，二维欧氏空间中两个非平行矢量的叉乘就超出了本空间，进入三维了。对于一维，叉乘的结果太平庸了，总得零矢。

在固体物理学中，为了方便，将晶体倒基矢定义为

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}\,\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \tag{5.2.60}$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}\,\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \tag{5.2.61}$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}\,\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \tag{5.2.62}$$

与标准关系相比，二者相差了 2π 。原来的正交归一关系现在变为

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\,\delta_{ij}. \tag{5.2.63}$$

此外，还有

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = 2\pi(x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3), \tag{5.2.64}$$

$$\Omega\Omega^* = (2\pi)^3, \tag{5.2.65}$$

其中，

$$\mathbf{x} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3, \tag{5.2.66}$$

$$\mathbf{y} = y_1 \mathbf{a}_1 + y_2 \mathbf{a}_2 + y_3 \mathbf{a}_3, \tag{5.2.67}$$

$$\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \tag{5.2.68}$$

这里，Ω^* 是所谓倒元胞的体积。

在固体物理学中，为了一些问题的方便，还引进了所谓倒格子 (reciprocal lattice)，其定义如下，

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^{3} n_i\,\mathbf{b}_i = n_1\,\mathbf{b}_1 + n_2\,\mathbf{b}_2 + n_3\,\mathbf{b}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z},\ i = 1, 2, 3. \tag{5.2.69}$$

通常称 $\mathbf{K}$ 为晶体的倒格矢 (reciprocal lattice vector)。明显地，倒格子与 Bravais lattice 成倒易关系，因此，Bravais lattice 又称正格子 (direct lattice)。倒格子中元胞称倒元胞 (reciprocal lattice primitive cell)。显然，Ω^* 恰是倒元胞的体积。由于

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}, \tag{5.2.70}$$

因此，

$$\mathrm{e}^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \equiv 1. \tag{5.2.71}$$

这是固体物理学中的一个常用恒等式。从上式，我们还可以初步理解，为什么固体物理学中倒基底的定义同标准相差了 2π 。

最后，让我们来看正、倒基底的一具体的应用。考虑上节的箱归一化波函数，

$$\left\{ \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} :\ \mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{2\pi}{l_\alpha} n_\alpha\,\mathbf{a}_\alpha,\ n_\alpha \in \mathbb{Z},\ \alpha = 1, 2, 3 \right\}, \tag{5.2.72}$$

其中，$\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$ 分别是 x、y、z 三个方向上的单位矢量。因为 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 是欧氏空间的正交归一基底，所以

$$\mathbf{b}_\alpha = 2\pi \mathbf{a}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3. \tag{5.2.73}$$

由是，我们有

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{n_\alpha}{l_\alpha} \mathbf{b}_\alpha. \tag{5.2.74}$$

作分解

$$\mathbf{r} = \sum_{\alpha=1}^{3} x_\alpha \mathbf{a}_\alpha, \tag{5.2.75}$$

那么，

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathrm{e}^{i\,2\pi \sum\limits_{\alpha=1}^{3} \frac{n_\alpha}{l_\alpha} x_\alpha}. \tag{5.2.76}$$

上式很清楚的表明，波函数分别以 l_1、l_2 和 l_3 为它的三种周期。从这里，我们可以再次理解到，为什么固体物理学中倒基底的定义同标准相差了 2π：它可以让我们更清楚地看出波函数相位的各种周期性变化。

总之，引进正、倒基底后，箱归一化波函数可以表为以下形式，

$$\left\{ \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} :\ \mathbf{r} = \sum_{\alpha=1}^{3} x_\alpha \mathbf{a}_\alpha,\ \mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{n_\alpha}{l_\alpha} \mathbf{b}_\alpha,\ n_\alpha \in \mathbb{Z},\ \alpha = 1, 2, 3 \right\}. \tag{5.2.77}$$

如所周知，上述函数集是一个正交归一完备系，可以用于长方体箱中各种场的傅里叶分析。下面，我们把箱子的形状由长方体推广至平行六面体，证明此时上式仍是一个正交归一完备系。推广后，三个正基矢 $\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$ 的方向将与平行六面体的三条不共面棱分别平行，它们的长度则任意。上式中的 l_1、l_2、l_3 是平行六面体三条棱的边长，它们分别以 $\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$ 为单位标准。至于倒基底，它仍按固体物理学的方式定义，即

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \tag{5.2.78}$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \tag{5.2.79}$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \tag{5.2.80}$$

由于推广后式 (5.2.77) 仍是一个正交归一完备系，因此，它可以用于平行六面体内各种场的傅里叶分析。这也是作此推广的基本目的。

很明显，推广后，式 (5.2.77) 中的波函数仍然具有式 (5.2.76) 的形式，

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}} \frac{1}{\sqrt{l_1 l_2 l_3}} \mathrm{e}^{i\,2\pi \sum\limits_{\alpha=1}^{3} \frac{n_\alpha}{l_\alpha} x_\alpha}. \tag{5.2.81}$$

这说明，l_1、l_2、l_3 仍是波函数的三个独立的周期，

$$\psi_{\mathbf{k}}(x_1+l_1,x_2,x_3)=\psi_{\mathbf{k}}(x_1,x_2,x_3)\Leftrightarrow\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+l_1\mathbf{a}_1)=\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{5.2.82}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(x_1,x_2+l_2,x_3)=\psi_{\mathbf{k}}(x_1,x_2,x_3)\Leftrightarrow\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+l_2\mathbf{a}_2)=\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{5.2.83}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(x_1,x_2,x_3+l_3)=\psi_{\mathbf{k}}(x_1,x_2,x_3)\Leftrightarrow\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+l_3\mathbf{a}_3)=\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\tag{5.2.84}$$

换个角度，上面三式也就是说，波函数仍满足周期性边界条件。现在，考虑算子

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}.\tag{5.2.85}$$

容易正明，算子 Δ 关于上述周期性边界条件是厄密的，而且它在此周期性边界条件下的本征函数系就是 (5.2.77)。由此可知，函数集 (5.2.77) 是一个正交完备系，

$$\int_0^{l_1}\mathrm{d}x_1\int_0^{l_2}\mathrm{d}x_2\int_0^{l_3}\mathrm{d}x_3\,\psi_{\mathbf{k}}^*(x_1,x_2,x_3)\psi_{\mathbf{k}'}(x_1,x_2,x_3)=\frac{1}{\mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},\tag{5.2.86}$$

$$\sum_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^*(x_1,x_2,x_3)\psi_{\mathbf{k}}(x_1',x_2',x_3')=\frac{1}{\mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)}\delta(x_1-x_1')\delta(x_2-x_2')\delta(x_3-x_3').\tag{5.2.87}$$

注意到体积元

$$\mathrm{d}\mathbf{r}=(\mathbf{a}_1\mathrm{d}x_1)\cdot[(\mathbf{a}_2\mathrm{d}x_2)\times(\mathbf{a}_3\mathrm{d}x_3)]=\mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3,\tag{5.2.88}$$

我们有

$$\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},\tag{5.2.89}$$

$$\sum_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').\tag{5.2.90}$$

这就完成了式 (5.2.77) 仍是一个正交归一完备系的证明[9]。式 (5.2.77) 可以说是推广的箱归一化。

在推广的箱归一化中，人们也会碰到求和，

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}).\tag{5.2.91}$$

考虑到沿着倒基矢方向相邻波矢 $\mathbf{k}$ 的间距为

$$\Delta\mathbf{k}_\alpha=\frac{\mathbf{b}_\alpha}{l_\alpha},\quad\alpha=1,2,3,\tag{5.2.92}$$

[9]集合 (5.2.77) 中的波函数，仍是动量算子的本征态。在笛卡尔直角坐标系中，动量 $\mathbf{p}$ 为

$$\mathbf{p}=-i\hbar\nabla=-i\hbar\sum_\mu\frac{\partial}{\partial y_\mu}\boldsymbol{\epsilon}_\mu,$$

其中，y_1、y_2、y_3 是直角坐标，$\boldsymbol{\epsilon}_1$、$\boldsymbol{\epsilon}_2$、$\boldsymbol{\epsilon}_3$ 是相应的坐标基矢。注意到

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial y_\mu}=\sum_\alpha\frac{\partial x_\alpha}{\partial y_\mu}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right),$$

即知上述论断的成立。由是可知，广义箱归一化波函数仍是箱中自由粒子的能量本征态。须要注意的是，$\hbar\mathbf{k}$ 一般不再是动量 $\mathbf{p}$ 的本征值，除非箱子是长方体。

$\mathbf{k}$ 空间上 Riemann 分割的体积元为

$$\Delta\mathbf{k} = \Delta\mathbf{k}_1 \cdot (\Delta\mathbf{k}_2 \times \Delta\mathbf{k}_3) = \frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{l_1 l_2 l_3} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \tag{5.2.93}$$

于是，上面的求和可以写为

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \frac{\Delta\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \tag{5.2.94}$$

在热力学极限下，我们有

$$\lim_{V\to+\infty} \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}). \tag{5.2.95}$$

这便是在推广的箱归一化中求和化积分的公式。

§5.2.1.2 平移对称性与 Bloch 定理

因为完整晶体 (perfect crystal) 的离子周期地排列在正格子 (direct lattice) 上，这导致我们需要考虑电子在周期势场 $U(\mathbf{r})$ 中的运动，

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \tag{5.2.96}$$

其中，$\mathbf{R}$ 是任一正格矢。显然，一个在周期势场中运动的单电子将具有哈密顿量 H，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \tag{5.2.97}$$

其中，m 是电子的质量。由于哈密顿量 H 不显含时间，因此，我们只需考虑定态 Schrödinger equation，

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\,\psi(\mathbf{r}), \tag{5.2.98}$$

其中，ε 是电子的本征能量，$\psi(\mathbf{r})$ 是本征能量 ε 所属的本征态。受晶格周期势场 $U(\mathbf{r})$ 的影响，单电子本证态的形式将受到严格的限制，它必须满足 Bloch 定理。下面，我们就来讨论它。

考虑一个三维几何体。它其实就是一个点集，记为 S。设该几何体的对称群为 G，即点集 S 上存在一些可逆变换，例如 g，使得

$$g(p) = p' \in S, \quad \forall p \in S, \tag{5.2.99}$$

并且

$$g^{-1}(p) = p' \in S, \quad \forall p \in S. \tag{5.2.100}$$

设 f 是定义在该几何体上的一个复值函数，即

$$f:\, S \to \mathbb{C}. \tag{5.2.101}$$

在群元 g 的变换之下，由函数 f 可以生成一个新的函数 $\tilde{f}$，使得

$$\tilde{f}(p) = f(\tilde{p}), \quad \forall p \in S, \tag{5.2.102}$$

其中，

$$\tilde{p} = g^{-1}(p). \tag{5.2.103}$$

显然，函数 $\tilde{f}$ 与函数 f 之间的关系完全由群元 g 决定，因此，群元 g 可以在点集 S 的复值函数空间上诱生一个映射。我们将这个映射记为 T_g，于是，

$$\tilde{f} = T_g f = T_g(f). \tag{5.2.104}$$

这样，我们有

$$T_g f(p) = \big(T_g f\big)(p) = \big(T_g(f)\big)(p) = \tilde{f}(p) = f(g^{-1}(p)), \quad \forall p \in S. \tag{5.2.105}$$

上式经常简记作

$$T_g f(p) = f(g^{-1}(p)). \tag{5.2.106}$$

在仿射坐标系下，点与坐标一一对应。设点 p 的径矢为 $\mathbf{r}$，则上式可写为

$$T_g f(\mathbf{r}) = f(g^{-1}(\mathbf{r})). \tag{5.2.107}$$

现在，让我们回到本小节开头的问题。Bravais lattice 显然在正格矢 $\mathbf{R}$ 的平移之下是不变的。考虑平移

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}. \tag{5.2.108}$$

我们将它诱生的映射记作 $T_{\mathbf{R}}$，于是，我们有

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \tag{5.2.109}$$

这样，

$$T_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \tag{5.2.110}$$

其中，

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}). \tag{5.2.111}$$

因为

$$H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \tag{5.2.112}$$

所以

$$T_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \tag{5.2.113}$$

上式对任意波函数 ψ 都是成立的，故

$$T_{\mathbf{R}} H = H T_{\mathbf{R}}. \tag{5.2.114}$$

这表明，$T_{\mathbf{R}}$ 是系统的一个对称操作。又，

$$T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}), \tag{5.2.115}$$

因此，

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}=T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}=T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}. \tag{5.2.116}$$

显然，

$$T_0=I, \tag{5.2.117}$$

$$T_{\mathbf{R}}^{-1}=T_{-\mathbf{R}}. \tag{5.2.118}$$

由此可见，集合

$$\left\{T_{\mathbf{R}}:\ \mathbf{R}=\sum_{i=1}^{3}l_i\mathbf{a}_i=l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3,\quad l_i\in\mathbb{Z},\ i=1,2,3\right\} \tag{5.2.119}$$

构成了一个交换群 (或 Abelian group)。如果进一步考虑 Born-von Karman 边界条件，读者不难发现，上述集合中的很多成员都是相等的，都是重复的，这是因为

$$\psi(\mathbf{r}+N_i\mathbf{a}_i)=\psi(\mathbf{r}),\quad i=1,2,3, \tag{5.2.120}$$

蕴含着

$$T_{\mathbf{R}+N_i\mathbf{a}_i}=T_{\mathbf{R}},\quad i=1,2,3. \tag{5.2.121}$$

因此，去掉这些重复的元素后，上述群集合实际为

$$\left\{T_{\mathbf{R}}:\ \mathbf{R}=\sum_{i=1}^{3}l_i\mathbf{a}_i=l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3,\quad 0\le l_i<N_i,\ i=1,2,3\right\}. \tag{5.2.122}$$

这是一个有限交换群，群阶为 $N=N_1N_2N_3$，称为晶体的平移群。哈密顿量 H 与平移群每一个成员均对易，因此，平移群是晶体的对称群。明显地，平移群有三个生成元，即 $T_{\mathbf{a}_1}$、$T_{\mathbf{a}_2}$、$T_{\mathbf{a}_3}$。利用它们，一般群元 $T_{\mathbf{R}}$ 可写成如下形式，

$$T_{\mathbf{R}}=(T_{\mathbf{a}_1})^{l_1}(T_{\mathbf{a}_2})^{l_2}(T_{\mathbf{a}_3})^{l_3},\quad \mathbf{R}=\sum_{i=1}^{3}l_i\mathbf{a}_i,\ 0\le l_i<N_i,\ i=1,2,3. \tag{5.2.123}$$

另外，我们还有

$$(T_{\mathbf{a}_1})^{N_1}=(T_{\mathbf{a}_2})^{N_2}=(T_{\mathbf{a}_3})^{N_3}=I. \tag{5.2.124}$$

因为平移群的成员相互对易，并且，它们都与系统哈密顿量对易，所以平移群加系统哈密顿量这一共 $N+1$ 个算子都是两两相互对易的。由是可知，我们可以求这 $N+1$ 个算子的共同本征态，

$$H\psi=\varepsilon\,\psi, \tag{5.2.125}$$

$$T_{\mathbf{R}}\psi=\lambda_{\mathbf{R}}\,\psi. \tag{5.2.126}$$

我们先来求 $T_{\mathbf{R}}$ 的本征值 $\lambda_{\mathbf{R}}$。注意到

$$T_{\mathbf{R}}\psi=(T_{\mathbf{a}_1})^{l_1}(T_{\mathbf{a}_2})^{l_2}(T_{\mathbf{a}_3})^{l_3}\psi=(\lambda_{\mathbf{a}_1})^{l_1}(\lambda_{\mathbf{a}_2})^{l_2}(\lambda_{\mathbf{a}_3})^{l_3}\psi, \tag{5.2.127}$$

我们得

$$\lambda_{\mathbf{R}} = (\lambda_{\mathbf{a}_1})^{l_1} (\lambda_{\mathbf{a}_2})^{l_2} (\lambda_{\mathbf{a}_3})^{l_3}. \tag{5.2.128}$$

可见，欲求本征值 $\lambda_{\mathbf{R}}$，只需先求本征值 $\lambda_{\mathbf{a}_1}$、$\lambda_{\mathbf{a}_2}$、$\lambda_{\mathbf{a}_3}$。鉴于一方面，

$$(T_{\mathbf{a}_1})^{N_1}\psi = (\lambda_{\mathbf{a}_1})^{N_1}\psi, \tag{5.2.129}$$

另一方面，

$$(T_{\mathbf{a}_1})^{N_1}\psi = I\psi = \psi, \tag{5.2.130}$$

我们有

$$(\lambda_{\mathbf{a}_1})^{N_1}\psi = \psi. \tag{5.2.131}$$

因此，

$$(\lambda_{\mathbf{a}_1})^{N_1} = 1. \tag{5.2.132}$$

这意味着，$\lambda_{\mathbf{a}_1}$ 有 N_1 个复根，

$$\lambda_{\mathbf{a}_1} = \mathrm{e}^{i2\pi\frac{n_1}{N_1}}, \quad 0 \le n_1 < N_1. \tag{5.2.133}$$

经常地，人们更愿意选择如下的中心对称形式，

$$\lambda_{\mathbf{a}_1} = \mathrm{e}^{i2\pi\frac{n_1}{N_1}}, \quad -\left[\frac{N_1}{2}\right] \le n_1 < \left[\frac{N_1}{2}\right], \tag{5.2.134}$$

其中，$[m/n]$ 表示取分数 m/n 的整数部分。同理，

$$\lambda_{\mathbf{a}_2} = \mathrm{e}^{i2\pi\frac{n_2}{N_2}}, \quad -\left[\frac{N_2}{2}\right] \le n_1 < \left[\frac{N_2}{2}\right], \tag{5.2.135}$$

$$\lambda_{\mathbf{a}_3} = \mathrm{e}^{i2\pi\frac{n_3}{N_3}}, \quad -\left[\frac{N_3}{2}\right] \le n_3 < \left[\frac{N_3}{2}\right]. \tag{5.2.136}$$

这样，我们最后得

$$\lambda_{\mathbf{R}} = \mathrm{e}^{i2\pi\sum\limits_{\nu=1}^{3}\frac{n_\nu}{N_\nu}l_\nu}, \quad -\left[\frac{N_\nu}{2}\right] \le n_\nu < \left[\frac{N_\nu}{2}\right]. \tag{5.2.137}$$

如果引进

$$\mathbf{k} = \sum_{\nu=1}^{3}\frac{n_\nu}{N_\nu}\mathbf{b}_\nu, \quad -\left[\frac{N_\nu}{2}\right] \le n_\nu < \left[\frac{N_\nu}{2}\right]. \tag{5.2.138}$$

那么，本征值 $\lambda_{\mathbf{R}}$ 可以写为如下的简明形式，

$$\lambda_{\mathbf{R}} = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \tag{5.2.139}$$

于斯可见，平移算子 $T_{\mathbf{R}}$ 只有 N 个不同的本征值，其数目是有限的，恰与晶体所包含的元胞总数相等。上式还说明，可以用 $\mathbf{k}$ 来标记平移算子 $T_{\mathbf{R}}$ 之量子数。若将与 $\mathbf{k}$ 相应的本征态记为 $\psi_{\mathbf{k}}$，那么，

$$T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.2.140}$$

此即 Bloch 定理。上式还可以改写为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r})}. \tag{5.2.141}$$

若令

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{5.2.142}$$

那么，

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \tag{5.2.143}$$

可见，$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是正点阵的周期函数。总之，Bloch 定理对定态波函数施加了很强的限制，它要求定态波函数具有特殊的构造，

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{5.2.144}$$

其中，$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 必须是正点阵的周期函数。这种形式的波函数称为 Bloch 波函数，它具有调幅行波的结构，矢量 $\mathbf{k}$ 是行波的波矢。

从晶体的倒易空间看，平移算子 $T_{\mathbf{R}}$ 量子数的标识 $\mathbf{k}$ 只占据以原点为中心的一个平行六面体，

$$k_\nu = \frac{n_\nu}{N_\nu}, \quad -\left[\frac{N_\nu}{2}\right] \le n_\nu < \left[\frac{N_\nu}{2}\right]. \tag{5.2.145}$$

其中，k_1 、k_2 、k_3 为 $\mathbf{k}$ 的仿射坐标。通常称该平行六面体为第一布里渊区 (the first Brillouin zone,简称 BZ)。容易看出，第一布里渊区恰好占据倒点阵的一个元胞，不多也不少。因此，第一布里渊区的体积自然就是 Ω^* 。除第一布里渊区外，人们也可以将标识 $\mathbf{k}$ 限制在倒点阵的任一其它元胞，它与限制在 BZ 是等价的。这是因为一个 BZ 外的波矢 $\mathbf{k}'$ 总可表为以下形式，

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}, \tag{5.2.146}$$

其中，$\mathbf{K}$ 是某一倒格矢，而 $\mathbf{k} \in \mathrm{BZ}$ ，并且

$$\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} = \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}} = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \lambda_{\mathbf{R}}. \tag{5.2.147}$$

即 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 对应的是平移算子 $T_{\mathbf{R}}$ 的同一个本征值。

现在，我们回到哈密顿量的本征问题，

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.2.148}$$

将 Bloch 波函数代入，得

$$H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\,u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{5.2.149}$$

其中，

$$H_{\mathbf{k}} = \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = H - \frac{i\hbar^2}{m}\mathbf{k}\cdot\nabla + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}. \tag{5.2.150}$$

显然，$H_{\mathbf{k}}$ 是厄密算子。又，$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ，因此，上式只须在一个正点阵的元胞中求解即可[10]。总而言之，上式实质上属于厄密算子在有限区域内的本征值问题，与吉他弦的振动、无限深势阱中粒

[10] 由于 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 满足周期性边界条件，因此，可以对之进行傅里叶分析。考虑到元胞为平行六面体，取广义箱归一化波函数，我们有

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{K})\mathrm{e}^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

其中，$\mathbf{K}$ 恰好是所谓的倒格矢。这样的做法在固体物理学中谓之平面波法。

子的运动相似，应该有无穷个分立的本征值：$\varepsilon_1(\mathbf{k})$，$\varepsilon_2(\mathbf{k})$，$\cdots$，$\varepsilon_n(\mathbf{k})$，$\cdots$。亦即，

$$H_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})\, u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \cdots, n, \cdots. \tag{5.2.151}$$

由此可见，晶体中单电子的能量是 $\mathbf{k}$ 的多值函数。对每一个确定的 $\mathbf{k}$，单电子都有一套能级 $\{\varepsilon_n(\mathbf{k}), n = 1, 2, \cdots, n, \cdots\}$ 和定态

$$\Big\{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}:\ u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\, n = 1, 2, \cdots, n, \cdots\Big\}. \tag{5.2.152}$$

在固体物理学中，通常按能级指标 n 对单电子的能量本征值进行组织。对于固定的 n，能量本征值 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ 只有 N 个（$N = N_1N_2N_3$ 是晶体的元胞总数），因此，它必有上下界，使得不同 $\mathbf{k}$ 的所有能量本征值都包括在两界之内，通常形象地称这种由同一 n 不同 $\mathbf{k}$ 的能量本征值所形成的结构为一个能带 (energy band)。显然，上下界之差就是该能带的宽度。按此，不同的 n 代表不同的能带，因此，指标 n 是能带的标识。所有这些能带的总体称为晶体的带结构。从以上的讨论可知，晶体的带结构来源于它的平移对称性。

在 Bloch 定理中，人们引进了波矢 $\mathbf{k}$。值得注意的是，$\hbar\mathbf{k}$ 并非单电子的动量。这是可以直接验证的，

$$\mathbf{p}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - i\hbar\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{5.2.153}$$

上式还表明，在晶体中，单电子能量本证态 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 一般不是单电子动量本证态。物理上，这是因为正点阵没有完整的平移对称性，只有部分的平移对称性。完整平移对称性许可任意的平移，所属的群是连续群 (李群)，其成员无限。晶体平移群仅仅许可作正格矢的平移，所属的群为有限群，成员有限。显然，晶体平移群仅仅是完整平移群的子群，而且是真子群。从气体-固体相变的角度看，这是相变时系统平移称性自发破缺的结果。气相具有完整的平移对称性，自发破缺后，固相只有部分的平移对称性。从数学的观点看，$\hbar\mathbf{k}$ 是单电子动量 $\mathbf{p}$ 的推广，它保留了单电子动量 $\mathbf{p}$ 的许多性质。习惯上，人们称之为晶体动量 (crystal momentum)。

在固体物理学的有关计算中，人们经常会碰到这样的求和，

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}), \quad \mathbf{k} \in \mathrm{BZ}, \tag{5.2.154}$$

其中，V 是晶体的体积，$V = N\Omega$，f 是定义在 BZ 上的函数。同推广的箱归一化类似，易知上面的求和可以写为

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})\frac{\Delta\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \tag{5.2.155}$$

在热力学极限下，

$$\lim_{V\to+\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}). \tag{5.2.156}$$

上式即固体物理学求和化积分的公式。要注意的是，上式右边的积分域仅为第一布里渊区 BZ 而不是全部的 $\mathbf{k}$ 空间，与推广的箱归一化不同，哪里的积分区域为全部的 $\mathbf{k}$ 空间。有时，为了方便，上述求和改用以下形式，

$$\lim_{N\to+\infty}\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\mathbf{k}\, f(\mathbf{k}), \tag{5.2.157}$$

其中，N 是晶体的元胞总数。

值得指出的是，作为平移群的本征值，

$$\left\{\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}:\ \mathbf{k}\in\mathrm{BZ},\ 0\le l_\nu<N_\nu,\ \nu=1,2,3\right\} \tag{5.2.158}$$

有两条极为重要的性质[11]，

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}_l}\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_l}=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \tag{5.2.159}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})}=\delta_{\mathbf{R}_l\mathbf{R}_{l'}}. \tag{5.2.160}$$

我们只证明第二条，第一条的证明是完全类似的。注意到

$$\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})}=\mathrm{e}^{i2\pi\sum\limits_{\nu=1}^{3}k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}=\prod_{\nu=1}^{3}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}, \tag{5.2.161}$$

我们有

$$\sum_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})}=\sum_{k_1}\sum_{k_2}\sum_{k_3}\prod_{\nu=1}^{3}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}=\prod_{\nu=1}^{3}\sum_{k_\nu}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}. \tag{5.2.162}$$

不难得知

$$\begin{aligned}\sum_{k_\nu}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}&=\sum_{k_\nu=\frac{n_\nu}{N_\nu}}^{-\left[\frac{N_\nu}{2}\right]\le n_\nu<\left[\frac{N_\nu}{2}\right]}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}\\&=\sum_{k_\nu=\frac{n_\nu}{N_\nu}}^{0\le n_\nu<N_\nu}\mathrm{e}^{i2\pi k_\nu(l_\nu-l'_\nu)}\\&=\sum_{n_\nu=0}^{N_\nu-1}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{n_\nu}{N_\nu}(l_\nu-l'_\nu)}\\&=\begin{cases}N_\nu, & l_\nu=l'_\nu\\0, & l_\nu\ne l'_\nu.\end{cases}\end{aligned} \tag{5.2.163}$$

于是，

$$\sum_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})}=\begin{cases}N, & \mathbf{R}_l=\mathbf{R}_{l'}\\0, & \mathbf{R}_l\ne\mathbf{R}_{l'}.\end{cases} \tag{5.2.164}$$

得证。

这两条性质蕴含着一个重要的结论：首先，固定波矢 $\mathbf{k}$，我们得如下的 N 个元素，

$$\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}:\ 0\le l_\nu<N_\nu,\ \nu=1,2,3\right\}. \tag{5.2.165}$$

我们可以将它们视作一个 N 维复矢。由于 BZ 每一个 $\mathbf{k}$ 均可导出一个矢量，因此，我们一共可以得到 N 个 N 维矢量，

$$\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}:\ 0\le l_\nu<N_\nu,\ \nu=1,2,3\right\},\quad\forall\mathbf{k}\in\mathrm{BZ}. \tag{5.2.166}$$

[11]更一般地，从数学的角度看，这两条性质分别来源于有限群幺正表示的两个基本正交关系，一个是不可约表示的正交关系，一个是特征标的正交关系

式(5.2.159)表明，这 N 个 N 维矢量是正交归一的；而式(5.2.160)则表明，这 N 个 N 维矢量还是完备的。一句话，它们构成了 N 维复内积空间的一个正交归一基底。这个基底是所谓离散傅里叶分析的基础。设在正点阵上定义了一个函数 $f = f(\mathbf{R}_l)$ (物理上，f 就是一个格位场)。显然，该函数也可以视为一个 N 维矢量，

$$\Big\{f(\mathbf{R}_l):\ 0 \le l_\nu < N_\nu,\ \nu = 1, 2, 3\Big\}. \tag{5.2.167}$$

将此矢量在上述正交归一基底中展开，我们得

$$f(\mathbf{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{5.2.168}$$

其中，$f_{\mathbf{k}}$ 是展开系数，

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_l} f(\mathbf{R}_l)\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}. \tag{5.2.169}$$

通常称第一式为离散傅里叶展开。容易看出，以上两式其实是一对互逆的变换。从以上讨论可知，凡是格位场，我们都可以对它进行离散傅里叶分析。

总而言之，对于在晶体中连续分布的函数，例如电子的波场，我们有 Bloch 定理；对于只定义在格位上的函数，例如下一小节将讨论的声场，我们有离散傅里叶分析。

§5.2.2 声场

本小节讨论完整晶体中离子绕平衡位置的振动，这些振动只定义在格位上，因而形成格位波，简称格波。格波是离散波，它在空间上的分布不是连续的。这点与电磁波不同，电磁波是连续分布在空间上的。为方便起见，我们仅讨论简单晶格的情况。所谓简单晶格，也称单式格子，是指晶体的元胞只含有一个离子的情形。

§5.2.2.1 声场的量子化

显然，离子的平衡位置形成了晶体的正点阵，

$$\mathbf{R}_l = \sum_{i=1}^{3} l_i \mathbf{a}_i = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3, \quad 0 \le l_i < N_i,\ i = 1, 2, 3, \tag{5.2.170}$$

其中，$\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$ 是晶体的三个基矢，N_1、N_2、N_3 是晶体三边的自然边长，$\mathbf{R}_l$ 是正格矢，它代表第 l 个离子的平衡位置。令 $N = N_1N_2N_3$，它是晶体元胞的总数。设第 l 个离子对于其平衡位置的偏离为 $\mathbf{u}_l$。任取一笛卡尔直角坐标系，设其基底为 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$。于是，偏离 $\mathbf{u}_l$ 可表为

$$\mathbf{u}_l = \sum_{\alpha=1}^{3} u_l^\alpha\, \mathbf{e}_\alpha, \tag{5.2.171}$$

其中，系数 u_l^α 是笛卡尔直角坐标。又，设离子的质量为 m，那么，晶体离子振动的总动能 T 可写为如下形式，

$$T = \frac{1}{2m} \sum_l \sum_{\alpha=1}^{3} p_l^\alpha p_l^\alpha, \tag{5.2.172}$$

其中，p_l^α 是第 l 个离子动量的笛卡尔直角坐标。由于晶体中离子的运动仅限于小振动，因此，晶体离子振动的总势能 Φ 可按 u_l^α 作 Taylor 展开，

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l,\alpha} \Phi_{l\alpha}\, u_l^\alpha + \frac{1}{2}\sum_{l,\alpha}\sum_{l',\beta} \Phi_{l\alpha;l'\beta}\, u_l^\alpha u_{l'}^\beta + \cdots\,. \tag{5.2.173}$$

这里，Φ_0 是一常数，代表晶体中所有离子都处于平衡位置时的势能，通过移动势能的原点，可以使之为零。$\Phi_{l\alpha}$ 是线性展开系数，

$$\Phi_{l\alpha} = \frac{\partial \Phi}{\partial u_l^\alpha}\Big|_0 = 0. \tag{5.2.174}$$

这是因为，当所有离子都处于平衡位置时，系统势能 Φ 极小。$\Phi_{l\alpha;l'\beta}$ 是二次展开系数，

$$\Phi_{l\alpha;l'\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{l'}^\beta \partial u_l^\alpha} = \Phi_{l'\beta;l\alpha}. \tag{5.2.175}$$

二次展开系数 $\Phi_{l\alpha;l'\beta}$ 还有两条极为重要的性质。其一，它只是正格矢 $\mathbf{R}_l$ 与 $\mathbf{R}_{l'}$ 之差的函数，

$$\Phi_{l\alpha;l'\beta} = f_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}), \tag{5.2.176}$$

这是因为晶体具有平移对称性。如果简记

$$\Phi_{\alpha\beta}(l-l') = f_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}), \tag{5.2.177}$$

那么，显然，

$$\Phi_{\alpha\beta}(l-l') = \Phi_{\beta\alpha}(l'-l). \tag{5.2.178}$$

其二，

$$\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') = 0. \tag{5.2.179}$$

这是因为，当晶体作刚体平移时，u_l^α 与 l 无关，即 $u_l^\alpha = d_\alpha$。此时，第 l 个离子在任意方向上的受力将恒等于零，

$$\begin{aligned} F_{l\alpha} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial u_l^\alpha} = -\sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_{l'\beta} + \cdots \\ &= \sum_\beta \left[\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l-l')\right] d_\beta + \cdots \equiv 0. \end{aligned} \tag{5.2.180}$$

由刚体平移 d_1、d_2、d_3 的独立性与任意性，各展开多项式的系数均应等于零。上式方括号中量当然等于零，于是立即得式 (5.2.179)。

对于小振动，合理而又常用的近似是所谓的简谐近似。按此，我们得晶格振动的哈密顿量 H，

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{l,\alpha} p_l^\alpha p_l^\alpha + \frac{1}{2}\sum_{l,\alpha}\sum_{l',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l')\, u_l^\alpha u_{l'}^\beta. \tag{5.2.181}$$

这里，位移与动量满足经典 Poisson 括号，

$$\{u_l^\alpha, p_{l'}^\beta\} = \delta_{ll'}\delta_{\alpha\beta}, \quad \{u_l^\alpha, u_{l'}^\beta\} = 0, \quad \{p_l^\alpha, p_{l'}^\beta\} = 0. \tag{5.2.182}$$

注意到，u_l^α 和 p_l^α（$\alpha=1,2,3$）均是笛卡尔直角分量，因此，量子化时，人们只须将经典 Poisson 括号改成量子 Poisson 括号即可，

$$[u_l^\alpha,\, p_{l'}^\beta]=i\hbar\delta_{ll'}\delta_{\alpha\beta},\quad [u_l^\alpha,\, u_{l'}^\beta]=0,\quad [p_l^\alpha,\, p_{l'}^\beta]=0. \tag{5.2.183}$$

下面，我们将逐步对系统哈密顿量 H 进行化简。

首先，作质量变换，

$$u_l^\alpha \Rightarrow \tilde{u}_l^\alpha=\sqrt{m}\,u_l^\alpha, \tag{5.2.184a}$$

$$p_l^\alpha \Rightarrow \tilde{p}_l^\alpha=\frac{p_l^\alpha}{\sqrt{m}}. \tag{5.2.184b}$$

我们将仍记变换后的位移 $\tilde{u}_l^\alpha$ 与动量 $\tilde{p}_l^\alpha$ 为 u_l^α、p_l^α。于是，我们有

$$H=\frac{1}{2}\sum_{l,\alpha}p_l^\alpha p_l^\alpha+\frac{1}{2m}\sum_{l,\alpha}\sum_{l',\beta}\Phi_{\alpha\beta}(l-l')\,u_l^\alpha u_{l'}^\beta, \tag{5.2.185}$$

其中，

$$[u_l^\alpha,\, p_{l'}^\beta]=i\hbar\delta_{ll'}\delta_{\alpha\beta},\quad [u_l^\alpha,\, u_{l'}^\beta]=0,\quad [p_l^\alpha,\, p_{l'}^\beta]=0. \tag{5.2.186}$$

其次，作傅里叶展开，

$$u_l^\alpha=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k}\alpha}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{5.2.187a}$$

$$p_l^\alpha=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}P_{\mathbf{k}\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}. \tag{5.2.187b}$$

其中的系数由逆变换决定，

$$Q_{\mathbf{k}\alpha}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l}u_l^\alpha\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{5.2.188a}$$

$$P_{\mathbf{k}\alpha}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l}p_l^\alpha\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}. \tag{5.2.188b}$$

变换后，我们有

$$H=\sum_{\mathbf{k}}\left[\frac{1}{2}\sum_{\alpha}P_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger P_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger Q_{\mathbf{k}\beta}\right], \tag{5.2.189}$$

其中，

$$Q_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger=Q_{-\mathbf{k}\alpha}, \tag{5.2.190}$$

$$P_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger=P_{-\mathbf{k}\alpha}, \tag{5.2.191}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})=\frac{1}{m}\sum_{l}\Phi_{\alpha\beta}(l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{5.2.192}$$

以及

$$[Q_{\mathbf{k}\alpha},\, P_{\mathbf{k}'\beta}]=i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\beta},\quad [Q_{\mathbf{k}\alpha},\, Q_{\mathbf{k}'\beta}]=0,\quad [P_{\mathbf{k}\alpha},\, P_{\mathbf{k}'\beta}]=0. \tag{5.2.193}$$

对于固定的波矢 $\mathbf{k}$，$\Phi(\mathbf{k})$ 是一个 3×3 的矩阵。由于

$$\Phi^*_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l)\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(-l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{5.2.194}$$

而单格子有明显的反演对称性，

$$\Phi_{\alpha\beta}(-l) = \Phi_{\alpha\beta}(l), \tag{5.2.195}$$

因此，$\Phi(\mathbf{k})$ 是实矩阵，

$$\Phi^*_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}). \tag{5.2.196}$$

再者，

$$\begin{aligned}\Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\beta\alpha}(l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(-l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \\ &= \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}).\end{aligned} \tag{5.2.197}$$

可见，$\Phi(\mathbf{k})$ 是对称矩阵。总而言之，$\Phi(\mathbf{k})$ 既是实矩阵，又是对称矩阵，因而是实对称矩阵。这蕴含着它是可对角化的，有三个实本征值

$$\lambda_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \sigma = 1, 2, 3, \tag{5.2.198}$$

以及三个相应实本征矢，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \sigma = 1, 2, 3. \tag{5.2.199}$$

如所周知，这三个实本征矢还可选为正交归一完备的，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\cdot\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}, \tag{5.2.200}$$

$$\sum_{\sigma=1}^{3}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = I. \tag{5.2.201}$$

另外，注意到

$$\begin{aligned}\Phi_{\alpha\beta}(-\mathbf{k}) &= \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l)\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(-l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \\ &= \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\beta\alpha}(l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} = \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}),\end{aligned} \tag{5.2.202}$$

我们还可以将 $\Phi(\pm\mathbf{k})$ 的本征矢选作一样的，

$$\boldsymbol{\epsilon}_{-\mathbf{k}\sigma} = \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.2.203}$$

以这般选择的本征矢作列矢，我们定义矩阵 $U(\mathbf{k})$ 如下，

$$U(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}1} & \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}2} & \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}3}\end{bmatrix}. \tag{5.2.204}$$

上述定义也即

$$U_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) = \epsilon^{\alpha}_{\mathbf{k}\sigma} = \mathbf{e}_\alpha\cdot\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.2.205}$$

显然，$U(\mathbf{k})$ 是正交矩阵，

$$\tilde{U}(\mathbf{k})\,U(\mathbf{k}) = U(\mathbf{k})\,\tilde{U}(\mathbf{k}) = I, \tag{5.2.206}$$

并且

$$U(\mathbf{k}) = U(-\mathbf{k}). \tag{5.2.207}$$

这样，我们有

$$\tilde{U}(\mathbf{k})\,\Phi(\mathbf{k})\,U(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \lambda_{\mathbf{k}1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\mathbf{k}2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix}. \tag{5.2.208}$$

现在，我们作正交变换如下，

$$q_{\mathbf{k}\mu} = \sum_{\nu} \tilde{U}_{\mu\nu}(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\nu} \tag{5.2.209a}$$

$$p_{\mathbf{k}\mu} = \sum_{\nu} \tilde{U}_{\mu\nu}(\mathbf{k})\,P_{\mathbf{k}\nu}. \tag{5.2.209b}$$

我们有

$$\begin{aligned} q^{\dagger}_{\mathbf{k}\mu} &= \sum_{\nu} \tilde{U}_{\mu\nu}\,(\mathbf{k})\,Q^{\dagger}_{\mathbf{k}\nu} = \sum_{\nu} \tilde{U}_{\mu\nu}\,(\mathbf{k})\,Q_{-\mathbf{k}\nu} \\ &= \sum_{\nu} \tilde{U}_{\mu\nu}\,(-\mathbf{k})\,Q_{-\mathbf{k}\nu} = q_{-\mathbf{k}\mu}. \end{aligned} \tag{5.2.210}$$

同理，

$$p^{\dagger}_{\mathbf{k}\mu} = p_{-\mathbf{k}\mu}. \tag{5.2.211}$$

此外，

$$\begin{aligned} [q_{\mathbf{k}\mu},\, p_{\mathbf{k}'\nu}] &= \left[\sum_{\alpha} \tilde{U}_{\mu\alpha}(\mathbf{k})\,Q_{\mathbf{k}\alpha},\, \sum_{\beta} \tilde{U}_{\nu\beta}(\mathbf{k}')\,P_{\mathbf{k}'\beta}\right] \\ &= \sum_{\alpha}\sum_{\beta} \tilde{U}_{\mu\alpha}(\mathbf{k})\,\tilde{U}_{\nu\beta}(\mathbf{k}')\,[Q_{\mathbf{k}\alpha},\, P_{\mathbf{k}'\beta}] \\ &= \sum_{\alpha}\sum_{\beta} \tilde{U}_{\mu\alpha}(\mathbf{k})\,\tilde{U}_{\nu\beta}(\mathbf{k}')\,i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\beta} \\ &= i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\alpha} \tilde{U}_{\mu\alpha}(\mathbf{k})\,\tilde{U}_{\nu\alpha}(\mathbf{k}) \\ &= i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\alpha} \tilde{U}_{\mu\alpha}(\mathbf{k})\,U_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) \\ &= i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\mu\nu}. \end{aligned} \tag{5.2.212}$$

类似可得

$$[q_{\mathbf{k}\mu},\, q_{\mathbf{k}'\nu}] = 0, \quad [p_{\mathbf{k}\mu},\, p_{\mathbf{k}'\nu}] = 0. \tag{5.2.213}$$

最后，注意到

$$
\begin{aligned}
&\sum_{\alpha=1}^{3} P_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} P_{\mathbf{k}\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\, Q_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} Q_{\mathbf{k}\beta} \\
&= \begin{bmatrix} P_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & P_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & P_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_{\mathbf{k}1} \\ P_{\mathbf{k}2} \\ P_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Q_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & Q_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & Q_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \Phi(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} Q_{\mathbf{k}1} \\ Q_{\mathbf{k}2} \\ Q_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{5.2.214}
$$

代入上述正交变换的逆变换，

$$
\begin{bmatrix} Q_{\mathbf{k}1} \\ Q_{\mathbf{k}2} \\ Q_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} = U(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}1} \\ q_{\mathbf{k}2} \\ q_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix}, \tag{5.2.215a}
$$

$$
\begin{bmatrix} P_{\mathbf{k}1} \\ P_{\mathbf{k}2} \\ P_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} = U(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} p_{\mathbf{k}1} \\ p_{\mathbf{k}2} \\ p_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix}, \tag{5.2.215b}
$$

得

$$
\begin{aligned}
&\sum_{\alpha=1}^{3} P_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} P_{\mathbf{k}\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\, Q_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} Q_{\mathbf{k}\beta} \\
&= \begin{bmatrix} p_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & p_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & p_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \tilde{U}\, U \begin{bmatrix} p_{\mathbf{k}1} \\ p_{\mathbf{k}2} \\ P_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & q_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & q_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \tilde{U}\, \Phi(\mathbf{k})\, U \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}1} \\ q_{\mathbf{k}2} \\ q_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} p_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & p_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & p_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{\mathbf{k}1} \\ p_{\mathbf{k}2} \\ P_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}1}^{\dagger} & q_{\mathbf{k}2}^{\dagger} & q_{\mathbf{k}3}^{\dagger} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_{\mathbf{k}1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\mathbf{k}2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mathbf{k}1} \\ q_{\mathbf{k}2} \\ q_{\mathbf{k}3} \end{bmatrix} \\
&= \sum_{\sigma=1}^{3} p_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} p_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma=1}^{3} \lambda_{\mathbf{k}\sigma}\, q_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} q_{\mathbf{k}\sigma}.
\end{aligned} \tag{5.2.216}
$$

于是，我们有

$$
H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} p_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} p_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \lambda_{\mathbf{k}\sigma}\, q_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} q_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{5.2.217}
$$

如上所述，晶格振动系统的势能是在极小点附近展开的，因此，展开的二次多项式必须是非负的，这就是说，

$$
\lambda_{\mathbf{k}\sigma} \geq 0, \quad \sigma = 1, 2, 3. \tag{5.2.218}
$$

总而言之，令

$$
\omega_{\sigma}(\mathbf{k}) = \sqrt{\lambda_{\mathbf{k}\sigma}}, \tag{5.2.219}
$$

我们最后得

$$
H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(p_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} p_{\mathbf{k}\sigma} + \omega_{\sigma}^{2}(\mathbf{k})\, q_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} q_{\mathbf{k}\sigma} \right). \tag{5.2.220}
$$

其中，

$$
q_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = q_{-\mathbf{k}\sigma}, \tag{5.2.221}
$$

$$
p_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = p_{-\mathbf{k}\sigma}, \tag{5.2.222}
$$

并且

$$[q_{\mathbf{k}\sigma}, p_{\mathbf{k}'\sigma'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad [q_{\mathbf{k}\sigma}, q_{\mathbf{k}'\sigma'}] = 0, \quad [p_{\mathbf{k}\sigma}, p_{\mathbf{k}'\sigma'}] = 0. \tag{5.2.223}$$

将这些结果与光子的情形比较可知，二者的主要差别是光场只有两个偏振态 (两个横模，没有纵模)，而声场则有三个偏振态 (两个横模，一个纵模)。因此，对于 $\omega_\sigma(\mathbf{k}) \neq 0$ 的模，我们可以同光场一样，作变换 (5.1.124)，即

$$q_{\mathbf{k}\sigma} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma(\mathbf{k})}}\,[b^\dagger_{-\mathbf{k}\sigma} + b_{\mathbf{k}\sigma}], \tag{5.2.224a}$$

$$p_{\mathbf{k}\sigma} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})}{2}}\,[b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} - b_{-\mathbf{k}\sigma}], \tag{5.2.224b}$$

得

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}\sigma} p^\dagger_{\mathbf{q}\sigma} p_{\mathbf{q}\sigma} + {\sum_{\mathbf{k}\sigma}}' \left(\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\, b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\right), \tag{5.2.225}$$

其中，第一个求和包含满足 $\omega_\sigma(\mathbf{q}) = 0$ 的那些模式，第二个求和则包含满足 $\omega_\sigma(\mathbf{k}) \neq 0$ 的那些模式。右边括号中的第二项是声场的零点振动能。$\omega_\sigma(\mathbf{k}) = 0$ 的模式总是存在的，例如，当 $\mathbf{k} = 0$ 时，

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l)\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{1}{m}\sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l)\; = 0, \tag{5.2.226}$$

其中，我们应用了式 (5.2.179)。可见，

$$\omega_\sigma(\mathbf{k})\big|_{\mathbf{k}=0} = 0, \quad \sigma = 1, 2, 3. \tag{5.2.227}$$

由式 (5.2.179)可知，上述结果在物理上来源于这样的事实：晶格作为整体含有三个刚体平移自由度。自然，晶格，作为整体，还应含有三个刚体转动自由度。这三个刚体转动自由度所属的振动频率也应当为零。从物理上看，除了这六个刚体自由度之外，晶格离子系统的其它自由度均应是频率不为零的振动自由度。在热力学极限下，这六个自由度在 BZ 中所占据的体积 (测度) 为零，其取值都无所谓，不会影响最后的结果。为了方便，也为了与文献一致，我们以后将它们也视作六个的简谐振子，其频率取为相应函数 $\omega_\sigma(\mathbf{k})$ 的连续延拓，即

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\, b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\right). \tag{5.2.228}$$

通常称声场的场量子为声子，上式表明，$b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}$ 和 $b_{\mathbf{k}\sigma}$ 分别是声子的产生与湮灭算子。显然，$b^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}$ 的作用为产生一个能量为 $\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})$，晶体动量为 $\mathbf{k}$，偏振为 σ 的声子；$b_{\mathbf{k}\sigma}$ 则相反，它将消灭一个能量为 $\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})$，晶体动量为 $\mathbf{k}$，偏振为 σ 的声子。由于声子的产生与湮灭算子满足玻色子所要求的标准对易关系，因此，声子属于玻色子。

值得注意的是，声场的零点能不能丢掉，它可以产生很多的物理效应。例如，零点振动可以在电子之间传递相互作用从而导致金属电子气体的超导 (见后)。再如，零点振动可以减小 X 射线的散射截面 (Debye-Waller factor)。这是声子气体与光子气体很不相同的地方。

现在，我们来考虑经过上述一序列变换后声场的最后形式，

$$u_l^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m}}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}\alpha}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{5.2.229}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\sigma} U_{\alpha\sigma}(\mathbf{k})\,q_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{5.2.230}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\sigma} \epsilon_\sigma^\alpha(\mathbf{k})\,q_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{5.2.231}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\frac{\hbar}{2Nm\omega_\sigma(\mathbf{k})}\right)^{\frac{1}{2}}\epsilon_\sigma^\alpha(\mathbf{k})\big[b_{-\mathbf{k}\sigma}^\dagger + b_{\mathbf{k}\sigma}\big]\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{5.2.232}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\frac{\hbar}{2Nm\omega_\sigma(\mathbf{k})}\right)^{\frac{1}{2}}\epsilon_\sigma^\alpha(\mathbf{k})\left[b_{\mathbf{k}\sigma}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} + b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\right], \tag{5.2.233}$$

亦即，

$$\mathbf{u}_l = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\frac{\hbar}{2Nm\omega_\sigma(\mathbf{k})}\right)^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{\epsilon}_\sigma(\mathbf{k})\left[b_{\mathbf{k}\sigma}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} + b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\right]. \tag{5.2.234}$$

物理上，此式代表了声场的量子化。显然，量子化后，声场与声子气体等价。

§5.2.2.2 声子气体的热性质

如本章前言所述，声子气体的热性质应该用 Gibbs 正则系综进行统计，其统计密度为

$$\rho(H) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta H})}. \tag{5.2.235}$$

按此，系统的内能为

$$U = \langle H\rangle = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\,\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle + \frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\right), \tag{5.2.236}$$

其中，

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = \mathrm{Tr}\Big(b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma}\,\rho(H)\Big). \tag{5.2.237}$$

易知

$$\langle b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma}\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})} - 1}. \tag{5.2.238}$$

可见，声子的统计满足化学势恒等于零的 Bose-Einstein 分布。由之，我们有

$$U = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\left(\frac{\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\right). \tag{5.2.239}$$

如果引进态密度 $\mathcal{N}(\varepsilon)$，

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\delta\big(\varepsilon - \hbar\omega_\sigma(\mathbf{k})\big), \tag{5.2.240}$$

那么，内能 U 可以写为以下形式，

$$u := \frac{U}{N} = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\mathcal{N}(\varepsilon)\,\frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1} + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\mathcal{N}(\varepsilon)\,\varepsilon. \tag{5.2.241}$$

由此，我们得比热 c_V，

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{\partial u}{\partial T} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \mathcal{N}(\varepsilon)\, (\beta\varepsilon)^2 \, \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}{\left(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}-1\right)^2}. \tag{5.2.242}$$

明显地，这样引进的态密度 $\mathcal{N}(\varepsilon)$ 满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \mathcal{N}(\varepsilon) = 3. \tag{5.2.243}$$

令

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \lim_{N\to+\infty} \mathcal{N}(\varepsilon). \tag{5.2.244}$$

我们仍然有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) = 3. \tag{5.2.245}$$

这是声子气体态密度的一条重要性质，它是光子气体态密度所没有的。

以上的讨论适用于所有简单晶格上离子之振动。若要继续下去，我们就需要考虑具体的模型以提供确切的色散关系 $\omega_\sigma(\mathbf{k})$。以下，我们将介绍两个模型：一个是 Einstein 模型，另一个是 Debye 模型。

Einstein 是最早将量子概念用于固体理论的人，他假定所有振子的频率都相同，

$$\omega_\sigma(\mathbf{k}) = \omega_E, \tag{5.2.246}$$

其中，ω_E 是所有振子的共同频率。由此不难得知，声子气体的态密度为

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = 3\delta(\varepsilon - \hbar\omega_E). \tag{5.2.247}$$

将此态密度代入上述声子气体的比热公式，得

$$c_V = 3k_B \frac{\left(\beta\hbar\omega_E\right)^2 \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}}{\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}-1\right)^2}. \tag{5.2.248}$$

上式即 Einstein 关于固体声子比热的公式。Einstein 模型有一特征温度 Θ_E，

$$\Theta_E := \frac{\hbar\omega_E}{k_B}. \tag{5.2.249}$$

在温度足够高的情况下，即当 $T \gg \Theta_E$ 时，$\beta\hbar\omega_E = \beta\Theta_E = T_E/T \ll 1$，因此，

$$\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E} - 1 \approx \beta\hbar\omega_E. \tag{5.2.250}$$

于是，

$$c_V \approx 3k_B. \tag{5.2.251}$$

上式与 Dulong 和 Petit 的结果一致，后者是用经典统计的能量均分定理获得的。因此，Einstein 的结果在高温时回到经典统计的情形。在极低温下，实验表明，晶格振动的比热将以幂律 T^3 的形式趋于零。Dulong 和 Petit 的比热是一常量，不随温度变化，显然与低温实验结果不符。现在，按照 Einstein 的公式，当 $T \ll \Theta_E$ 时，$\beta\hbar\omega_E \gg 1$，因此，

$$\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E} - 1 \approx \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}. \tag{5.2.252}$$

于是，

$$c_V \approx 3k_B\left(\beta\hbar\omega_E\right)^2 \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_E}. \tag{5.2.253}$$

上式表明，当温度趋于零时，比热将指数式地趋于零。这个理论结果是符合热力学第三定律的，亦与实验定性一致，但在定量上，同实验比，比热趋于零速度过快了。总之，Einstein 模型不但再现了高温区 Dulong 和 Petit 的结果，而且在低温区也与实验定性一致，克服了经典统计理论与热力学第三定律之间的矛盾。

Debye 将固体近似看作连续弹性体，将晶格振动的格波近似看做是弹性连续波，因而固体中的声波现在与黑体中的光波是类似的，只是除了两支横波外，还多了一支纵波，

$$\omega_T(\mathbf{k}) = c_T k, \tag{5.2.254a}$$

$$\omega_L(\mathbf{k}) = c_T k. \tag{5.2.254b}$$

其中，c_T 是横波的波速，c_L 是纵波的波速。按此，声子气体的态密度为

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{2}{N}\sum_{\mathbf{k}}\delta\big(\varepsilon - \hbar\omega_T(\mathbf{k})\big) + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\delta\big(\varepsilon - \hbar\omega_L(\mathbf{k})\big). \tag{5.2.255}$$

在Debye 模型中，固体显然是空间各向同性的，因此，在Debye 模型中，将 BZ 取为球体。设 BZ 半径为 k_D，那么，

$$\Omega^* = \frac{4\pi}{3}k_D^3. \tag{5.2.256}$$

即，

$$k_D = \left(\frac{3\Omega^*}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{5.2.257}$$

由此，在热力学极限下，不难得知

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{\Omega}{\pi^2(\hbar c_T)^3}\varepsilon^2\theta(\varepsilon)\theta(\varepsilon_T - \varepsilon) + \frac{\Omega}{2\pi^2(\hbar c_L)^3}\varepsilon^2\theta(\varepsilon)\theta(\varepsilon_L - \varepsilon), \tag{5.2.258}$$

其中，$\varepsilon_T = \hbar c_T k_D$，$\varepsilon_L = \hbar c_L k_D$。显然，$\varepsilon_T$ 和 ε_L 分别是横波与纵波的截止能量。在 Debye 模型中，为了简化，还假定了统一的截止频率 ω_D，而将态密度写为

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = A\varepsilon^2\theta(\varepsilon)\theta(\hbar\omega_D - \varepsilon), \tag{5.2.259}$$

其中，常量系数 A 由式 (5.2.245) 决定。易知

$$A = \frac{9}{(\hbar\omega_D)^3}. \tag{5.2.260}$$

因此，Debye 模型的态密度为

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{9}{(\hbar\omega_D)^3}\varepsilon^2\theta(\varepsilon)\theta(\hbar\omega_D - \varepsilon). \tag{5.2.261}$$

由此可得

$$
\begin{aligned}
\frac{c_V}{k_B} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon)\, (\beta\varepsilon)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}{\left(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}-1\right)^2} \\
&= \frac{9}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\hbar\omega_D} \mathrm{d}\varepsilon\, \varepsilon^2\, (\beta\varepsilon)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}{\left(\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}-1\right)^2} \\
&= 9\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \mathrm{d}x\, \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x-1\right)^2},
\end{aligned}
\tag{5.2.262}
$$

其中，Θ_D 是所谓的 Debye 温度，

$$
\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \tag{5.2.263}
$$

在高温极限下，$y = \Theta_D/T \to 0$，

$$
\begin{aligned}
\frac{c_V}{k_B} &= \lim_{y\to 0} \frac{9}{y^3} \int_0^y \mathrm{d}x\, \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x-1\right)^2} \\
&= \lim_{y\to 0} \frac{3y^4 \frac{\mathrm{e}^y}{(\mathrm{e}^y-1)^2}}{y^2} \\
&= 3.
\end{aligned}
\tag{5.2.264}
$$

此即

$$
c_V \to 3k_B, \quad T \to +\infty. \tag{5.2.265}
$$

可见，在高温极限下，同 Einstein 模型一样，Debye 模型也回到了 Dulong 和 Petit 的结果，与实验一致。在极低温下，$T/\Theta_D \gg 1$，

$$
\frac{c_V}{k_B} \approx 9\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x-1\right)^2}. \tag{5.2.266}
$$

分部积分，得

$$
\begin{aligned}
\frac{c_V}{k_B} &\approx 36\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, \frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1} = 36\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \Gamma(4)\zeta(4) \\
&= \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3.
\end{aligned}
\tag{5.2.267}
$$

可见，Debye 模型在低温下亦与实验一致。总而言之，在全温区范围内，无论高温与低温，Debye 模型均与实验相符。

第 6 章　线性响应与双时格林函数

§6.1　力学微扰

前两章, 我们考虑了平衡统计, 平衡统计只涉及可逆过程 (统计热力学)。现在, 我们着手讨论一类特殊的非平衡过程 (不可逆过程), 它偏离平衡态很小, 并且可用微扰论处理。对于微扰, 一级过程当然是最重要的, 它就是通常所谓的线性响应 (linear response)。历史上, 线性响应的理论最早由 Kubo [?]给出, 后来, Bogoliubov 和 Tyablikov [?]引入推迟双时格林函数 (retarded two-time Green's function) 这种数学工具来表述 Kubo 的结果, 使得理论形式更为简洁紧致。值得强调的是, 线性响应理论 (linear response theory) 不仅仅是形式简洁紧致, 它本身还有着非常广泛的应用, 例如, 凝聚态物理中许许多多的实验结果均可由线性响应理论解释。总而言之, 它是一种非常成功的非平衡态统计理论。本章的主要目的就是阐述这一理论。

如所周知, 一个初始平衡态在外部微扰 (external perturbations) 的影响下必将演化为非平衡态。在物理上, 外部微扰的形式可以说非常之多。例如, 外力, 它可以通过改变系统体积的方式使系统进入非平衡态。又如, 热库, 它可以通过热传导的方式使系统进入非平衡态。再如, 粒子库, 它可以通过交换粒子的方式使系统进入非平衡态。最后, 外场 (声场、电磁场、电子场、中子场等), 它可以通过与系统各粒子直接耦合作用的方式使系统进入非平衡态。在讨论线性响应理论时, 习惯上按照 Kubo 的定义把外部微扰分为两类：热微扰 (thermal perturbations) 与力学微扰 (mechanical perturbations)。所谓力学微扰是指外场对系统的作用, 并且这种作用在形式上可以完全用场与系统粒子相互耦合的哈密顿量表示出来。例如, 声场、电磁场、电子场、中子场等对固体样品的扰动就是如此, 它们与固体样品的相互作用可以用哈密顿量表示出来, 因此, 它们都属于力学微扰。所有非力学微扰统称为热微扰, 例如外力、热库、粒子库等。Kubo 发展的线性响应理论就是处理力学微扰一级过程的理论。至于热微扰, 其哈密顿量一般地都非常复杂, 没有简单的表示形式, 理论处理非常麻烦, 目前尚没有一般的方法, 本书亦不涉及。感兴趣的读者, 可参阅 D. N. Zubarev的专著 Non-equilibrium Statistical Thermodynamics》(出版社, 时间)。

§6.2　线性响应

现在, 我们来具体地考虑统计系综对力学微扰的响应。设系统总哈密顿量 H 可写为如下形式,

$$H = H_0 + V_s(t), \tag{6.2.1}$$

其中, t 代表时间; H_0 是系统的未微扰哈密顿量, 它不随时间变化; $V_s(t)$ 则是微扰哈密顿量, 它代表系统与外场之间的相互作用 (这里, 下标 s 表 Schrödinger picture 之意, 特用以区别下面将用到的 interaction picture。也即, 这里的算子均是薛定谔绘景里的算子)。一般地, 由于外场是随时间 t 而变化的, $V_s(t)$ 亦依赖于时间 t 。通常, 假定外场为已知的, 故在上式中未包括外场部分的哈密顿量。

经常地, 微扰哈密顿量 $V_s(t)$ 取以下形式,

$$V_s(t) = -\sum_j B_j\, F_j(t). \tag{6.2.2}$$

其中, $F_j(t)$ 代表外场。有时, 它并不直接就是外场本身, 而可能是外场的某一分量, 或某几个分量的线性组合。不过, 为了方便起见, 仍称之为外场。它是时间 t 的显函数, 同时也被视为 c 数 (complex number, 它是与 q 数 (quantum number, 也就是 quantum operator) 相对应的概念。这两个概念来源于 Dirac, 参见其量子力学专著[?])。也就是说, 外场被视作经典场而不是量子场 (算子场), 因而, $F_j(t)$ 其实就是时间 t 的实值或复值函数。按假定, 它作为时间 t 的显函数是已知的。量 B_j 则是与外场 $F_j(t)$ 共轭并属于系统的算子。它不一定就是力学量或观察量, 也不显含时间。

通常, 还进一步假定外微扰是从 $t=-\infty$ 开始绝热施加的 (adiabatic switching on), 即

$$V_s(t) = -\sum_j B_j\, F_j(t)\mathrm{e}^{\eta t}, \tag{6.2.3}$$

其中, η 是一个小的正量。在计算的最后应令 $\eta \to 0+$, 本书谓之绝热极限。绝热加场[Messia]是一种数学上的策略。在计算的最后取绝热极限意味着外微扰是以无限缓慢的增长速度施加的, 因而, 任何有实际意义的物理结果都应与绝热小参量 η 无关。

假定系统在初始时刻 ($t=-\infty$) 处于统计平衡态, 于是, 力学量 A 的统计平均为

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\left(A(t)\rho(t)\right). \tag{6.2.4}$$

为了便于处理微扰, 这里使用了互作用绘景 (interaction picture), 也就是说, $A(t)$ 和 $\rho(t)$ 都是互作用绘景中的算子,

$$A(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}, \tag{6.2.5}$$

$$\rho(t) = U(t)\rho(-\infty)U^\dagger(t), \tag{6.2.6}$$

其中, $\rho(-\infty)$ 为初态的统计分布密度, 而 $U(t)$ 则是互作用绘景里的时间演化算子,

$$U(t) = \mathcal{T}\exp\left(\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\, V(t')\right), \tag{6.2.7}$$

其中,

$$V(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V_s(t) \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} = -\sum_i B_i(t)\, F_i(t)\, \mathrm{e}^{\eta t}. \tag{6.2.8}$$

通常, 初态的统计分布 $\rho(-\infty)$ 取为正则分布,

$$\rho(-\infty) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_0}}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H_0}\right)}, \tag{6.2.9}$$

或取为巨正则分布,

$$\rho(-\infty) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\mu N)}}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\mu N)}\right)}, \tag{6.2.10}$$

其中, N 是系统的总粒子数。

将式 (6.2.6) 代入式 (6.2.4), 我们得

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\left(U^\dagger(t)A(t)U(t)\,\rho(-\infty)\right). \tag{6.2.11}$$

理论上, 上式包含了外部微扰的全部效应。所谓线性响应, 就是只计算外部微扰对统计平均的一阶效应, 而忽略二阶以及二阶以上的所有效应。由于微扰的全部效应都包含在时间演化算子 $U(t)$ 之中, 因此, 我们只须将 $U(t)$ 展开至一阶即可:

$$U(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, V(t'). \tag{6.2.12}$$

将之代入式 (6.2.11), 我们就得统计量 $\langle A\rangle$ 的线性响应,

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\,\left\langle [A(t), V(t')]\right\rangle_0. \tag{6.2.13}$$

其中,

$$\langle\cdots\rangle_0 = \mathrm{Tr}\left(\cdots\rho(-\infty)\right). \tag{6.2.14}$$

表示对初始平衡分布 (即未微扰分布) 的统计平均。从式 (6.2.13) 的积分限可以清楚地看出, 系统力学量 A 的统计平均对外场微扰的响应在物理上具有推迟性：系统的响应决不可能在时间上先于制造这种响应的外微扰, 系统力学量在某时刻的统计平均值只能是在该时刻以前外微扰作用的总和。这是完全符合因果律的。以上结果是 Kubo 首先得到的。首发之功, 青史标名!

式 (6.2.13) 涉及双时对易子的系综平均。显然, 一般来说, 这种平均并不好直接计算。为了便于计算式 (6.2.13), Boguliubov 和 Tyablikov [?]引进了推迟双时格林函数 (retarded two-time Green function),

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle := \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[A(t), B(t')]\rangle_0, \tag{6.2.15}$$

其中, $\theta(t)$ 是所谓的阶跃函数 (step function, 也称 Heaviside function),

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t>0 \\ 0, & t<0. \end{cases} \tag{6.2.16}$$

于是, 线性响应的结果可以表为如下的形式,

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\,\langle\langle A(t)|V(t')\rangle\rangle. \tag{6.2.17}$$

为了以后方便, 我们将此式称为 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式。

同式 (6.2.13) 相比, 式 (6.2.17) 只是引入了阶跃函数而已。表面上看, 阶跃函数的引入也很平常, 似乎不过就是将积分上限从 t 扩展到 $+\infty$, 从而形式地简化了积分区域而已。然而, 这轻轻的一挥手, 看似无意, 却义蕴深刻, 它将彻底地改观式 (6.2.13) 的计算。一个是阶跃函数, 一个是双时对易子的系

综平均。前者甚至都不是连续的, 而后者则既涉及不等时对易子的计算, 又涉及不等时关联的处理。因此, 单独来看, 这两者都是不太令人愉悦的数学对象。然而, 我们以后将会看到, 一旦将此二者结为一体使之成为推迟格林函数之后, 负负得正, 系统的数学性质将得到根本性的革新。它不仅使得线性响应理论的表述更为简洁紧致, 例如, 如上所述, 积分上限可以从 t 扩展到 $+\infty$, 从而使得积分区域更为简单, 而且, 尤为重要的是, 它非常便于用积分变换的方法进行处理, 例如, Laplace 变换或 Fourier 变换。读者以后不难发现, 正是这种数学性质的根本革新, 才彻底地改观了线性响应理论的计算。总之, 格林函数之引进, 厥功甚伟! 其微言大义, 莫可备述, 作者试勉为其难。然运用之妙, 存乎一心, 则尽在读者妙行之中。

由双时推迟格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 之定义, 我们有

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\big[\langle A(t)B(t')\rangle_0 - \langle B(t')A(t)\rangle_0\big]. \tag{6.2.18}$$

注意到

$$\langle A(t)B(t')\rangle_0 = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')}B\rho(-\infty)\Big), \tag{6.2.19}$$

$$\langle B(t')A(t)\rangle_0 = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')}B\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')}A\rho(-\infty)\Big), \tag{6.2.20}$$

容易知道, 双时推迟格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 只是时间差 $t-t'$ 的函数。物理上, 这当然是因为哈密顿量 H_0 不含时间 t, 或者说, 系统具有时间平移对称性。

在此, 我们愿意指出, 以上的线性响应理论要求外场必须为经典场, 或至少可以近似地看作经典场。这个要求显然过于苛刻。物理上, 除电磁场和声场等少数场外, 一般都不满足这个要求, 例如, 电子场、质子场、中子场等等, 它们都是没有经典对应的。然而, 它们又经常以外场的身份出现在大量的物理实验之中, 例如, 用作对凝聚物质的探针等。另外, 即使是电磁场和声场, 在量子效应重要的场合, 例如, 光电效应、ARPES (angle-resolved photoemission spectroscopy)、声 (超声) 衰减 (acoustic (ultrasonic) attenuation) 等, 我们也必须将它们看作算子场而不是经典场。为此, 我们应该推广上面的理论, 使得它可以用于处理系统对量子外场的线性响应。相关内容, 见§**??**18。

最后, 上述线性响应理论属于量子形式。假如, 在一定的条件下, 经典统计作为近似可以成立, 那么作经典对应, 即将量子泊松括号过渡为经典泊松括号,

$$\frac{1}{i\hbar}[A,B] \longrightarrow \{A,B\},$$

我们就可以得到线性响应理论的经典形式,

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle A(t)|V(t')\rangle\rangle, \tag{6.2.21}$$

其中,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle := \theta(t-t')\langle\{A(t),B(t')\}\rangle_0 \tag{6.2.22}$$

是经典推迟格林函数, 相应的统计平均是对经典系综而取的。式 (6.2.21) 本身也可以直接用经典统计导出。同样, 我们使用互作用绘景,

$$\langle A\rangle = \int \mathrm{d}\Gamma\, A(q(t),p(t))\rho(q,p,t), \tag{6.2.23}$$

其中,

$$\mathrm{d}\Gamma = \frac{\mathrm{d}q\mathrm{d}p}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \tag{6.2.24}$$

$$q(t) = \mathrm{e}^{-iL_0t}q, \tag{6.2.25}$$

$$p(t) = \mathrm{e}^{-iL_0t}p. \tag{6.2.26}$$

特别是, $\rho(q,p,t)$ 作为互作用绘景中的分布密度, 它满足刘维方程,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{V(t), \rho\}, \tag{6.2.27}$$

和初值条件,

$$\rho(t)|_{t=-\infty} = \rho(-\infty), \tag{6.2.28}$$

其中,

$$V(t) = \mathrm{e}^{-iL_0t}V_s(t). \tag{6.2.29}$$

以上的 L_0 都是与 H_0 相应的刘维算子, 即

$$iL_0 f = \{H_0, f\}. \tag{6.2.30}$$

保持至一阶微扰, 方程 (6.2.27) 有解,

$$\rho(q,p,t) = \rho(-\infty) + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \, \{V(t'), \rho(-\infty)\}. \tag{6.2.31}$$

将它代入式 (6.2.23), 并作分部积分, 我们就得了线性响应理论的经典形式, 即式 (6.2.21)。

现在, 我们说明经典关联函数和推迟格林函数均是时间差的函数。先考虑双时关联函数,

$$\langle A(t)B(t')\rangle_0 = \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma \, A(q(t),p(t))B(q(t'),p(t'))\mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}, \tag{6.2.32}$$

其中,

$$q(t) = \mathrm{e}^{-iL_0t}q, \tag{6.2.33}$$

$$p(t) = \mathrm{e}^{-iL_0t}p, \tag{6.2.34}$$

$$q(t') = \mathrm{e}^{-iL_0t'}q, \tag{6.2.35}$$

$$p(t') = \mathrm{e}^{-iL_0t'}p. \tag{6.2.36}$$

注意到,

$$B(q(t'),p(t')) = \mathrm{e}^{-iL_0t'}B(q,p), \tag{6.2.37}$$

我们有

$$\langle A(t)B(t')\rangle_0 = \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma \, A(q(t),p(t)) \left[\mathrm{e}^{-iL_0t'}B(q,p)\right] \mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}, \tag{6.2.38}$$

由于到 $H_0(q,p)$ 是守恒量, 因此, 我们得

$$\begin{aligned}\langle A(t)B(t')\rangle_0 &= \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma\ \left[\mathrm{e}^{iL_0t'}A(q(t),p(t))\right]B(q,p)\mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}\\ &= \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma\ \left[\mathrm{e}^{iL_0t'}\mathrm{e}^{-iL_0t}A(q,p)\right]B(q,p)\mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}\\ &= \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma\ \left[\mathrm{e}^{-iL_0(t-t')}A(q,p)\right]B(q,p)\mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}\\ &= \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma\, A(q(t-t'),p(t-t'))B(q,p)\mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}.\end{aligned} \tag{6.2.39}$$

这就说明双时关联函数 $\langle A(t)B(t')\rangle_0$ 只是时间差 $t-t'$ 的函数。

至于经典推迟格林函数, 我们只需考虑

$$\begin{aligned}\langle\{A(t),B(t')\}\rangle_0 = \frac{1}{Q}\int \mathrm{d}\Gamma\, \mathrm{e}^{-\beta H_0(q,p)}&\\ \times\Bigg[\left(\frac{\partial}{\partial q}A(q(t),p(t))\right)&\left(\frac{\partial}{\partial p}(q(t'),p(t'))\right)\\ -\left(\frac{\partial}{\partial p}A(q(t),p(t))\right)&\left(\frac{\partial}{\partial q}B(q(t'),p(t'))\right)\Bigg]\end{aligned} \tag{6.2.40}$$

即可。注意到时间演化算子与关于相空间的偏导可以交换次序, 例如,

$$\frac{\partial}{\partial p}B(q(t'),p(t')) = \mathrm{e}^{-iL_0t'}\frac{\partial}{\partial p}B(q,p),$$

则, 类似于式 (6.2.39), 我们不难证得 $\langle\{A(t),B(t')\}\rangle_0$ 只是时间差 $t-t'$ 的函数。

以上均是正则系综的情况, 巨正则系综仿此。

总而言之, 经典关联函数和格林函数均是时间差的函数, 同量子情形完全一样。作为量子关联函数和格林函数的经典极限, 这是自然的。由于经典线性响应理论是量子线性响应理论的极限形式, 我们此后就不再给予特别讨论了。今后, 如果经典统计适用的话, 我们就直接引用它。

§6.3 双时格林函数

在量子统计中, 经常使用以下四种双时格林函数 (two-time Green function), 它们的数学定义分别是

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r := \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[A(t),B(t')]\rangle, \tag{6.3.1}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a := -\frac{1}{i\hbar}\theta(t'-t)\langle[A(t),B(t')]\rangle, \tag{6.3.2}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_c := \frac{1}{i\hbar}\langle\mathcal{T}\{A(t)B(t')\}\rangle, \tag{6.3.3}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_d := -\frac{1}{i\hbar}\langle\widetilde{\mathcal{T}}\{A(t)B(t')\}\rangle. \tag{6.3.4}$$

它们分别是推迟双时格林函数 (retarded two-time Green function)、超前双时格林函数 (advanced two-time Green function)、编时双时格林函数 (time-ordered two-time Green function) 和逆向编时双时格林函数 (anti-time-ordered two-time Green function), 有时就分别简称为推迟格林函

数 (retarded Green function)、超前格林函数 (advanced Green function)、编时格林函数 (time-ordered Green function) 和逆向编时格林函数 (anti-time-ordered Green function)。编时格林函数有时又称为因果格林函数 (causal Green function)。注意, 在不同的文献之中, 格林函数的定义可能相差一个常量系数。

在定义式 (6.3.1) 和 (6.3.2) 中, $[a,b]$ 表示对易子或反对易子：

$$[a,b] := ab - \lambda ba. \tag{6.3.5}$$

如果 $\lambda = 1$, 则 $[a,b]$ 为对易子；如果 $\lambda = -1$, 则 $[a,b]$ 为反对易子。另外, $\langle f\rangle$ 表示对算子 f 取正则系综 (canonical ensemble) 或巨正则系综 (grand canonical ensemble)平均

$$\langle f\rangle = \mathrm{Tr}\left(f\rho(K)\right), \tag{6.3.6}$$

其中,

$$\rho(K) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta K}}{\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta K}\right)}. \tag{6.3.7}$$

这里,

$$K = \begin{cases} H, & \text{for canonical ensemble} \\ H - \mu N, & \text{for grand canonical ensemble.} \end{cases} \tag{6.3.8}$$

其中, H 、N 和 μ 分别是系统的哈密顿量、总粒子数和化学势。与此一致,

$$A(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}, \tag{6.3.9}$$

$$B(t') = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt'} B \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt'}. \tag{6.3.10}$$

另外, 在定义式 (6.3.3) 和 6.3.4 中, 符号 $\mathcal{T}$ 和 $\widetilde{\mathcal{T}}$ 分别表示编时和逆逆向编时算子：

$$\mathcal{T}\left\{A(t)B(t')\right\} = \theta(t-t')A(t)B(t') + \lambda\theta(t'-t)B(t')A(t). \tag{6.3.11}$$

$$\widetilde{\mathcal{T}}\left\{A(t)B(t')\right\} = \theta(t'-t)A(t)B(t') + \lambda\theta(t-t')B(t')A(t). \tag{6.3.12}$$

由定义易知, 双时格林函数实际上就是双时关联函数 (two-time correlation function) 的推广,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r = \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')[\langle A(t)B(t')\rangle - \lambda\langle B(t')A(t)\rangle], \tag{6.3.13}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a = -\frac{1}{i\hbar}\theta(t'-t)[\langle A(t)B(t')\rangle - \lambda\langle B(t')A(t)\rangle], \tag{6.3.14}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_c = \frac{1}{i\hbar}[\theta(t-t')\langle A(t)B(t')\rangle + \lambda\theta(t'-t)\langle B(t')A(t)\rangle], \tag{6.3.15}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_d = -\frac{1}{i\hbar}[\theta(t'-t)\langle A(t)B(t')\rangle + \lambda\theta(t-t')\langle B(t')A(t)\rangle]. \tag{6.3.16}$$

其中, $\langle A(t)B(t')\rangle$ 和 $\langle B(t')A(t)\rangle$ 都是双时关联函数[1]。利用式 (6.3.6)-(6.3.10), 我们有

$$\langle A(t)B(t')\rangle = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}K(t-t')}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}K(t-t')}B\rho(K)\Big)\,, \tag{6.3.17}$$

$$\langle B(t')A(t)\rangle = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}K(t-t')}B\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}K(t-t')}A\rho(K)\Big)\,. \tag{6.3.18}$$

这表明两个关联函数以及四种形式的格林函数都只是时间差 $t-t'$ 的函数。

理论上, 式 (6.3.5))、(6.3.11) 和 (6.3.12) 中的 λ 选为 $+1$ 或选为 -1 都是可以的, 可视问题的方便而定。通常, 如果 A 与 B 均是玻色型算子, 则选取 $\lambda=1$；如果 A 与 B 均是费米型算子, 则选取 $\lambda=-1$。一般地, A 与 B 均是复合算子, 它们并不满足标准的对易或反对易关系。所谓玻色型算子是指这样的算子, 它含有零或偶数个费米产生或湮灭算子；而所谓费米型算子则是这样的算子, 它含有奇数个费米产生或湮灭算子。复合算子中所含玻色产生或湮灭算子的数量不影响它是玻色型还是费米型。按此定义, 单个波色产生或湮灭算子是玻色型算子；单个费米产生或湮灭算子是费米型算子；一个场算子, 如果是波色场, 它就是玻色型算子, 如果是费密场, 它就是费密型算子；二次量子化中的单体、双体、以及多体算子都是玻色型算子。另外, 坐标和动量通常都视为玻色型算子, 因为, 在量子力学中, 它们之间的基本代数关系是由标准对易子描写的。同样, 自旋算子也都视为玻色型算子, 虽然它们并不满足标准的对易关系, 但毕竟它们之间的基本代数关系仍是由对易子描写的。为了今后方便, 如果 $\lambda=1$, 我们就称相应的双时格林函数 Bose 型或对易子格林函数；如果 $\lambda=-1$, 我们就称相应的双时格林函数为 Fermi 型或反对易子格林函数。

习惯上, 如果 A 和 B 两者联合一起, 其产生算子的总数为 1, 则称相应的格林函数为单粒子格林函数；如果产生算子的总数为 2, 则称相应的格林函数为双粒子格林函数；依次类推, 如果产生算子的总数为 n ($n>2$), 则称相应的格林函数为 n 粒子格林函数。

按照本节之定义, 当 $\rho(-\infty)$ 为正则系综时, 前节线性响应理论中所使用的格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ (其定义见式 (6.2.15)) 与本节所定义的 Bose 型推迟双时格林函数是一致的。但是, 如果 $\rho(-\infty)$ 是巨正则系综, 那么二者就不一致了, 这是因为此时含时算子的定义是不同的。在线性响应理论中, 不管 $\rho(-\infty)$ 是正则系综还是巨正则系综, 含时算子均是互作用绘景中的标准动力学算子, 正如式 (6.2.5) 所示。而当平衡分布为巨正则系综时, 本节所定义的含时算子不是互作用绘景中的动力学算子, 甚至根本不是什么动力学算子, 因为化学式 μ 是温度的函数, 随温度而改变, 见式 (6.3.9) 和 (6.3.10)。物理上, 动力学算子与温度无关。实际上, 本节所定义的含时算子仅仅是对互作用绘景中动力学算子的纯数学模仿而已。这一点在应用线性响应理论处理巨正则系综时尤应注意。不过经验表明使用该仿品倒是很方便的。人们经常是先计算本节所定义的巨正则系综对易子推迟格林函数, 然后再建立它与线性响应理论中的相应推迟格林函数的关系, 并利用此关系来计算后者。此二者之间的关系往往是简单的,

[1]有时，也将关联函数视作格林函数，并记作 $G^{>}_{AB}$ 和 $G^{<}_{AB}$，

$$G^{>}_{AB}(t,t') = \frac{1}{i\hbar}\langle A(t)B(t')\rangle,$$
$$G^{<}_{AB}(t,t') = \lambda\frac{1}{i\hbar}\langle B(t')A(t)\rangle.$$

如是，则共有六种格林函数矣。

仅仅表现为位相上的差别, 这只要注意到以下的关系即不难看出,

$$A(t)=\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}H_0t}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}=\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu Nt}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu Nt}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}. \tag{6.3.19}$$

如果 A 仅是产生算子和湮灭算子的单项乘积 (一般的算子都是这样一些单项乘积的和, 例如, 二次化中的单体算子和双体算子), 那么我们就有

$$\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu Nt}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu Nt}=A\mathrm{e}^{i\phi t}, \tag{6.3.20}$$

其中 ϕ 是某一实常数[2]。这一位相的差别是非常重要的, 尤其是在超导 Josephson 结中, 它正是 Josephson 效应 (它本身是一种量子干涉) 的物理根源。

鉴于上段所述之理由, 我们一般只考虑本节所定义的格林函数的计算, 这可通过运动方程方法解决。当然也可以应用 Feynman 图技术, 不过推迟与超前格林函数本身不能直接同 Feynman 图建立联系, 而必须通过 Matsubara 格林函数 (亦称温度格林函数) 或闭路格林函数 (亦称Keldish格林函数) 方能间接地同 Feynman 图联系起来。本书将不涉及闭路格林函数, 有兴趣的读者可参阅相关的文献, 如?。关于温度格林函数以及它与推迟和超前格林函数联系, 见本章后?。

§6.4 运动方程

将式 (6.3.1)-(6.3.4) 所定义的双时格林函数分别对时间 t 微分, 我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle=\delta(t-t')\langle[A,B]\rangle+\langle\langle i\hbar\frac{\partial}{\partial t}A(t)|B(t')\rangle\rangle, \tag{6.4.1}$$

其中 $\delta(x)$ 表示 Dirac delta 函数。此式对四种格林函数都是一样的, 因此, 我们就省去了相应的下标。利用式 (6.3.9), 我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}A(t)=[A(t),K]=[A,K](t). \tag{6.4.2}$$

在正则系综的情况下, 此式即 Heisenberg 运动方程; 在巨正则系综的情况下, 此式当然不是 Heisenberg 运动方程, 只是在形式上与 Heisenberg 运动方程相似而已, 乃 Heisenberg 运动方程之高仿。不过, 为了省便起见, 我们以后仍称它为 Heisenberg 运动方程。将此运动方程代入式 (6.4.1), 得双时格林函数的运动方程,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle=\delta(t-t')\langle[A,B]\rangle+\langle\langle[A,K](t)|B(t')\rangle\rangle. \tag{6.4.3}$$

从数学上看, 双时格林函数是复值函数, 而 $A(t)$ 是算子, 因此, 运动方程 (6.4.3) 可以看作是运动方程 (6.4.2) 的封装形式：它将算子微分方程装入并转化为复值函数的微分方程。求解复值函数的

[2]注意到

$$\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu Nt}c_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu Nt}=c_{\mathbf{k}\sigma}\,\mathrm{e}^{-i\frac{\mu}{\hbar}t},$$

我们有诸如

$$\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu Nt}c_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu Nt}=c_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{-i\frac{2\mu}{\hbar}t},$$

$$\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu Nt}c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu Nt}=c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}'\sigma'},$$

等等.

微分方程当然要比求解算子的微分方程容易得多(例如, 可以使用 Laplace 变换或 Fourier 变换, 见后 §6.5 和 §6.8)。这正是格林函数的妙处之一。

自然, 也可以将双时格林函数对时间 t' 微分, 此时我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = -\delta(t-t')\langle[A,B]\rangle + \langle\langle A(t)|[B,K](t')\rangle\rangle. \tag{6.4.4}$$

这也是双时格林函数的运动方程, 它与前一运动方程等价, 只不过取另一种形式而已。为了引用上的方便, 本书将借用 Markov 过程 (Markovian process) 的术语, 将前一种形式的运动方程称为前进方程 (forward equation), 将后一种形式的运动方程称为后退方程 (backward equation)。虽然这两种形式的运动方程在本质上是等价的, 但是, 在处理具体问题的时候, 它们的繁简难易程度有时是不同的。在实际应用时, 人们可视问题的方便而选用其中一种。

从以上两式可以看出, 不管是那一种形式的运动方程, 在方程的右边又出现了双时格林函数。如果此格林函数回到了左边, 即所谓自发封闭, 此时, 运动方程就是一个单独的方程, 这是比较简单的情形。但是, 在有相互作用的情形, 右边格林函数的阶往往要比左边格林函数的高, 例如, 左边格林函数为单粒子格林函数, 而右边格林函数则为双粒子格林函数, 此时, 右边的格林函数当然不能回到左边了。即使右边格林函数与左边格林函数同阶, 在有相互作用的大多数情形, 右边的格林函数仍不能回到左边。值此之际, 我们只能再对右边的双时格林函数建立运动方程, 循环往复, 因此, 我们一般得到的将是一个相互耦合的运动方程链。当然, 如果在某阶可以自发封闭, 得到的就是一个运动方程组。

仅仅有了运动方程链还不足以解出格林函数, 这是因为四种双时格林函数的运动方程都是一样的, 假如它们都是由同样的两个算子构成的话。解决的办法是利用它们的初值条件, 这四者的初值条件是各各不同的:

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r\Big|_{t=t'+} = \frac{1}{i\hbar}\langle[A,B]\rangle, \tag{6.4.5}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a\Big|_{t=t'+} = 0, \tag{6.4.6}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_c\Big|_{t=t'+} = \frac{1}{i\hbar}\langle AB\rangle, \tag{6.4.7}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_d\Big|_{t=t'+} = -\frac{1}{i\hbar}\lambda\langle BA\rangle. \tag{6.4.8}$$

即使补足了初值条件, 运动方程链的求解一般也是异常复杂的, 除非方程链在某阶封闭, 自发断链。当可自发断链时, 只须求解一个方程组, 问题就相对容易一些。如果不能自发断链, 一般就只能采用一定的近似而人为断链 (亦称切断近似 (truncation approximation)), 从而使方程链退耦并简化为方程组。至于如何引进切断近似或退耦近似 (decoupling approximation), 则与具体问题的物理性质有关, 须结合具体的物理模型而考虑, 并没有一般的方法。不过业已有很多成功的经验, 足资参考使用。特别是, 当系统哈密顿量含有微扰项时, 我们就可以使用简单的微扰近似在某阶切断运动方程链。也即, 我们保留运算至微扰之某阶, 然后忽略所有高于此阶之微扰项, 就像在普通量子力学微扰论中所做的那样。

除封闭性问题之外, 链的求解还涉及另外一个问题, 那就是如何计算运动方程右边第一项中所出现的系综平均。该平均是由对易子或反易子构成的。如果它们是系统中最基本的对易子或反易子, 例

如, A 和 B 一个是产生算子, 一个是湮灭算子, 那么该平均仅是常量而已, 这是因为基本对易子或反易子的值总是常量。但是, 在一般情况下, 对易子或反易子的值仍旧是算子。易知, 同样的问题也出现在双时格林函数的初值之中, 见上式 (6.4.5)-(6.4.8)。总之, 我们需要计算算子的系综平均, 这是一个不同于封闭性的问题, 需要另行解决。至于如何解决, 见本章后面 §6.9。

在此, 我们还要指出, 格林函数运动方程右边的第一项含有 Dirac delta 函数, 如所周知, 它是一个广义函数 (generalized function, 又称分布 (distribution)。所谓广义函数, 其实就是一种连续线性泛函, 关于其严格定义, 请参考[?]), 因此, 在解运动方程时, 我们应将格林函数视作广义函数。也就是说, 我们应在广义函数空间求解, 或者说, 寻找通常所谓的广义解 (又谓之弱解)。一般地, 这可以通过 Fourier 变换的方法实来现。

设 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 为 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 的Fourier 换式,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}(t-t')\,\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle\,\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}, \tag{6.4.9}$$

其中, 我们利用了四种双时格林函数都是时间差 $t-t'$ 的函数的事实。关于广义函数 Fourier 变换的严格定义可参看 [Schwartz、巴罗斯–尼托、齐民友]。作为广义函数的 Fourier 换式, $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 亦是广义函数。由此, 我们有

$$\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle[A,B]\rangle + \langle\langle[A,K]|B\rangle\rangle_\omega, \tag{6.4.10}$$

或

$$\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle[A,B]\rangle - \langle\langle A|[B,K]\rangle\rangle_\omega. \tag{6.4.11}$$

它们分别来自前进方程和后退方程, 并与前进方程和后退方等价。为了方便, 我们今后仍将以上两式都称为运动方程, 并且仍分别称它们为前进方程与后退方程。直觉上, 上述运动方程的解似乎是唯一的。其实不然, 这只要注意到, 对于四种双时格林函数, 上述前进与后退方程的形式仍然是一样的。假如上述运动方程的解是唯一的, 那么, 四种双时格林函数就全同了, 没有区别了, 这自然是荒谬的。因此, 上述前进与后退方程的解均应属于通解, 其中一定含有一个未定的常数。欲定解, 仍须用初值条件。这一未定的常数到底是何方神圣? 欲解此, 须知广义函数除法。

让我们来看看两个例子。

例1 设 $xf(x)=0$, 其中 f 是经典或广义函数, 求 f。

解: 如果 f 是经典函数, 则易知,

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ c, & x = 0, \end{cases} \tag{6.4.12}$$

其中, $c \in \mathbb{C}$ 可以是一任意复常数。

如果 f 是广义函数, 则有通解,

$$f(x) = c\,\delta(x), \tag{6.4.13}$$

其中, $c \in \mathbb{C}$ 也是一任意复常数。

可见, 无论 f 是经典函数还是广义函数, 方程 $xf(x)=0$ 都有解。但是, 在两种情况下, 解的形式相差巨大。

例2 设 $xf(x)=1$, 其中 f 是经典或广义函数, 求 f 。

解: 如果 f 是经典函数, 则易知, 当 $x\neq 0$ 时,

$$f(x)=\frac{1}{x}. \tag{6.4.14}$$

而当 $x=0$ 时, 方程无解。

如果 f 是广义函数, 则有通解,

$$f(x)=\mathcal{P}\frac{1}{x}+c\,\delta(x), \tag{6.4.15}$$

其中, $\mathcal{P}$ 表示取柯西主值, $c\in\mathbb{C}$ 是一任意复常数。

可见, 当 f 是经典函数时, 方程 $xf(x)=1$ 不一定有解。但当 f 是广义函数时, 方程 $xf(x)=1$ 总有解。在有解的情况下, 两种解的形式也相差巨大。

这两个例子虽很简单, 但却显示了广义函数除法与普通函数除法的巨大差别。其中, 引人注目的是, 广义函数的除法往往导致结果带有未定常数。注意到 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 是广义函数, 而且不论是从前进方程还是后退方程求取 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 均须使用除法, 我们不难理解, 作为运动方程的通解, $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 含有未定常数。

例3 考虑粒子自旋 $s=1/2$ 的理想费密气体:

$$K=\sum_{\mathbf{k},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\,c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{6.4.16}$$

求单粒子格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega$ 。

解: 由前进方程, 得

$$\hbar\omega\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega=\langle\{c_{\mathbf{k}\sigma},c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\}\rangle+\langle\langle[c_{\mathbf{k}\sigma},K]|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega. \tag{6.4.17}$$

注意到

$$\{c_{\mathbf{k}\sigma},c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\}=1, \tag{6.4.18}$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma},K]=(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\,c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{6.4.19}$$

我们有

$$\hbar\omega\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega=1+(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\,\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega, \tag{6.4.20}$$

即

$$[\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)]\,\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega=1. \tag{6.4.21}$$

从例2, 我们得

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega=\mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+\alpha\,\delta\big(\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\big), \tag{6.4.22}$$

其中, $\alpha\in\mathbb{C}$ 为一未定复常数。

上式含有一个未定常数, 是频域中格林函数的通解。要具体地定出四种格林函数, 就需要初值条件。

例4：同例3, 求相应的四种单粒子格林函数。

解：首先, 由逆变换得

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}. \tag{6.4.23}$$

易知, 上式就是时域中格林函数运动方程的通解。为了计算此通解, 注意到

$$\frac{1}{x\pm i0} = \mathcal{P}\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x), \tag{6.4.24}$$

我们有

$$\mathcal{P}\frac{1}{x} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{x+i0} + \frac{1}{x-i0}\right], \tag{6.4.25}$$

$$\delta(x) = \frac{i}{2\pi}\left[\frac{1}{x+i0} - \frac{1}{x-i0}\right]. \tag{6.4.26}$$

于是, 频域中的通解 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega$ 可以表为以下形式,

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega = &\left(\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu) + i0} \\ &+ \left(\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu) - i0}.\end{aligned} \tag{6.4.27}$$

利用此表示, 作回路积分, 得时域通解如下,

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle = &\frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\left(\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)(t-t')} \\ &- \frac{1}{i\hbar}\theta(t'-t)\left(\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)(t-t')}.\end{aligned} \tag{6.4.28}$$

进一步, 利用初值, 即式 (6.4.5)-(6.4.8), 得

$$\alpha = \begin{cases} -i\pi, & \text{for } \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle_r \\ i\pi, & \text{for } \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle_a \\ -i\pi\big(2\langle c_{\mathbf{k}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle - 1\big), & \text{for } \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle_c \\ -i\pi\big(2\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle - 1\big), & \text{for } \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(t)|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(t')\rangle\rangle_d. \end{cases} \tag{6.4.29}$$

这样, 我们就具体地得到了四种格林函数。

由以上讨论可知, 使用 Fourier 变换求解双时格林函数必然要用到广义函数的除法。这种方法虽然很是一般, 但是, 广义函数的除法比较复杂, 并且通解中一般含有必须由初值条件才能确定的复常数, 这对大多数初学者而言是相当陌生而困难的。鉴于这种方法对初学者来说要求较高、是比较不容易的, 因此, 我们下面将不使用 Fourier 变换的方法求解推迟与超前格林函数, 而采用经典 Laplace 变换的方法。该方法的好处是除法简单, 并且自然地考虑了初值条件。至于编时以及逆向编时格林函数, 在解得推迟或超前解格林函数后, 可以通过谱表示的方法从推迟或超前解格林函数而求得。以后, 我们还会发现, 除以上两个好处之外, 使用经典 Laplace 变换方法求解推迟与超前格林函数还有另外两个好处：1.绝热极限, $\eta\to 0+$, 易于处理。2.可以自然地得到 Fourier 换式, 这只须对经典 Laplace 换式取边极限即可。

在上节, 我们曾经指出, 对于巨正则系综而言, Kubo-Bogoliubov 线性响应理论所使用的推迟格林函数与定义式 (6.3.1) 小有差别。在线性响应理论中, 含时算子是 Heisenberg 绘景中的真正动力学算子。我们也可以利用这些真动力学算子的 Heisenberg 方程来建立线性响应理论中推迟格林函数的运动方程,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \delta(t-t')\langle[A,B]\rangle + \langle\langle[A,H](t)|B(t')\rangle\rangle, \tag{6.4.30}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = -\delta(t-t')\langle[A,B]\rangle + \langle\langle A(t)|[B,H](t')\rangle\rangle. \tag{6.4.31}$$

对应的频域形式是

$$\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle[A,B]\rangle + \langle\langle[A,H]|B\rangle\rangle_\omega, \tag{6.4.32}$$

$$\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle[A,B]\rangle - \langle\langle A|[B,H]\rangle\rangle_\omega. \tag{6.4.33}$$

有时, 直接使用它们求解线性响应理论的推迟格林函数也是可以的, 这就省去了对位相的调整。自然, 所得结果与前面所述标准方法是一致的。与标准方法相比, 此处的方法有时是方便的, 特别是在经典情形。那里, 人们往往不容易给出模型的 Hamiltonian, 而便于给出模型的运动方程。此时, 人们无 Hamiltonian可用, 就只能使用力学量的运动方程了。与此同时, 为了方便, 上述方程也可简化为以下形式,

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \delta(t-t')\langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle\dot{A}(t)|B(t')\rangle\rangle, \tag{6.4.34}$$

$$\frac{\partial}{\partial t'}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = -\delta(t-t')\langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle A(t)|\dot{B}(t')\rangle\rangle. \tag{6.4.35}$$

以及

$$-i\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle\dot{A}|B\rangle\rangle_\omega, \tag{6.4.36}$$

$$-i\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \langle\{A,B\}\rangle - \langle\langle A|\dot{B}\rangle\rangle_\omega. \tag{6.4.37}$$

关于它们的应用, 后文有例, 可供参考, 见 §7.1和 §7.2.

§6.5 Laplace 变换

在本节, 我们先简单地介绍一下经典 Laplace 变换, 它可以看作是数学物理方法有关内容的复习。然后, 我们将按照格林函数理论的需要重新表述 Laplace 变换的形式, 以便应用。

如所周知, Laplace 变换是一种积分变换, 它把一个实变复值函数 $f(t)$ 变换为一个复变复值函数 $f(p)$,

$$f(p) = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}t\, f(t)\mathrm{e}^{-pt}, \tag{6.5.1}$$

其中, $p \in \mathbb{C}$ 是一复数。为了省便, 我们将使用同一个函数符号来表示一个函数的本身和它的像函数 (Laplace 换式 (Laplace transform))。在物理上, t 通常代表时间, 而 $f(t)$ 就是一个关于时间的复值函数。上式乃右半区间 $[0,+\infty)$ 上的 Laplace 变换。若引用阶跃函数 $\theta(t)$, 它还可以写为

$$f(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\, \theta(t)f(t)\mathrm{e}^{-pt}. \tag{6.5.2}$$

这是全域形式的 Laplace 变换。换句话说，$f(p)$ 既可以看作是 $f(t)$ 的半域 Laplace 换式，也可以看作是 $f_r(t)$ 的全域 Laplace 换式,

$$f_r(t) := \theta(t)f(t). \tag{6.5.3}$$

以下, 我们更多地是将其视为 $f_r(t)$ 的全域 Laplace 换式, 这是因为全域 Laplace 变换更具一般性。

由于 Laplace 变换的核是 e^{-pt} , 因此, 对于相当广泛的函数 $f(t)$, 其 Laplace 变换都是存在的。甚至当 $t \to +\infty$ ，$f(t) \to \pm\infty$ 时，$f(t)$ 的 Laplace 变换也是可能存在的。经常地, 人们使用如下的充分条件来判断 Laplace 变换的存在性：

1. 在区间 $[0, +\infty)$ 上，$f(t)$ 除了第一类间断点外都是连续可微的 (continuously differentiable), 并且在任何有限的区间上, 这种间断点的数目都是有限的。

2. $f(t)$ 具有有限的增长指数 (exponential order)，即存在正实数 $M > 0$ 及实数 α , 使得对于所有的 t 都成立
$$|f(t)| < M\mathrm{e}^{\alpha t}.$$

一般地, 物理问题中遇到的函数都能满足这两个要求。特别地, 推迟双时格林函数显然满足这一要求, 这也是我们要引用 Laplace 变换的重要原因之一。

当然，如果指数 α 存在的话，那它就一定不是唯一的，因为任何一个比它大的实数显然也满足要求。所有象 α 这样的指数的下确界谓之收敛横标，记为 α_0 。易知，当 $\mathrm{Re}(p) > \alpha_0$ 时，Laplace 换式 $f(p)$ 是存在的, 并且在竖直线 $p = \alpha_0$ 的右半 p 平面上是解析的。对于 Laplace 变换而言, 收敛横标无论在理论上还是在应用上都是重要的。

假定 $f(t)$ 满足上列 Laplace 变换存在的充分条件, 那么, 我们有下列反演公式,

$$\frac{1}{2}\left[f_r(t-) + f_r(t+)\right] = \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \frac{\mathrm{d}p}{2\pi i}\, f(p)\mathrm{e}^{pt}, \tag{6.5.4}$$

其中，$\alpha > \alpha_0$, 即 α 是大于收敛横标 α_0 的任意正数；积分路线则是一条 p 平面上平行于虚轴的竖直线 $p = \alpha$ 。注意，像函数 $f(p)$ 在竖直线 $p = \alpha_0$ 的右半平面上解析，因而当然在积分直线 $p = \alpha$ 及其右半平面上解析, 没有奇点。

上式表明, Laplace 反演在每一点均是左右平均收敛的。当 $t < 0$ 时, 它返回到 0；当 $t > 0$ 时, 它在连续点返回到 $f(t)$ 本身, 而在第一类间断点处则返回到左右极限的平均值；当 $t = 0$ 时, 它返回到 $f(0+)/2$, 也就是,

$$\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \frac{\mathrm{d}p}{2\pi i}\, f(p) = \frac{1}{2}f(0+). \tag{6.5.5}$$

这个公式在格林函数理论中有重要应用, 它与格林函数的求和定则有关。

如果 $f(t)$ 和 $f'(t)$ 都满足 Laplace 变换存在的充分条件, 则

$$f'(p) = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}t\, f'(t)\mathrm{e}^{-pt} = pf(p) - f(0), \tag{6.5.6}$$

其中,

$$f(0) = f(t)|_{t=0}. \tag{6.5.7}$$

此处以及此后, 除非特别声明, 我们将约定用 $f'(p)$ 表示 $f'(t)$ 的Laplace换式(像函数)而不是 $f(p)$ 的一阶导数, 并且约定用 $f(0)$ 表示 $f(t)$ 的初值。换一种写法, 我们有

$$pf(p)=f(0)+f'(p). \tag{6.5.8}$$

该式表明, 欲求 $f(p)$, 可先求 $f'(p)$; 而欲求 $f'(p)$, 又可先求 $f''(p)$,

$$pf'(p)=f'(0)+f''(p), \tag{6.5.9}$$

其中, $f'(0)$ 是 $f'(t)$ 的初值。如此循环往复, 因此, 式(6.5.8)本质上是一个方程链。在这一点上, 它正如式(6.4.10)或(6.4.11)。其实, 式(6.5.8)也是运动方程的解, 其运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}f_r(t)=\delta(t)f(0)+f_r'(t), \tag{6.5.10}$$

其中,

$$f_r'(t)=\theta(t)f'(t). \tag{6.5.11}$$

对此运动方程两边实施全域Laplace变换, 即得方程(6.5.8)(严格地讲, 此处的Laplace变换已不再是经典Laplace变换, 而是广义Laplace变换, 即广义函数的Laplace变换, 关于后者, 请参考[?])。另外, 这里, 我们实际上证明了, 作为广义函数的运动方程, 式(6.5.11)有经典解(又称正则解)。因为方程(6.5.8)与方程(6.5.11)是等价的, 所以我们今后也称式(6.5.8)为运动方程。如果能从此方程解得 $f(p)$, 然后利用反演公式, 我们就能得到所需要的解 $f(t)$ 或 $f_r(t)$ 。

欲从方程(6.5.8)求得解析解, 一般要求它在某阶自发断链。所谓自发断链, 就是说, 方程链将在某阶自发出现这样的情况, 欲求此阶的像函数, 已经可以无需比它高一阶的像函数了。在很多情形下, 这是可以实现的。例如, 当 $f(t)$ 满足常系数线性运动方程时, 就是如此。我们且看下例。

例6.5.1. *考虑 LR 串联电路(见图), 设在开关 K 闭合之前电路中没有电流, 求 K 闭合后电路中的电流 $I(t)$ 。*

解. 根据Kirchhoff定律, 电流 $I(t)$ 满足常微分方程,

$$L\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}+RI=U. \tag{6.5.12}$$

其初值条件为

$$I(0)=0. \tag{6.5.13}$$

对微分方程(6.5.12)实施Laplace变换, 我们有

$$LI'(p)+RI(p)=\frac{U}{p}. \tag{6.5.14}$$

于是,

$$I'(p)=\frac{1}{L}\frac{U}{p}-\frac{R}{L}I(p). \tag{6.5.15}$$

该式表明 $I(p)$ 的运动方程已在一阶自发断链, 也就是说, 欲求 $I'(p)$, 我们已经无需 $I''(p)$ 了。

由方程 (6.5.8), 得

$$pI(p) = I(0) + I'(p). \tag{6.5.16}$$

这是 $I(p)$ 的运动方程链。此链已自发断于一阶, 即式 (6.5.15)。将之代入上式, 并利用初值条件 (6.5.13), 得

$$(Lp + R)\, I(p) = \frac{U}{p}. \tag{6.5.17}$$

两边除以 $Lp + R$, 得解

$$I(p) = \frac{U}{p}\frac{1}{Lp + R}. \tag{6.5.18}$$

最后, 作 Laplace 反演, 我们得到开关 K 闭合后电路中的电流 $I(t)$ 如下,

$$I(t) = \frac{U}{R}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{R}{L}t}\right). \tag{6.5.19}$$

■

值得指出的是, 在本例中, 从式 (6.5.17) 到式 (6.5.18), 我们使用了除法。同前面广义函数的除法相比, 这里的除法何其简单! 请读者自行考虑这是为什么。

让我们再看一例。

例6.5.2. 解方程

$$y'' + y = \mathrm{e}^{-t}. \tag{6.5.20}$$

其初值为

$$y(0) = c_1, \tag{6.5.21}$$

$$y'(0) = c_2. \tag{6.5.22}$$

解. 按照运动方程 (6.5.8), 我们有

$$py(p) = y(0) + y'(p). \tag{6.5.23}$$

欲求 $y(p)$, 尚需 $y'(p)$ 。对 $y'(p)$ 再用运动方程 (6.5.8), 得

$$py'(p) = y'(0) + y''(p). \tag{6.5.24}$$

欲求 $y'(p)$, 尚需 $y''(p)$ 。然而, 方程 (6.5.20) 含有 $y''(t)$, 对它实施 Laplace 变换可以得到得 $y''(p)$,

$$y''(p) + y(p) = \frac{1}{p+1}. \tag{6.5.25}$$

解之, 得

$$y''(p) = -y(p) + \frac{1}{p+1}. \tag{6.5.26}$$

该式表明, 运动方程链在二阶已自发断链。我们无需再对 $y''(p)$ 使用运动方程 (6.5.8) 了。将此式代入运动方程 (6.5.24), 并两边除以 p , 得

$$y'(p) = \frac{c_2}{p} - \frac{1}{p}y(p) + \frac{1}{p(p+1)}, \tag{6.5.27}$$

其中，我们已使用了初值条件 (6.5.22)。继续将上式代入运动方程 (6.5.23)，并两边除以 p，得

$$y(p)=\frac{c_1}{p}+\frac{c_2}{p^2}-\frac{1}{p^2}y(p)+\frac{1}{p^2(p+1)}, \tag{6.5.28}$$

其中使用了初值条件 (6.5.21)。移项，并两边除以 $(p^2+1)/p^2$，得

$$y(p)=c_1\frac{p}{p^2+1}+c_2\frac{1}{p^2+1}+\frac{1}{(p+1)(p^2+1)}. \tag{6.5.29}$$

最后，作 Laplace 反演，我们得

$$y=\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-t}+\left(c_1-\frac{1}{2}\right)\cos t+\left(c_2+\frac{1}{2}\right)\sin t. \tag{6.5.30}$$

■

在本例中，我们多次使用除法。同前面广义函数的除法相比，它们都可以非常自然地进行。这是 Laplace 变换的优点之一。

上面第一例的常系数线性常微分方程是一阶的，运动方程在一阶自发断链。第二例的常系数线性常微分方程是二阶的，运动方程在二阶自发断链。由此，读者不难归纳得到这样的结论：如果常系数线性常微分方程是 n 阶的 ($1\le n\in\mathbb{N}$)，则运动方程将在 n 阶自发断链。按照这样的观点，Laplace 变换在本质上就是提供了一个运动方程链，它之所以能够成功地求解线性系统，乃是因为解线性系统可以自发断链。如此看来，用 Laplace 变换解方程，关键就是需要断链。如果系统不能自发断链，就应当采用一定的近似方法进行人工断链，从而求得问题的近似解。

以上是正半边的 Laplace 变换。对称地，我们还可以有负半边的 Laplace 变换，

$$f(p)=\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t\, f(t)\mathrm{e}^{-pt}. \tag{6.5.31}$$

它也可以表为全域形式，

$$f(p)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\, f_a(t)e^{-pt} \tag{6.5.32}$$

其中，

$$f_a(t):=\theta(-t)f(t). \tag{6.5.33}$$

即，$f(p)$ 既可以看作是 $f(t)$ 的半域 Laplace 换式，也可以看作是 $f_a(t)$ 的全域 Laplace 换式。当然，我们更多地是将其视为 $f_a(t)$ 的全域 Laplace 换式。

负半边 Laplace 变换有与正半边 Laplace 变换完全类似的充分条件以保证其存在性，读者不难自行写出，兹不赘述。因此，负半边 Laplace 变换亦有收敛横标 α_0，并且像函数 $f(p)$ 在竖直线 $p=\alpha_0$ 的左半 p 平面上解析。明显地，超前双时格林函数的全域 Laplace 变换是存在的。

同样，我们有反演公式，

$$\frac{1}{2}\left[f_a(t-)+f_a(t+)\right]=\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{\mathrm{d}p}{2\pi i}\,f(p)\mathrm{e}^{pt}, \tag{6.5.34}$$

其中，$\alpha<\alpha_0$。积分路线仍是一条 p 平面上平行于虚轴的竖直线 $p=\alpha$。像函数 $f(p)$ 在竖直线 $p=\alpha_0$ 的左半平面上解析，当然它更在积分直线 $p=\alpha$ 及其左半平面上解析。反演公式仍是左右平均收敛的：

当 $t > 0$ 时, 它返回到 0；当 $t < 0$ 时, 它在连续点返回到 $f(t)$ 本身, 在第一类间断点则返回到左右极限之均值；当 $t = 0$ 时, 它返回到 $f(0-)/2$, 也就是,

$$\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \frac{\mathrm{d}p}{2\pi i} f(p) = \frac{1}{2} f(0-). \tag{6.5.35}$$

此式与格林函数的求和定则有关。

类似地, 我们还有运动方程,

$$pf(p) = -f(0) + f'(p). \tag{6.5.36}$$

它与时域中 $f_a(t)$ 的运动方程等价,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f_a(t) = -\delta(t) f(0) + f_a'(t), \tag{6.5.37}$$

其中,

$$f_a'(t) = \theta(-t) f'(t). \tag{6.5.38}$$

以上是传统形式的 Laplace 变换理论, 它属于经典 Laplace 变换, 有关广义 Laplace 变换, 即广义函数的 Laplace 变换理论, 请参考[???]。就本书所涉及内容而言, 使用经典 Laplace 变换就够了。下面, 我们将讨论它对推迟与超前格林函数的应用。不过在继续下去之前, 我们愿略作评述。按照纯粹数学的观点, 这里所谓时域中的运动方程 (6.5.11) 和 (6.5.37) 是完全不需要的。只需要谱中的运动方程 (6.5.8) (或 (6.5.36)) 与断链方程即可 (当然, 这里所谓的运动方程与断链方程按传统 Laplace变换的语言也不谓之运动方程与断链方程, 而谓之递推关系与运动方程)。这是因为欲求 $f(t)$, 我们只需 $f(p)$, 而 $f(p)$ 则可由运动方程 (6.5.8) (或 (6.5.36)) 与断链方程的 Laplace 换式联合求出。这里, 我们之所以引进时域中的运动方程 (6.5.11) 和 (6.5.37) 完全是为了符合物理学者的工作习惯, 他们更愿意从时域中的运动方程出发讨论问题。

直接将传统形式的 Laplace 变换理论用于推迟与超前格林函数往往是不太方便的, 我们需要对它略加变形。为此, 我们将复 p 平面逆时针旋转 $\pi/2$, 即令 $z = ip$, 于是, 我们有

$$f(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\, f_r(t)) \mathrm{e}^{izt}, \tag{6.5.39}$$

$$\frac{1}{2}\left[f_r(t-) + f_r(t+)\right] = \int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi} f(z) \mathrm{e}^{-izt}. \tag{6.5.40}$$

这是正半边的 Laplace 变换及其逆变换, 其中, $\alpha > \alpha_0$, 相函数 $f(z)$ 在横直线 $z = i\alpha_0$ 的上半 z 平面上解析。相应地, 我们有运动方程,

$$-izf(z) = f(0) + f'(z), \tag{6.5.41}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f_r(t) = \delta(t) f(0) + f_r'(t). \tag{6.5.42}$$

类似地, 我们有负半边的 Laplace 变换及其逆变换,

$$f(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\, f_a(t) \mathrm{e}^{izt}, \tag{6.5.43}$$

$$\frac{1}{2}\left[f_a(t-) + f_a(t+)\right] = \int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi} f(z) \mathrm{e}^{-izt}. \tag{6.5.44}$$

这里, $\alpha<\alpha_0$, 相函数 $f(z)$ 在横直线 $z=i\alpha_0$ 的下半 z 平面上解析。其运动方程为

$$-izf(z)=-f(0)+f'(z), \tag{6.5.45}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}f_a(t)=-\delta(t)f(0)+f'_a(t). \tag{6.5.46}$$

现在, 将式 (6.5.39) 和 (6.5.40) 应用到推迟格林函数, 我们有

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r\,\mathrm{e}^{iz(t-t')}, \tag{6.5.47}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r=\int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}\mathrm{e}^{-iz(t-t')},\quad (t\neq t'), \tag{6.5.48}$$

其中, $\alpha>\alpha_0$。α_0 是推迟格林函数的收敛横标, 其大小将在下节确定。$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}$ 在横直线 $z=i\alpha_0$ 的上半 z 平面上解析。

推迟格林函数在时域中的运动方程可由方程 (6.5.42) 导出, 它们与方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 全同。这是因为推迟格林函数是双时之差的函数, 它既可以看作是 $t-t'$ 的函数, 也可以看作是 $t'-t$ 的函数。当看作是 $t-t'$ 的函数时, 我们就得到前进方程 (6.4.3); 当看作是 $t'-t$ 的函数时, 我们就得到后退方程 (6.4.4)。相应地, 推迟格林函数 Laplace 变换形式的运动方程可以从方程 (6.5.41) 导出,

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}=\langle[A,B]\rangle+\langle\langle[A,K]|B\rangle\rangle_z^{(r)}, \tag{6.5.49}$$

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}=\langle[A,B]\rangle-\langle\langle A|[B,K]\rangle\rangle_z^{(r)}. \tag{6.5.50}$$

它们分别是前进方程和后退方程, 与方程 (6.4.3) 和 (6.4.4)一一对应。

同样, 将式 (6.5.43) 和 (6.5.44) 应用到超前格林函数, 我们有

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\langle A(t)|B\rangle\rangle_a\,\mathrm{e}^{iz(t-t')}, \tag{6.5.51}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a=\int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}\,\mathrm{e}^{-iz(t-t')},\quad (t\neq t'), \tag{6.5.52}$$

其中, $\alpha<\alpha_0$。α_0 是超前格林函数的收敛横标, 其大小亦将在下节确定。$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}$ 在横直线 $z=i\alpha_0$ 的下半 z 平面上解析。

超前格林函数的运动方程可以从方程 (6.5.45) 导出,

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}=\langle[A,B]\rangle+\langle\langle[A,K]|B\rangle\rangle_z^{(a)}, \tag{6.5.53}$$

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}=\langle[A,B]\rangle-\langle\langle A|[B,K]\rangle\rangle_z^{(a)}. \tag{6.5.54}$$

它们分别是 Laplace 变换形式的前进方程和后退方程。时域中运动方程则由方程 (6.5.46) 给出, 它们亦与方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 全同。

在上面有关推迟与超前格林函数的推导中, 我们已假定系综平均,

$$\langle[A(t),B(t')]\rangle=\langle A(t)B(t')\rangle-\lambda\langle B(t')A(t)\rangle,$$

关于 $t-t'$ 是连续可微的。这个要求在物理上并不苛刻, 而是与 Heisenberg 运动方程 (6.4.2) 相一致的。从 Heisenberg 运动方程的观点看, $A(t)$ 应该至少是关于时间 t 连续可微的，也就是说，关联函数

$$\langle A(t)B(t')\rangle \text{ and } \langle B(t')A(t)\rangle,$$

都应该至少是关于时间 t 的连续可微函数。又，兹二者仅是时间差 $t-t'$ 的函数，因而它们当然也就关于 $t-t'$ 连续可微了。按此假定, 推迟与超前格林函数,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r = \theta(t-t')\frac{1}{i\hbar}\langle[A(t),B(t')]\rangle, \tag{6.5.55}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a = -\theta(t'-t)\frac{1}{i\hbar}\langle[A(t),B(t')]\rangle, \tag{6.5.56}$$

应该是处处连续可微的, 除 $t\neq t'$ 外。逆变换 (6.5.48) 和 (6.5.52) 只适用于 $t\neq t'$, 当 $t=t'$ 时, 相应的逆变换应为

$$\int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)} = \frac{1}{2i\hbar}\langle[A,B]\rangle, \tag{6.5.57}$$

$$\int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)} = -\frac{1}{2i\hbar}\langle[A,B]\rangle. \tag{6.5.58}$$

在第一式中 $\alpha>\alpha_0$，α_0 是推迟格林函数的收敛横标；在第二式中 $\alpha<\alpha_0$，α_0 是超前格林函数的收敛横标。它们分别是 (6.5.40) 和 (6.5.44) 在 $t=0$ 时的结果。

从式 (6.5.49)、(6.5.50)、(6.5.53)、以及 (6.5.54) 可以看出, 推迟与超前格林函数的运动方程是形式相同的,

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \langle[A,B]\rangle + \langle\langle[A,K]|B\rangle\rangle_z, \tag{6.5.59}$$

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \langle[A,B]\rangle - \langle\langle A|[B,K]\rangle\rangle_z. \tag{6.5.60}$$

只不过推迟格林函数在上半 z 平面上解析 ($\mathrm{Im}(z)>\alpha_0$，α_0 是推迟格林函数的收敛横标), 超前格林函数在下半 z 平面上解析 ($\mathrm{Im}(z)<\alpha_0$，α_0 是超前格林函数的收敛横标) 而已。式 (6.5.59) 为前进方程, 式 (6.5.60) 为后退方程, 它们分别是运动方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 的全域 Laplace 变换, 并且和运动方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 等价。

通常, 我们换个角度来看待式 (6.5.59) 和 (6.5.60) (或 (6.4.3) 和 (6.4.4))。我们说, 推迟与超前格林函数拥有相同的运动方程, 但是, 它们满足的边界条件是不同的：前者在上半复平面上解析；后者在下半复平面上解析。注意, 这里所谓的边界条件并非是通常数学物理方程中所指的三类边界条件, 而是一种解析条件, 意思是推迟与超前格林函数具有不同的解析区域。我们正是根据解析区域的不同来定运动方程的解的。

然而, 按照传统 Laplace 变换的观点, 解析性已经完全包含在像函数本身之中。因此, 我们又可以说, 在应用 Laplace 变换求解推迟与超前格林函数时, 边界条件是自然包含在内的。又, 从前面的例子, 我们看到 Laplace 变换的除法非常简单。总而言之, Laplace 变换的除法简单, 并且自然地包含了边界条件。这是它的两个优点, 同 Fourier 变换相比。

前面, 我们已经指出, 从纯粹数学的角度看, 时域中的运动方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 是冗余的、不需要的。对于格林函数的求解而言, Laplace 变换形式的运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 就足够了。事实上方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 也可以不必从时域中的运动方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 导出, 而是可以象通常那样将它们看作是 Laplace 换式之间的递推关系。总的来说, 时域中的运动方程 (6.4.3) 和 (6.4.4) 居于

次要地位, 起主导作用是 Laplace 变换形式的运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60)。在实际应用中更是如此, 这是我们应当注意的。

最后, 为了彻底了解推迟与超前格林函数的解析结构, 我们必须确定它们的收敛横标, 这将在下节进行。

§6.6 格林函数的谱表示

谱表示 (spectral representation) 又称 Lehmann 表示 (Lehmann representation), 它是分析各类格林函数解析结构的重要工具。在本节, 我们将应用谱表示方法进一步分析推迟与超前格林函数的在复平面上的解析结构。谱表示的基本手段就是, 先对所考虑的物理量进行正交投影分解, 利用的是哈密顿量或 K 算子的正交归一完备本征矢量集, 然后分析该分解式的结构, 从而得到所考虑的物理量的解析性质。

按此, 我们设 E_μ 和 $|\mu\rangle$ 分别是 K 算子的本征值和本征矢量, 即

$$K|\mu\rangle = E_\mu|\mu\rangle, \tag{6.6.1}$$

这里 μ 是本征值和本征矢量的标志。

于是, 我们可以将双时关联函数 $\langle A(t)B(t')\rangle$ 投影分解如下,

$$\langle A(t)B(t')\rangle = Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_\mu-E_\nu)(t-t')}, \tag{6.6.2}$$

其中,

$$Q = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta K}\right). \tag{6.6.3}$$

同样地, 我们有

$$\langle B(t')A(t)\rangle = Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_\mu-E_\nu)(t-t')}. \tag{6.6.4}$$

利用此二式, 推迟格林函数可分解为如下形式,

$$\begin{aligned}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r = &-i\hbar^{-1}Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle \\ &\times\left[\mathrm{e}^{\beta(E_\mu-E_\nu)}-\lambda\right]\theta(t-t')\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_\mu-E_\nu)(t-t')}.\end{aligned} \tag{6.6.5}$$

通过谱分解, 我们验证了以前的结论：双时关联函数和双时推迟格林函数都仅仅是时间差 $t-t'$ 的函数。两边作 Laplace 变换, 得

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)} = \hbar^{-1}Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(E_\mu-E_\nu)}-\lambda\right]\frac{1}{z-(E_\mu-E_\nu)/\hbar}. \tag{6.6.6}$$

该式表明, 推迟格林函数的收敛横标等于零：$\alpha_0 = 0$ 。也就是说, 推迟格林函数在实轴以上 (不包括实轴)的复 z 平面上都是解析的。

类似可得

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)} = \hbar^{-1}Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(E_\mu-E_\nu)}-\lambda\right]\frac{1}{z-(E_\mu-E_\nu)/\hbar}. \tag{6.6.7}$$

因此, 超前格林函数的收敛横标也等于零：$\alpha_0 = 0$。即, 超前格林函数在实轴以下(不包括实轴)的复 z 平面上都是解析的。

至此, 我们已证明推迟和超前格林函数的收敛横标均为零。推迟格林函数在上半复平面解析；超前格林函数在下半复平面解析。

以上, 我们是将推迟与超前格林函数视作两个独立的函数, 并分别处理的。其实, 从式 (6.6.6) 和 (6.6.7) 可以看出, 我们也可以将推迟与超前格林函数视作一个解析函数的两个解析分支,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \begin{cases}\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}, & \mathrm{Im}(z) > 0\\ \langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}, & \mathrm{Im}(z) < 0,\end{cases} \tag{6.6.8}$$

其中,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \hbar^{-1}Q^{-1}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(E_\mu-E_\nu)}-\lambda\right]\frac{1}{z-(E_\mu-E_\nu)/\hbar}. \tag{6.6.9}$$

复变函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 除在实轴上出现奇点外, 它在整个复平面上解析。如果沿着实轴切开, $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 就可以看作是一个解析函数。它包含两个解析分支, 一个定义在上半复平面, 即推迟格林函数, 另一个定义在下半复平面, 即超前格林函数。习惯上, 仍称 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 为格林函数。

利用 Dirac delta 函数, 我们还可以进一步将上式表示为以下形式,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi\hbar}\,\frac{\mathcal{A}(\omega)}{z-\omega}, \tag{6.6.10}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda\right)\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right). \tag{6.6.11}$$

习惯上, 称式 (6.6.10) 为格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的谱表示, 并称 $\mathcal{A}(\omega)$ 为谱强度 (spectral intensity)。

至此, 我们已完全解决了推迟与超前格林函数的解析结构问题, 它们对格林函数运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 的求解是至关重要的。但是, 仅仅知道了格林函数的解析结构对运动方程的求解仍是不够的。我们还必须解决运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 右边第一项的计算问题, 也即统计平均的计算问题。这是在格林函数理论中出现的新问题, 从数学上看, 它当然来源于系统的初值。然而, 它又不同于普通线性系统的初值。对于普通的线性系统而言, 问题是由一组常系数线性常微分方程构成的, 因而, 初值是可以在一定的范围内任意指定的。这里的初值不是可以随意指定的, 而是系综平均, 必须进行统计计算才能得到。这也是格林函数比普通线性系统复杂的地方之一。我们将这个统计平均问题留待后面 §6.9 去讨论解决。在此之前, 我们将利用格林函数的解析性质先来解决线性响应理论中的绝热极限问题。

§6.7 绝热极限

本节, 我们将格林函数的解析结构理论应用到 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式, 并讨论绝热极限问题。

首先, 将式 (6.2.3) 中的微扰哈密顿量代入 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式 (6.2.17), 得

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\lim_{\eta\to0+}\sum_j\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle A(t)|B_j(t')\rangle\rangle F_j(t')\mathrm{e}^{\eta t'}.\tag{6.7.1}$$

对推迟格林函数 $\langle\langle A(t)|B_j(t')\rangle\rangle$ 作 Laplace 变换,

$$\langle\langle A(t)|B_j(t')\rangle\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_z\mathrm{e}^{-iz(t-t')},\tag{6.7.2}$$

并代入式 (6.7.1), 我们得到

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\lim_{\eta\to0+}\sum_j\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_z\mathrm{e}^{-iz(t-t')}F_j(t')\mathrm{e}^{\eta t'}.\tag{6.7.3}$$

在前面, 我们曾指出, 如果平衡系综是巨正则系综的话, 那么线性响应中的推迟格林函数与标准定义可能相差一个位相因子 $\mathrm{e}^{i\phi(t-t')}$。把这一位相因子劈裂为关于时间 t 和 t' 的两部分, $\mathrm{e}^{i\phi(t-t')}=\mathrm{e}^{i\phi t}\times\mathrm{e}^{i\phi t'}$, 并将关于时间 t 的部分提到积分号外, 将关于时间 t' 的部分纳入 $F_j(t')$, 则易知这一位相因子在形式上不会影响这里的讨论 (只是最后的结果相差一个关于时间 t 的位相因子而已)。因此, 我们总可以认为 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式中推迟格林函数是标准的。以后均作如是观, 除非特别申明。

现在, 让我们令 $z=\omega+i\gamma$, 其中 $\gamma>0$ 为 z 的虚部 (因为 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_z$ 在上半复平面解析), 上式可写为

$$\begin{aligned}\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\lim_{\eta\to0+}\sum_j\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_{\omega+i\gamma}\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\gamma t}\\ \times\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,F_j(t')\,\mathrm{e}^{i\omega t'+(\eta-\gamma)t'}.\end{aligned}\tag{6.7.4}$$

该式对任意的 γ 均成立, 只要 $\gamma>0$ 即可。现在, 特别地取 $\gamma=\eta$, 我们有

$$\begin{aligned}\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\lim_{\eta\to0+}\sum_j\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_{\omega+i\eta}\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\eta t}\\ \times\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,F_j(t')\,\mathrm{e}^{i\omega t'}.\end{aligned}\tag{6.7.5}$$

前面业已指出, 绝热极限总是在计算的最后一步才进行。因此, 上式的计算程序应当这样来解释：先取 $\gamma=\eta>0$, 并对 ω 积分, 这其实就是逆 Laplace 变换, 它是存在的; 然后再取绝热极限, $\eta\to0+$。

注意到

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\,F_j(t)\mathrm{e}^{i\omega t}=F_j(\omega)\tag{6.7.6}$$

恰好是外场 $F_j(t)$ 的 Fourier 分量。式 (6.7.5) 还可进一步简化为

$$\langle A\rangle=\langle A\rangle_0-\sum_j\lim_{\eta\to0+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_{\omega+i\eta}\,F_j(\omega)\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\eta t}.\tag{6.7.7}$$

一般而言, 此式中的绝热极限, $\eta \to 0+$, 不能与关于 ω 的积分交换次序。但是, 如果我们将 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_{\omega+i\eta}$ 视作广义函数, 则交换两者的次序是许可的。从而, 我们有

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 - \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, \langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega\, F_j(\omega)\, \mathrm{e}^{-i\omega t}. \tag{6.7.8}$$

其中,

$$\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega = \lim_{\eta\to 0+} \langle\langle A|B_j\rangle\rangle_{\omega+i\eta}. \tag{6.7.9}$$

这里的 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega$ 常常被称作 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_z$ 的边极限 (side limit)。注意, 它是广义函数 (分布) 的极限, 因此, 它本身也就是一个广义函数 (分布)。从数学上看, 边极限代表了广义函数的某种收敛性。这种收敛性, 准确些说, 就是所谓的弱 $*$ 收敛 (weak $*$ convergence)。弱 $*$ 收敛相对于通常的函数极限是比较弱的, 这也就是它可以与积分交换次序的原因。顺便指出, 当将边极限视作普通的函数极限时, 如果它仍然可以与积分交换次序的话 (例如, 满足经典分析中极限与积分的交换条件), 那么此时的普通函数极限就是弱 $*$ 极限。因此, 在这种意义上讲, 弱 $*$ 收敛是普通函数收敛的一种推广。

式 (6.7.8) 是 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论的广义函数形式。它的物理意义是明显的：系统的观察量将随外场的各频率分量分别作独立的线性振荡, 相应的振幅同外场的振幅成正比, 而比例系数则正是推迟格林函数的边极限。

本节的结果表明, 格林函数的 Laplace 变换非常便于处理绝热极限, 它把绝热极限转化为格林函数的边极限。格林函数的边极限有明显的物理意义, 因此, 值得我们深入探讨一下, 这将是下节的任务。

§6.8 Fourier 变换

考虑 Laplace 反演,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\, \langle\langle A|B\rangle\rangle_z\, \mathrm{e}^{-iz(t-t')}, \tag{6.8.1}$$

其中, $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 是推迟或超前格林函数, 对于推迟格林函数, $\alpha > 0$, 对于超前格林函数, $\alpha < 0$。

令 $z = \omega + i\alpha$, 其中 ω 为 z 的实部, 则上式化为

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}\, \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')+\alpha(t-t')}. \tag{6.8.2}$$

两边对 α 取极限, $\alpha \to 0\pm$, 其中正号用于推迟格林函数, 负号用于超前格林函数, 我们有

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \lim_{\alpha\to 0\pm} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}\, \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')+\alpha(t-t')}. \tag{6.8.3}$$

同上节, 我们将 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}$ 视作广义函数, 则极限与积分可交换, 上式化为

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega\, \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}. \tag{6.8.4}$$

其中, $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 是边极限,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \lim_{\alpha\to 0\pm} \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}. \tag{6.8.5}$$

式 (6.8.4) 正是广义函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 的 Fourier 变换。如果我们也将 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 视作广义函数, 则有逆变换,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}(t-t')\, \langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle\, \mathrm{e}^{i\omega(t-t')}. \tag{6.8.6}$$

式 (6.8.4) 和式 (6.8.6) 一起构成了推迟格林函数或超前格林函数 Fourier 变换的正变换与逆变换。不过, 此处格林函数本身及其 Fourier 换式均应视作广义函数。关于广义函数 Fourier 变换的严格理论, 请参考[???]。为了方便起见, 我们将称这种 Fourier 变换称为广义 Fourier 变换, 它是经典 Fourier 变换的推广。特别地, 如果式 (6.8.3) 中的极限与积分可以按照经典的意义交换次序的话, 那么广义 Fourier 变换就退为经典 Fourier 变换, 此时极限函数仍是经典函数 (又称正则广义函数, 它们都是局部可积的)。而如果式 (6.8.3) 中的极限与积分在经典的意义下不能交换次序的话, 那么广义 Fourier 变换就不再是经典 Fourier 变换而是经典 Fourier 变换的真正推广, 相应的极限函数也不再是经典函数, 而是奇义广义函数——经典函数的非平庸推广 (正则广义函数之外的广义函数, 数学上统称之为奇异广义函数, 例如, Dirac delta function)。

有时, 为了明确起见, 我们将不用记号 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$, 而把推迟与超前格林函数的广义 Fourier 分量分别记作 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0}$ 与 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}$, 即

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} = \lim_{\alpha\to 0+} \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}, \tag{6.8.7}$$

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0} = \lim_{\alpha\to 0+} \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i\alpha}, \tag{6.8.8}$$

记号 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega\pm i0}$ 向我们明示了到底是从上半平面取边极限还是从下半平面取边极限。从上半平面取边极限者, 推迟格林函数也；从下半平面取边极限者, 超前格林函数也。

以后, 广义 Fourier 变换将简称为 Fourier 变换, 只有在需要特别指明或强调的时候, 才加广义二字以修饰。

以上分析的主要结论是, 推迟与超前格林函数的 Fourier 变换均可由 Laplace 变换导出：推迟格林函数的 Fourier 换式是它的 Laplace 换式的上边极限；而超前格林函数的 Fourier 换式则是它的 Laplace 换式的下边极限。

现在, 我们就按照这种观点来考察一下格林函数的运动方程。如果对 Laplace 变换形式的运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 取边极限, 我们就立即分别得到 Fourier 变换形式的运动方程 (6.4.10) 和 (6.4.11)。因此, 如果我们求出了运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 的解的话, 那么, 它的边极限就是运动方程 (6.4.10) 和 (6.4.11) 的解。前节业已指出, 对于 Laplace 变换形式的运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 而言, 它的除法特别简单, 并且还自然地包含了初值条件和边界条件。这三个优点使得我们对运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60) 的求解要比对运动方程 (6.4.10) 和 (6.4.11) 的求解容易得多：解中不再含有未定常数, 因而, 无需进一步做逆变换并用初值条件定此常数。总而言之, 为了得到格林函数的 Fourier 变换解, 我们可以不必直接求解 Fourier 变换形式的运动方程 (6.4.10) 和 (6.4.11), 而是先求解 Laplace 变换形式的运动方程 (6.5.59) 和 (6.5.60), 然后再取相应的边极限即可。

站在这个新的立场上, 我们再回头考察一下 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论。式 (6.8.5) 指出, 上一节中引进的边极限 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega$ (式 (6.7.9)) 正是推迟格林函数 $\langle\langle A(t)|B_j(t')\rangle\rangle$ 的 Fourier 换式。于是,

Kubo-Bogoliubov 线性响应公式 (6.7.8) 的物理意义又可以解释如下：

在外场的微扰作用下, 系统的观察量将随外场的各频率分量分别作独立的线性振荡, 相应的振幅同外场的振幅成线性正比, 其线性比例系数则恰好是推迟格林函数的同频 Fourier 分量。

还可以进一步用 Fourier 分析的语言将这种物理上的正比线性给以直截了当的刻画。为此, 对 Kubo-Bogoliubov 公式 (6.7.8) 的两边作 Fourier 变换, 我们得到

$$A(\omega) = -\sum_i \langle\langle A|B_i\rangle\rangle_\omega F_i(\omega), \tag{6.8.9}$$

其中,

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \, \left(\langle A\rangle - \langle A\rangle_0\right) \mathrm{e}^{i\omega t}. \tag{6.8.10}$$

式 (6.8.9) 是 Kubo-Bogoliubov 公式在频域空间的形式, 与时域空间的形式即式 (6.7.8) 完全等价。式 (6.8.9) 是一个简单的线性代数方程, 它以直截了当的方式并一丝不苟恰到好处地刻画了 Kubo-Bogoliubov 理论中所包含的物理线性。

广义 Fourier 分析在物理上的重要性是不言而喻的。这只要注意到 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式 (6.8.9) 就足够了, 该结果是何等的简洁、清晰与优美! 固然, 对格林函数而言, Laplace 变换有经典形式并且在目前也是够用的, 但是, 假如我们坚持 Laplace 变换而放弃 Fourier 变换的话, 我们就至多只能停留在公式 (6.7.7)。与式 (6.8.9) 相比, 该式竟是何等的支离繁杂。易简工夫终究大, 支离事业竟浮沉——古尊宿语, 非无谓也。周虽旧邦, 其命惟新；大学之道, 至于至善。以后, 我们还会陆续介绍广义 Fourier 分析的更多应用。

当然, 读者可能会有这样的疑虑：引进广义函数以及广义函数的 Fourier 分析固然可以使理论达到形式上的简洁与优美, 但是广义函数的 Fourier 变换给人的感觉似乎是很不容易求取的, 因而这样的工具实际上几乎是很难使用的。这样的疑虑是不无道理的。确实, 求取一般广义函数的 Fourier 变换是很不容易的。但是, 仅就格林函数而言, 情况有所不同。前面的分析表明, 格林函数的 Fourier 变换均可以归结为 Laplace 变换的边极限。表面上看, 边极限的求取似乎也是同样困难的, 但实际上它却是相对简单的。这是因为, 对于格林函数而言, 我们所能碰到的边极限要么其本身就退化为普通熟习的经典极限, 要么它就可以化归为以下的两个著名边极限之一,

$$\lim_{\alpha\to 0+} \frac{1}{\omega + i\alpha} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega), \tag{6.8.11}$$

$$\lim_{\alpha\to 0+} \frac{1}{\omega - i\alpha} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} + i\pi\delta(\omega). \tag{6.8.12}$$

至其理由, 我们详述如下。

让我们来考虑推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$。业已知道, 它在不包含实轴在内的上半复 z 平面上是解析的。然而, 它在实轴以及下半复 z 平面上则可能含有奇点, 从而未必是解析的。从数学上看, 奇点的类型当然很多, 也很复杂。但是, 从物理上看, 一般来说, 推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 至多是亚纯的 (meromorphic), 而且, 当它是亚纯的时候, 它的奇点还应是单奇点 (simple poles)。之所以如此，是因为关联函数 $\langle A(t)B(t')\rangle$ 和 $\langle B(t')A(t)\rangle$ 要么是概周期的 (almost periodic), 要么是阻尼衰减的 (damping and attenuated), 要么是此二者之混合：部分模式是周期的, 但不一定相互公度 (commensurate)；部

分模式是衰减的, 属于阻尼振荡 (damping oscillation)。如果是第一种情况, 那么推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 在实轴上含有单极点, 在其他地方解析。如果是第二种情况, 那么 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 在不包含实轴在内的下半复 z 平面上含有单极点, 在其他地方解析。如果是第三种情况, 那么 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 既在实轴上含有单极点, 又在不包含实轴的下半复 z 平面上含有单极点。总而言之, 不管是那一种情况, 推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的奇点均是单奇点, 不会出现其它类型。这就肯定了我们前面的断言。类似地, 在有物理意义的情形, 超前格林函数也应是亚纯的, 其奇点也都是单奇点, 并且这些单奇点分布在实轴和上半复平面上。

有了上面的分析与准备, 现在我们可以着手讨论边极限了。以推迟格林函数为例。按照式 (6.8.3), 我们有

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle = \lim_{\alpha\to 0+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')+\alpha(t-t')}. \tag{6.8.13}$$

首先, 当 $t < t'$ 时, 利用上半复平面上的围道积分不难知道, 上式关于 ω 的积分恒等于零。这表明, 当 $t < t'$ 时, 积分关于参量 α 是一致收敛的。因此, 上式积分的收敛性问题不在乎 $t < t'$, 而在于 $t > t'$。当 $t > t'$ 时, 由于 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的奇点都是单奇点, 而且这些奇点都分布在包含实轴在内的下半复 z 平面上, 因此, 上式的积分可以化为围绕一个个单奇点的围道积分。于是乎, 我们只须逐一对每一个单奇点分析积分关于 α 的收敛性就可以了。由是，我们有且仅有两种情形：1、奇点位于不包含实轴在内的下半复 z 平面上。此时，奇点的虚部小于零。2、奇点恰好位于实轴上。此时，它的虚部恒等于零。由留数定理可知，在第一种情形下，奇点的虚部会贡献一个收敛因子，因而上式积分关于参量 α 是一致收敛的。于是，人们可以按经典意义交换极限与积分的次序。显然，此时的边极限就是普通的经典极限, 极限函数就是普通的经典函数, 又谓之正则广义函数 (数学上, 称局部可积函数为正则广义函数)。其实, 在这种情形下, 广义 Fourier 变换就是经典 Fourier 变换, 边极限函数就是格林函数的经典 Fourier 换式。一切真实的物理系统均属于这种情形, 因为真实系统中存在的阻尼与耗散必然导致推迟格林函数随着时间的演化而指数式地衰减。相应地, Laplace 换式 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的奇点就一定分布在复 z 平面的下半平面上。在第二种情形下，奇点没有虚部，因此也就不能贡献收敛因子，这样，上式积分的收敛性也就只能完全依靠参量 α 了。同第一种情形相比，积分的收敛性自然也就变差了。从物理上看, 此时系统中将不存在任何的阻尼或耗散, 这种情形或出现在理想模型之中, 或出现在实际模型的理想近似之中 (例如, 平均场近似)。此时, 如果我们仍将边极限视作为普通的经典极限的话, 它就不能与积分交换次序了。因而, 此时的边极限函数将不再是普通的经典函数或正则广义函数, 而是所谓的奇异广义函数了, 必须引用公式 (6.8.11) 来进行处理。类似的分析显然对超前格林函数也是成立的，只是在第一种情形下奇点将分布在不包含实轴在内的上半复 z 平面上，而在第一种情形下则必须引用公式 (6.8.12) 进行处理罢了。

总而言之, 关于双时格林函数的 Fourier 变换, 我们有以下四点。

1. 推迟与超前格林函数的 Fourier 变换可分别由 Laplace 变换的上、下边极限导出。

2. 推迟与超前格林函数的 Laplace 变换是完全经典的。通过解运动方程, 它们在数学上是很容易求得的。

3. 若格林函数 Laplace 换式的某一奇点不是出现在实轴上, 而是分布在上半复平面上或下半复平面上, 则相应的边极限就是普通的经典极限, 相应的极限函数就是经典函数, 亦即正则广义函数。此时，格林函数的广义 Fourier 变换退化为经典 Fourier 变换。

4. 相反，若 Laplace 换式的奇点既不分布在上半复平面上，也不分布在下半复平面上, 而是恰好分布在复平面的实轴上, 则相应的边极限可以化归为以下的两个边极限之一,

$$\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega+i\alpha}=\mathcal{P}\frac{1}{\omega}-i\pi\delta(\omega), \tag{6.8.14}$$

$$\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega-i\alpha}=\mathcal{P}\frac{1}{\omega}+i\pi\delta(\omega). \tag{6.8.15}$$

与此相应，边极限函数自然是奇异广义函数了。此时, 格林函数的广义 Fourier 变换完全超出了经典 Fourier 变换，它不能退化为后者。

从这四点可以看出, 通过对 Laplace 换式取边极限的方式来获得 Fourier 换式是求解推迟与超前格林函数的一种简便易行的方法。此外, 第三和第四点还表明, 在格林函数理论中, 我们实际所能碰到的奇异广义函数也就两个而已：一个是 $\mathcal{P}\omega^{-1}$, 另一个是 $\delta(\omega)$ 。同时, 这也意味着, 作为广义函数, 格林函数的 Fourier 分析是不难的, 我们只须重点地掌握好边极限 (6.8.14) 和 (6.8.15) 就行了。

在继续下去之前, 我们来看两个简单的例子，以便从物理上能够理解上述的 3 、4 两点。

例6.8.1. 如图, 考虑 LCR 串联电路。双向开关 K 先与电池端联接, 电池电压设为 V 。假如在某时刻 t , 设为 $t=0$, 将开关 K 进行倒向切换, 使得 LCR 电路联通。设 $R<2\sqrt{L/C}$, 求电容 C 上的电量信号 $q(t)$ 及其频谱 $q(\omega)$ 。

解. 易知, 电量信号 $q(t)$ 满足线性齐次常微分方程,

$$L\frac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}^2t}+R\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C}q=0. \tag{6.8.16}$$

其初值条件为

$$q(0)=CV, \tag{6.8.17}$$

$$\dot{q}(0)=0. \tag{6.8.18}$$

显然, 微分方程 (6.8.16) 左边的第二项是阻尼项, 它来源于系统的电阻。

对微分方程 (6.8.16) 实施 Laplace 变换, 得

$$L\ddot{q}_r(z)+R\dot{q}_r(z)+\frac{1}{C}q_r(z)=0. \tag{6.8.19}$$

由方程 (6.5.8), 得

$$-izq_r(z)=q(0)+\dot{q}_r(z)=CV+\dot{q}_r(z), \tag{6.8.20}$$

$$-iz\dot{q}_r(z)=\dot{q}(0)+\ddot{q}_r(z)=\ddot{q}_r(z). \tag{6.8.21}$$

将以上二式代入式 (6.8.19), 得

$$q_r(z) = CV\frac{iz-\frac{R}{L}}{z^2+i\frac{R}{L}z-\frac{1}{LC}}. \tag{6.8.22}$$

如果令

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC}-\left(\frac{R}{2L}\right)^2}, \tag{6.8.23}$$

$$\gamma = \frac{R}{2L}, \tag{6.8.24}$$

那么, $q_r(z)$ 可表为如下形式,

$$\begin{aligned} q_r(z) = \frac{CV}{2}\bigg[&\left(i-\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\frac{1}{z-\omega_0+i\gamma} \\ &+\left(i+\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\frac{1}{z+\omega_0+i\gamma}\bigg]. \end{aligned} \tag{6.8.25}$$

上式表明, Laplace 谱 $q_r(z)$ 的奇点皆是单极点, 悉在下半复 z 平面。

作 Laplace 反演, 得电量信号 $q(t)$,

$$\begin{aligned} q_r(t) &= \int_{-\infty+i\alpha}^{+\infty+i\alpha}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,q_r(z)\mathrm{e}^{-izt} \\ &= \frac{CV}{2}\theta(t)\left[\left(1+i\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\mathrm{e}^{-i\omega_0 t-\gamma t}+\left(1-i\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\mathrm{e}^{i\omega_0 t-\gamma t}\right], \end{aligned} \tag{6.8.26}$$

其中, $\alpha>0$ 。从上式可以看出, 信号 $q(t)=q_r(t)(t>0)$ 随着时间 t 的增加而衰减。物理上, 这是因为系统含有电阻, 因而具有阻尼与耗散。

对式 (6.8.25) 取上边极限, 得

$$\begin{aligned} q_r(\omega) &= q_r(z)|_{z=\omega+i0} \\ &= \frac{CV}{2}\bigg[\left(i-\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\frac{1}{\omega-\omega_0+i\gamma} \\ &\qquad +\left(i+\frac{R}{2L}\frac{1}{\omega_0}\right)\frac{1}{\omega+\omega_0+i\gamma}\bigg]. \end{aligned} \tag{6.8.27}$$

易知, 此时边极限退化为经典极限, 极限函数是正则的经典连续函数。上式即是电量信号的频谱 $q(\omega)$, $q(\omega)=q_r(\omega)$, 它是连续谱,

$$q_r(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\,q_r(t)\mathrm{e}^{i\omega t}, \tag{6.8.28}$$

$$q_r(t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,q_r(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}. \tag{6.8.29}$$

请读者自行验证以上两式的正确性。 ■

从此例可以清楚地看出, 当系统具有阻尼与耗散时, 广义 Fourier 分析退化为经典 Fourier 分析。这正是上面第 3 点的内容。

例6.8.2. 考虑 LC 串联电路, 如图。它是从上例中去掉电阻 R 的结果, 其它不变。求电容 C 上的电量信号 $q(t)$ 及其频谱 $q(\omega)$。

解. 此时, 电量信号 $q(t)$ 满足的微分方程为

$$L\frac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}^2t}+\frac{1}{C}q=0. \tag{6.8.30}$$

同式 (6.8.16) 相比, 上方程已不再含有阻尼项。

仿上可得信号 $q(t)$ 的 Laplace 谱,

$$q_r(z)=CV\frac{iz}{z^2-\frac{1}{LC}}=i\frac{CV}{2}\left(\frac{1}{z-\omega_0}+\frac{1}{z+\omega_0}\right),$$

其中,

$$\omega_0=\frac{1}{\sqrt{LC}}. \tag{6.8.31}$$

同上例相比, Laplace 谱的奇点虽然仍为单极点, 但是现在它们都分布在复 z 平面的实轴上。

作 Laplace 反演, 得

$$q_r(t)=\int_{-\infty+i\alpha}^{+\infty+i\alpha}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,q_r(z)\mathrm{e}^{-izt}=\frac{CV}{2}\theta(t)\left(\mathrm{e}^{-i\omega_0 t}+\mathrm{e}^{i\omega_0 t}\right). \tag{6.8.32}$$

其中, $\alpha>0$。可以看出, 信号 $q(t)$ 不再随着时间 t 的增加而衰减, 而是时间 t 的周期函数。物理上, 这自然是因为系统系统不含电阻, 因而没有阻尼与耗散。

对式 (6.8.31) 取上边极限, 得

$$\begin{aligned}q_r(\omega)=q_r(z)|_{z=\omega+i0}&=i\frac{CV}{2}\left(\frac{1}{\omega-\omega_0+i0}+\frac{1}{\omega+\omega_0+i0}\right)\\&=i\frac{CV}{2}\left[\mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega_0}+\mathcal{P}\frac{1}{\omega+\omega_0}-i\pi\Big(\delta(\omega-\omega_0)+\delta(\omega+\omega_0)\Big)\right].\end{aligned} \tag{6.8.33}$$

此时极限函数是非正则的广义函数, 因此, 电量信号的频谱 $q(\omega)$ 不再是经典谱而是广义谱。 ■

此例表明, 在不存在耗散的情况下, Laplace 谱的极点将位于实轴上。此时, 广义 Fourier 分析不再能退化为经典 Fourier 分析。相应地, Fourier 频谱是非正则的广义函数, 属广义谱。这正是上面第 4 点的内容。

现在，我们回到边极限，鉴于它在物理上的重要性, 我们下面来证明公式 (6.8.14) 与 (6.8.15)。首先,

$$\begin{aligned}\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega+i\alpha}&=\lim_{\alpha\to 0+}\left[\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}-i\frac{\alpha}{\omega^2+\alpha^2}\right]\\&=\lim_{\alpha\to 0+}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}-i\pi\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{\omega^2+\alpha^2}.\end{aligned} \tag{6.8.34}$$

如所周知,

$$\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{\omega^2+\alpha^2}=\delta(\omega). \tag{6.8.35}$$

物理上, 它描写的是一个半宽度为 α 且面积恒等于 1 的 Lorentz 分布。当半宽度 α 趋于零时, 它自然就是一个 Dirac δ 分布了。至于式 (6.8.34) 右边的第一项, 我们考察它对一个行为良好函数 (well-behaved function) $f(\omega)$ 的作用,

$$\begin{aligned}\lim_{\alpha\to0+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}f(\omega)\mathrm{d}\omega &= \lim_{\alpha\to0+}\int_{-\infty}^{-\alpha}\frac{1}{\omega}f(\omega)\mathrm{d}\omega\\ &\quad+\lim_{\alpha\to0+}\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}f(\omega)\mathrm{d}\omega\\ &\quad+\lim_{\alpha\to0+}\int_{\alpha}^{+\infty}\frac{1}{\omega}f(\omega)\mathrm{d}\omega\\ &=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\omega}f(\omega)\mathrm{d}\omega.\end{aligned}\tag{6.8.36}$$

其中, $\mathcal{P}$ 指积分的柯西主值 (Cauchy principal value)。因为 $f(\omega)$ 是光滑的, 所以第一个等式右边第二项的被积函数在 $\omega=0$ 附近本质上等效于一个关于 ω 的奇函数。于是, 从 $-\alpha$ 到 α 的积分等于零[3]。按照广义函数的意义, 式 (6.8.34) 右边的第一项可以写为

$$\lim_{\alpha\to0+}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}=\mathcal{P}\frac{1}{\omega}.\tag{6.8.37}$$

这样, 我们就证得了边极限公式 (6.8.14)。类似可得边极限公式 (6.8.15)。

下面, 我们来建立这两个边极限与 Fourier 变换的关系。不难发现, 它们其实分别就是 $\theta(t)$ 和 $\theta(-t)$ 的广义 Fourier 换式, 除各自相差一个位相因子外。

首先, 考虑 $\theta(t)$ 的Laplace变换,

$$\theta(p)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\,\theta(t)\,\mathrm{e}^{-pt}=\frac{1}{p}.\tag{6.8.38}$$

显然, 它的收敛横标 $\alpha_0=0$。也就是说, 它在右半复平面上解析。如果逆时针旋转 $\pi/2$, 即令 $p=-iz$, 则它在上半复平面上解析, 并且

$$\theta(z)=\frac{i}{z}.\tag{6.8.39}$$

[3] 也可直接证明如下：根据拉格朗日中值定理, 我们有

$$f(\omega)=f(0)+f'(\xi)\,\omega,\ \xi\in(0,\omega)\text{ or }\xi\in(\omega,0).$$

于是,

$$\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}f(\omega)\mathrm{d}\omega=f(0)\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}\mathrm{d}\omega+\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega^2}{\omega^2+\alpha^2}f'(\xi)\,\mathrm{d}\omega=\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega^2}{\omega^2+\alpha^2}f'(\xi)\,\mathrm{d}\omega.$$

又,

$$\begin{aligned}0\le\left|\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega^2}{\omega^2+\alpha^2}f'(\xi)\,\mathrm{d}\omega\right|&\le\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega^2}{\omega^2+\alpha^2}\left|f'(\xi)\right|\,\mathrm{d}\omega=\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{1}{1+(\frac{\alpha}{\omega})^2}\left|f'(\xi)\right|\,\mathrm{d}\omega\\&\le\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{1}{2}\left|f'(\xi)\right|\,\mathrm{d}\omega\le\frac{1}{2}\int_{-\alpha}^{\alpha}M\,\mathrm{d}\omega=M\alpha,\end{aligned}$$

其中，$M>0$ 是 $|f'(\omega)|$ 在闭区间上 $[-\gamma,\gamma]$ 的最大值，这里 γ 是一满足 $\gamma>\alpha$ 之确定正数。故

$$\lim_{\alpha\to0+}\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{\omega}{\omega^2+\alpha^2}f(\omega)\mathrm{d}\omega=0.$$

其逆变换为

$$\begin{aligned}\theta(t) &= \int_{i\alpha-\infty}^{i\alpha+\infty} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi}\,\theta(z)\,\mathrm{e}^{-izt} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\theta(\omega+i\alpha)\,\mathrm{e}^{-i(\omega+i\alpha)t} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{i}{\omega+i\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\alpha t}.\end{aligned} \tag{6.8.40}$$

在上面的第二个等式中, 我们已令 $z=\omega+i\alpha$。现在, 两边取极限, $\alpha\to 0+$, 我们有

$$\theta(t) = \lim_{\alpha\to 0+}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{i}{\omega+i\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\alpha t}. \tag{6.8.41}$$

显然, 在经典的意义下, 极限与积分不能交换次序,

$$\theta(t) \neq \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\lim_{\alpha\to 0+}\frac{i}{\omega+i\alpha}\mathrm{e}^{-i\omega t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{i}{\omega}\mathrm{e}^{-i\omega t}, \tag{6.8.42}$$

其中, 极限 $\alpha\to 0+$ 是经典极限, 即将 $1/(\omega+i\alpha)$ 视作经典函数时的极限,

$$\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega+i\alpha} = \frac{1}{\omega}, \quad \omega\neq 0.^{4} \tag{6.8.43}$$

但是, 在广义函数的意义下, 我们有

$$\begin{aligned}\theta(t) &= \lim_{\alpha\to 0+}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{i}{\omega+i\alpha}\,\mathrm{e}^{-i\omega t+\alpha t} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\lim_{\alpha\to 0+}\frac{i}{\omega+i\alpha}\mathrm{e}^{-i\omega t}.\end{aligned} \tag{6.8.44}$$

其中, 极限 $\alpha\to 0+$ 是边极限, 即将 $1/(\omega+i\alpha)$ 视作广义函数时的极限,

$$\lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega+i\alpha} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega). \tag{6.8.45}$$

习惯上, 将此极限简记为 $1/(\omega+i0)$, 也即

$$\frac{1}{\omega+i0} := \lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega+i\alpha} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega). \tag{6.8.46}$$

由此可见, 虽然阶跃函数 $\theta(t)$ 没有经典 Fourier 变换, 但是它有广义 Fourier 变换,

$$\frac{i}{\omega+i0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\,\theta(t)\,\mathrm{e}^{i\omega t}, \tag{6.8.47}$$

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\left(\frac{i}{\omega+i0}\right)\mathrm{e}^{-i\omega t}. \tag{6.8.48}$$

通过完全类似的分析, 我们可以得到 $\theta(-t)$ 的广义 Fourier 变换,

$$-\frac{i}{\omega-i0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\,\theta(-t)\,\mathrm{e}^{i\omega t}, \tag{6.8.49}$$

$$\theta(-t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\left(-\frac{i}{\omega-i0}\right)\mathrm{e}^{-i\omega t}, \tag{6.8.50}$$

[4] 当 $\omega=0$ 时，该极限发散，但它不影响式 (6.8.42) 右边的积分，因为零测集上的积分恒为零。

其中,

$$\frac{1}{\omega - i0} := \lim_{\alpha\to 0+}\frac{1}{\omega - i\alpha} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} + i\pi\delta(\omega). \tag{6.8.51}$$

以上结果表明, 除各自相差一个纯位相因子($\pm i$)外,

$$\frac{1}{\omega \pm i0} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega} \mp i\pi\delta(\omega) \tag{6.8.52}$$

其实就分别是 $\theta(\pm t)$ 的广义 Fourier 换式。

上面, 我们建立了边极限 (6.8.52) 与 Fourier 变换的关系。现在, 我们来考察它在格林函数理论中作用。

从数学结构看, 推迟与超前格林函数在本质上就是 $\theta(\pm t)$ 与双时关联函数之乘积,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r = \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\Big(\langle A(t)B(t')\rangle - \lambda\langle B(t')A(t)\rangle\Big), \tag{6.8.53}$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a = -\frac{1}{i\hbar}\theta(t'-t)\Big(\langle A(t)B(t')\rangle - \lambda\langle B(t')A(t)\rangle\Big). \tag{6.8.54}$$

按照卷积定理, 它们的 Fourier 换式是 $\theta(\pm t)$ 与双时关联函数的 Fourier 换式的卷积,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi}\Big[J_{AB}(\omega') - \lambda J_{BA}(\omega')\Big]\frac{1}{\omega-\omega'\pm i0}, \tag{6.8.55}$$

其中, 正号 $(+)$ 和负号 $(-)$ 分别对应于推迟与超前格林函数, 而 $J_{AB}(\omega)$ 和 $J_{BA}(\omega)$ 则分别是关联函数 $\langle A(t)B(t')\rangle$ 和 $\langle B(t')A(t)\rangle$ 的 Fourier 换式,

$$J_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t')\,\langle A(t)B(t')\rangle\,\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}, \tag{6.8.56}$$

$$J_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}(t-t')\,\langle B(t')A(t)\rangle\,\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}. \tag{6.8.57}$$

式 (6.8.55) 表明, 所有的格林函数都以卷积的形式包含了边极限 (6.8.52), 这说明边极限 (6.8.52) 在格林函数理论中具有基本的重要性。

边极限 (6.8.52) 除本身重要外, 其逆形式也是很重要的,

$$\mathcal{P}\frac{1}{\omega} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega+i0} + \frac{1}{\omega-i0}\right), \tag{6.8.58}$$

$$\delta(\omega) = \frac{i}{2\pi}\left(\frac{1}{\omega+i0} - \frac{1}{\omega-i0}\right). \tag{6.8.59}$$

这两个公式将两个在物理上常用的奇异广义函数 $\mathcal{P}\omega^{-1}$ 和 $\delta(\omega)$ 表示为上下边极限的线性组合。以后, 我们将会看到, 它们为格林函数的解析延拓开辟了道路。

现在, 让我们来看看这些边极限公式的应用。

首先, 对式 (6.6.10) 取上边极限, $\alpha \to 0+$, 我们有

$$\begin{aligned}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi\hbar}\,\frac{\mathcal{A}(\omega')}{\omega-\omega'+i0}\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi\hbar}\left[\mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'} - i\pi\delta(\omega-\omega')\right]\mathcal{A}(\omega')\\ &= -\frac{i}{2\hbar}\mathcal{A}(\omega) + \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi\hbar}\,\frac{\mathcal{A}(\omega')}{\omega-\omega'}.\end{aligned} \tag{6.8.60}$$

再对它取下边极限, $\alpha \to 0-$, 我们又有

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0} = \frac{i}{2\hbar}\mathcal{A}(\omega) + \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi\hbar}\frac{\mathcal{A}(\omega')}{\omega-\omega'}. \tag{6.8.61}$$

将以上两式相减, 得

$$\mathcal{A}(\omega) = i\hbar\big[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} - \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \tag{6.8.62}$$

该式表明, 格林函数的谱强度可以用上下边极限之差表示。这是一个很重要的等式, 在以后的涨落耗散定理中是用得着的。

另外, 如果谱强度 $\mathcal{A}(\omega)$ 是实的, 则我们还有

$$\mathrm{Re}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} = \mathrm{Re}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}, \tag{6.8.63}$$

$$\mathrm{Im}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} = -\mathrm{Im}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}, \tag{6.8.64}$$

$$\mathcal{A}(\omega) = -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} = 2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}. \tag{6.8.65}$$

这种情况虽然特殊, 但是经常遇到。

其次, 考虑推迟格林函数 $G_r(z)$ 。假如 $G_r(z)$ 在上半复平面的无穷大圆弧上的积分等于零, 例如, $G_r(z)$ 满足 Jordan 引理, 那么由 Cauchy 积分公式知,

$$G_r(z) = \int_{i\delta-\infty}^{i\delta+\infty}\frac{\mathrm{d}z'}{2\pi i}\frac{G_r(z')}{z'-z}, \quad (\mathrm{Im}(z) > \delta > 0). \tag{6.8.66}$$

取边极限, $\delta \to 0+$, 上式化为以下形式,

$$G_r(z) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi i}\frac{G_r(\omega')}{\omega'-z}. \tag{6.8.67}$$

令 $z = \omega + i\alpha$, 然后再取边极限, $\alpha \to 0+$, 则上式进一步化为

$$G_r(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi i}\frac{G_r(\omega')}{\omega'-\omega-i0}. \tag{6.8.68}$$

利用式 (6.8.52), 我们有

$$G_r(\omega) = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi i}\frac{G_r(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{6.8.69}$$

分别写出实部与虚部, 可得

$$\mathrm{Re}G_r(\omega) = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\mathrm{Im}G_r(\omega')}{\omega'-\omega}, \tag{6.8.70}$$

$$\mathrm{Im}G_r(\omega) = -\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\mathrm{Re}G_r(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{6.8.71}$$

习惯上, 称以上两等式为推迟格林函数的色散关系 (dispersion relation), 又称为 Kramers-Krönig 关系 (Kramers-Krönig relation)。历史上, 这种形式的数学关系最早是由 Kramers 和 Krönig 在研究经典电磁理论时得出的。

对于超前格林函数 $G_a(\omega)$, 完全类似可得,

$$\mathrm{Re}G_a(\omega) = -\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\,\frac{\mathrm{Im}G_a(\omega')}{\omega'-\omega}, \tag{6.8.72}$$

$$\mathrm{Im}G_a(\omega) = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\,\frac{\mathrm{Re}G_a(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{6.8.73}$$

它们即是超前格林函数的色散关系, 或 Kramers-Krönig 关系。

最后, 考虑粒子自旋 $s = 1/2$ 的理想费米气体,

$$K = \sum_{\mathbf{k},\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\, c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{6.8.74}$$

参见 §6.4 的例 3 和例 4 。我们来重新求取推迟格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega$ 。为此, 我们先求与它相应的 Laplace 换式：$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z$ 。由格林函数的运动方程, 得

$$\begin{aligned}\hbar z\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z &= \langle\{c_{\mathbf{k}\sigma},\, c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\}\rangle + \langle\langle [c_{\mathbf{k}\sigma},\, H]|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z \\ &= 1 + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\,\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z.\end{aligned} \tag{6.8.75}$$

于是, 我们有

$$[\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]\,\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z = 1. \tag{6.8.76}$$

解之, 得

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z = \frac{1}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}, \quad \mathrm{Im}z > 0. \tag{6.8.77}$$

令 $z = \omega + i\alpha$, 并取边极限, $\alpha \to 0+$,

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + i0} \\ &= \mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - i\pi\delta\big(\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\big).\end{aligned} \tag{6.8.78}$$

这里, 我们看到了边极限 (6.8.52) 对理想费米气体的应用。作为练习, 读者可以自行考虑边极限 (6.8.52) 对理想玻色气体、理想声子气体以及光子气体的应用。

作为对比, 在 §6.4 的例 3 中, 我们得通解如下,

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + i0} \\ &= \mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + \alpha\delta\big(\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\big),\end{aligned} \tag{6.8.79}$$

其中, $\alpha \in \mathbb{C}$ 是一复常数, 待定。为了确定常数 α , 必须使用边界条件。为此, 我们先利用式 (6.8.58) 和 (6.8.59) 将上式表示为以下的形式,

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_\omega &= \left(\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + i0} \\ &\quad + \left(\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{2\pi}\right)\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) - i0}.\end{aligned} \tag{6.8.80}$$

等号右边的第一项可解析延拓到上半复平面,

$$\frac{1}{\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)+i0} \Longrightarrow \frac{1}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}, \quad \mathrm{Im}z>0. \tag{6.8.81}$$

右边的第二项可解析延拓到下半复平面,

$$\frac{1}{\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)-i0} \Longrightarrow \frac{1}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}, \quad \mathrm{Im}z<0. \tag{6.8.82}$$

由于推迟格林函数应在上半复平面上 ($\mathrm{Im}z>0$) 解析, 因此, 式 (6.8.80) 右边第二项的系数必须等于零,

$$\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{2\pi}=0. \tag{6.8.83}$$

解之, 得

$$\alpha=-i\pi. \tag{6.8.84}$$

将之返回式 (6.8.79), 得

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{\omega}=\mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}-i\pi\delta\big(\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\big). \tag{6.8.85}$$

该结果与式 (6.8.78) 完全一致。

另外, 如果将 α 返回式 (6.8.80), 并按式 (6.8.81) 作延拓, 我们就得推迟格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{\omega}$ 的解析延拓 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}$,

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}=\frac{1}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}, \quad \mathrm{Im}z>0. \tag{6.8.86}$$

它与式 (6.8.77) 全同。这样, 我们又从 Fourier 变换的解回到了 Laplace 变换的解。

同 §6.4 的例 3 和例 4 相比, 本例向我们演示了运用 Fourier 变换求解格林函数运动方程的另一种方法, 它首先通过广义函数的除法得通解, 然后使用边界条件而不是初值条件定解。显然, 边界条件比初值条件好用, 更为简捷。自然, 不管用两种方法的哪一种, 最后的结果都与 Laplace 变换的一致。本例还非常具体地表明, 在求解格林函数运动方程时, Laplace 变换与 Fourier 变换在本质上是等价的。但是, Laplace 变换显然要比 Fourier 变换方便得多。

至此, 我们可以把 Laplace 变换与 Fourier 变换在求解格林函数运动方程时的等价关系总结如下:

$$\text{Laplace 变换解} \quad \underset{\text{analytic continuation + boundary condition}}{\overset{\text{side limit}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{Fourier 变换解}$$

拉氏傅氏, 其揆一也。读者可以依据自己的兴趣、爱好与方便加以选择使用。注意, 在作解析延拓时, 经常要引用式 (6.8.58) 和 (6.8.59)。

我们再次强调指出, 这里所谓的边界条件并不是指数学物理方程中所称的第一、第二、或第三类边界条件, 而是一种解析条件。当人们欲将格林函数的 Fourier 换式解析延拓到复平面上时, 它就对这种解析延拓加以限制。如果是推迟格林函数, 它要求延拓后的复变函数在上半复平面上解析。而如果是超前格林函数的话, 它又要求延拓后的复变函数在下半复平面上解析。因此, 严格地说, 这里所谓的边界条件本质上是一种解析延拓条件。上例的解法, 其实就是利用这种解析延拓条件来确定格林函数

通解中的未定常数。而未定常数又来源于广义函数的除法。这些内容是我们在应用 Fourier 变换求解格林函数运动方程时应当了解的。

作为本节的结束, 我们将 Kubo-Bogoliubov 的线性响应理论总结如下：

1. 时域形式：

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 - \lim_{\eta\to 0+}\sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \,\langle\langle A(t)|B_j(t')\rangle\rangle F_j(t')\mathrm{e}^{\eta t'}. \tag{6.8.87}$$

该形式明确地表达了因果律 (causality principle)：系统的响应不可能在时间上先于产生此响应的外微扰。

2. 频域形式：

$$A(\omega) = -\sum_i \langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega F_j(\omega), \tag{6.8.88}$$

其中,

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\ \left(\langle A\rangle - \langle A\rangle_0\right)\mathrm{e}^{i\omega t}. \tag{6.8.89}$$

该式以直截了当的方式刻画了理论中所包含的物理线性。

这两种形式是完全等价的。不过频域形式更为简洁紧致, 特别是, 其中诸线性响应系数 $\langle\langle A|B_j\rangle\rangle_\omega$ 正是推迟格林函数的 Fourier 分量, 可以直接用运动方程提取, 计算自然方便, 应用尤为广泛。

§6.9 涨落耗散定理

遥知灯是火, 饭熟已多时。如今, 机缘成熟, 我们已然可以讨论统计平均的计算了, 它是 §6.6 遗留的问题。其实, 我们还可以做得更好一点, 那就是解决双时关联函数的计算。所谓统计平均乃其等时特例尔。

双时关联函数的计算是通过涨落耗散定理实现的。涨落耗散定理是双时格林函数除线性响应外的另一个重要应用。证明涨落耗散定理的方法之一是, 利用 Fourier 分析建立关联函数谱强度与格林函数谱强度之间的相互表示关系。这是本节的作法, 在这种作法中, 要使用广义函数的除法。如果不熟习广义函数的除法, 或者不愿使用广义函数的除法, 也可以通过 Matsubara 格林函数 (Matsubara Green function) 进行证明。Matsubara 格林函数是虚时格林函数, 具有周期性或者反周期性, 因而具有较好的分析性质, 可以进行经典 Fourier 分析。先对虚时关联函数作频率求和, 然后把虚时延拓为实时, 就可以得到涨落耗散定理。具体作法见本章后面的 §6.15。

将式 (6.6.6) 和 (6.6.7) 代入式 (6.8.62), 得

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(\omega) &= \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda\right)\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right)\\ &= \frac{2\pi}{Q}\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda\right)\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right).\end{aligned} \tag{6.9.1}$$

这是格林函数谱强度的 Lehmann 表示 (Lehmann representation), 我们再次得到了式 (6.6.11)。

又, 对式 (6.6.4) 作 Fourier 变换, 得

$$
\begin{aligned}
J_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}(t-t')\,\langle B(t')A(t)\rangle \mathrm{e}^{i\omega(t-t')} \\
&= \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right).
\end{aligned} \tag{6.9.2}
$$

习惯上, 称 Fourier 分量 $J_{BA}(\omega)$ 为双时关联函数 $\langle B(t')A(t)\rangle$ 的谱强度。上式即谱强度 $J_{BA}(\omega)$ 的 Lehmann 表示。

比较以上两个 Lehmann 表示, 我们有

$$
\mathcal{A}(\omega) = \left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda\right) J_{BA}(\omega). \tag{6.9.3}
$$

此式建立了格林函数谱强度 $\mathcal{A}(\omega)$ 与关联函数谱强度 $J_{BA}(\omega)$ 之间的关系, 它告诉我们, 格林函数谱强度可用关联函数的谱强度表示。然而, 在应用中更重要的是它的逆表示, 即用格林函数谱强度来表示关联函数的谱强度。这只要在上式的两边除以因子 $\exp(\beta\hbar\omega)-\lambda$ 即可。这里, 我们再次碰到了广义函数的除法。

如果 $\lambda=-1$, 即 Fermi 情形或反对易子格林函数的情形, 那么广义函数的除法同于普通函数的除法,

$$
J_{BA}(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}+1}\mathcal{A}(\omega). \tag{6.9.4}
$$

利用该表示, 我们可以得到关联函数 $\langle B(t')A(t)\rangle$,

$$
\begin{aligned}
\langle B(t')A(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}J_{BA}(\omega)\,\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}+1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}.
\end{aligned} \tag{6.9.5}
$$

特别地, 令 $t'=t$, 我们得乘积 BA 平均,

$$
\langle BA\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}+1}\mathcal{A}(\omega). \tag{6.9.6}
$$

以上两式是非常重要的。它们表明, 如果格林函数的谱强度是已知的, 那么, 关联函数, 特别是乘积平均, 就是可以计算的。已经知道, 谱强度可由格林函数获得, 而格林函数又可由运动方程解出。因此, 我们可以通过格林函数的运动方程求取关联函数以及乘积平均。这是格林函数运动方程的另一个重要的应用。

如果 $\lambda=1$, 即 Bose 情形或对易子格林函数的情形, 那么广义函数的除法与普通函数的除法差别较大, 我们有

$$
J_{BA}(\omega) = \left(\mathcal{P}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\right)\mathcal{A}(\omega)+c\,\delta(\omega), \tag{6.9.7}
$$

其中, $c\in\mathbb{C}$ 是一未定复常数。上式表明, 在对易子格林函数的情形, 逆表示将含有一未定复常数。总而言之, Bose 情形比 Fermi 情形要复杂一些, 这也是 Bose 情形同 Fermi 情形的重要区别。

相应地, 我们得到关联函数 $\langle B(t')A(t)\rangle$,

$$
\langle B(t')A(t)\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+c, \tag{6.9.8}
$$

以及乘积平均 $\langle BA\rangle$,

$$\langle BA\rangle=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)+c, \tag{6.9.9}$$

这里的 c 与式 (6.9.7) 中的 c 相差 2π 。上两式右边第一项与 Fermi 情形是类似的, 为了方便, 我们将称之为正常项。第二项, 即常数项 c , 在 Fermi 情形是不出现的, 我们将称之为反常项。

式 (6.9.5)、(6.9.6)、(6.9.18) 和 (6.9.9) 统称为涨落耗散定理 (fluctuation-dissipation theorem), 其得名之由, 见 §7.1。为了方便, 可以将它们统一地写为以下形式,

$$\langle B(t')A(t)\rangle=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+\frac{\lambda+1}{2}c, \tag{6.9.10}$$

以及

$$\langle BA\rangle=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)+\frac{\lambda+1}{2}c, \tag{6.9.11}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\big[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \tag{6.9.12}$$

反常项 (未定复常数 c) 只出现在 Bose 情形($\lambda=1$), 在 Fermi 情形($\lambda=-1$)不出现。

总而言之, 利用格林函数, 人们可以计算关联函数以及乘积平均。当然, 在 Bose 情形, 尚有一复常数待定。至于如何确定该常数, 后文再讨论。这里顺便说一句, 为了计算关联函数 $\langle B(t')A(t)\rangle$, 这里使用的格林函数是 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$, 在记号上 A 与 B 交换了位置。自然, 也可以考虑格林函数 $\langle\langle B(t')|A(t)\rangle\rangle$, 见下。

至于关联函数 $\langle A(t)B(t')\rangle$, 正如 $\langle B(t')A(t)\rangle$ ，它可以通过格林函数 $\langle\langle B(t')|A(t)\rangle\rangle$ 以及公式 (6.9.10) 来计算 (只须交换 A 与 B 、t 与 t' 的角色而已)。下面我们要讲的是, 它也可以通过格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 来计算。

利用式 (6.6.2), 我们有

$$\begin{aligned}J_{AB}(\omega)&=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}(t-t')\,\langle A(t)B(t')\rangle\mathrm{e}^{i\omega(t-t')}\\&=\frac{2\pi}{Q}\,\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right).\end{aligned} \tag{6.9.13}$$

比较此式与式 (6.9.2), 得

$$J_{AB}(\omega)=J_{BA}(\omega)\,\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}. \tag{6.9.14}$$

该结果也可从以下的关系式作 Fourier 变换而直接导出,

$$\langle A(t)B(0)\rangle=\langle B(0)A(t+i\beta\hbar)\rangle. \tag{6.9.15}$$

为证此关系式, 只须利用求迹 (trace) 的循环性质即可,

$$\begin{aligned}
\langle A(t)B(0)\rangle &= \frac{1}{Q}\mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}B\,\mathrm{e}^{-\beta K}\Big) \\
&= \frac{1}{Q}\mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{-\beta K}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}B\Big) \\
&= \frac{1}{Q}\mathrm{Tr}\Big(B\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}K(t+i\beta\hbar)}A e^{-\frac{i}{\hbar}K(t+i\beta\hbar)}\,\mathrm{e}^{-\beta K}\Big) \\
&= \langle B(0)A(t+i\beta\hbar)\rangle. \qquad (6.9.16)
\end{aligned}$$

利用前面的结果, 将 $J_{BA}(\omega)$ 用 $\mathcal{A}(\omega)$ 表出, 并代入式 (6.9.15), 得

$$J_{AB}(\omega) = \left(\mathcal{P}\frac{1}{1-\lambda\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\right)\mathcal{A}(\omega) + \frac{\lambda+1}{2}c\,\delta(\omega). \qquad (6.9.17)$$

作逆 Fourier 变换, 我们得

$$\langle A(t)B(t')\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{1-\lambda\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')} + \frac{\lambda+1}{2}c, \qquad (6.9.18)$$

其中, $\mathcal{A}(\omega)$ 是格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ 的谱强度,

$$\mathcal{A}(\omega) = i\hbar\big[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} - \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \qquad (6.9.19)$$

特别地,

$$\langle AB\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{1-\lambda\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\mathcal{A}(\omega) + \frac{\lambda+1}{2}c, \qquad (6.9.20)$$

同前, 反常项 (未定常数 c) 只出现在 Bose 情形。式 (6.9.18) 及 (6.9.20) 是涨落耗散定理的另一种形式。

在作进一步的讨论之前, 我们先看一下涨落耗散定理对 Fermi 系统的应用。

例6.9.1. *考虑自旋 $s=1/2$ 的理想费米气体,*

$$K = \sum_{\mathbf{k},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)\,c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}. \qquad (6.9.21)$$

求统计平均 $\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle$。

解. 在上节, 我们已经求得了格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}|c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{\omega}$。利用它, 易得

$$\mathcal{A}(\omega) = 2\pi\delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu}{\hbar}\right). \qquad (6.9.22)$$

代入涨落耗散定理, 得

$$\begin{aligned}
\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}+1}\,2\pi\delta\left(\omega-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu}{\hbar}\right) \\
&= \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu)}+1}. \qquad (6.9.23)
\end{aligned}$$

■

该结果与我们以前用其它方法所得一致。从本例, 我们看到, 由于在 Fermi 情形没有反常项, 利用涨落耗散定理求乘积平均是很方便的。

下面, 我们来讨论在 Bose 情形下出现的反常项。

首先, 让我们来看看在 Bose 情形下出现反常项的原因。注意到

$$\begin{aligned}\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r &= \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[A(t),\, B(t')]\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[A(t)+C,\, B(t')+D]\rangle \\ &= \langle\langle A(t)+C|B(t')+D\rangle\rangle_r,\end{aligned} \tag{6.9.24}$$

其中, C 和 D 是两个任意的复常数。同理,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_a = \langle\langle A(t)+C|B(t')+D\rangle\rangle_a. \tag{6.9.25}$$

这里, 之所以允许出现两个任意的复常数 C 和 D, 是因为它们的存在不影响对易子。假如双时格林函数是由反易子定义的 (Fermi 情形), 那么，情况就完全不同了，因为

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r \neq \langle\langle A(t)+C|B(t')+D\rangle\rangle_r. \tag{6.9.26}$$

现在, 假设 Bose 情形同 Fermi 情形一样, 在涨落耗散定理中不出现反常项, 那么必然导致

$$\langle BA\rangle = \langle (B+D)(A+C)\rangle. \tag{6.9.27}$$

这显然是荒谬的。因此, 在 Bose 情形下, 涨落耗散定理中必然出现反常项, 它本身是不能由格林函数确定的。这些讨论说明, 格林函数定义中的对易子是导致反常项出现的数学根源。

我们还可以从另外一个角度来考察涨落耗散定理中的反常项。为此, 将 Lehmann 表示式 (6.9.2) 分为两部分：

$$J_{BA}(\omega) = J_{BA}^{(n)}(\omega) + J_{BA}^{(a)}(\omega), \tag{6.9.28}$$

其中,

$$J_{BA}^{(n)}(\omega) = \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{E_\mu\neq E_\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\delta\left(\omega-\frac{E_\mu-E_\nu}{\hbar}\right), \tag{6.9.29}$$

$$J_{BA}^{(a)}(\omega) = \left[\frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{E_\mu=E_\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\right]\delta(\omega). \tag{6.9.30}$$

我们将分别称 $J_{BA}^{(n)}(\omega)$ 与 $J_{BA}^{(a)}(\omega)$ 为谱强度的正常部分与反常部分。将 $J_{BA}(\omega)$ 代入式 (6.9.3) 得,

$$\mathcal{A}(\omega) = \left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1\right) J_{BA}^{(n)}(\omega). \tag{6.9.31}$$

对上式进行反演, 作除法，得

$$J_{BA}^{(n)}(\omega) = \left(\mathcal{P}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\right)\mathcal{A}(\omega) + \alpha\,\delta(\omega), \tag{6.9.32}$$

其中, $\alpha \in \mathbb{C}$ 为一复常数, 待定。为了确定此常数 $\alpha \in \mathbb{C}$，我们将上式与式 (6.9.29) 对比, 于是，得 $\alpha = 0$。是故, 我们有

$$J_{BA}^{(n)}(\omega) = \left(\mathcal{P}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)\mathcal{A}(\omega). \tag{6.9.33}$$

利用这个结果，式 (6.9.7) 可改写为

$$J_{BA}(\omega) = J_{BA}^{(n)}(\omega) + c\,\delta(\omega).^5 \tag{6.9.34}$$

将之与上面的两式 (6.9.28) 和 (6.9.30) 对比, 得

$$c = \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{E_\mu=E_\nu} e^{-\beta E_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle. \tag{6.9.35}$$

由是可知, 涨落耗散定理中的正常部分和反常部分是分别与关联函数谱强度的正常部分与反常部分相对应的。

一般情况下, 涨落耗散定理中既存在正常项也存在反常项, 即二者均不为零。但在特殊情况下, 正常部分与反常部分二者之一可能恒为零。我们来看两个例子。

例6.9.2. 假设 A 与 B 之一是守恒量, 也即运动积分。证明涨落耗散定理中正常项恒等于零。

证明. 由格林函数运动方程, 我们有

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \langle[A,\,B]\rangle + \langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_z. \tag{6.9.36}$$

设 A 是守恒量, 则 $[A,\,K]=0$。于是,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \frac{\langle[A,\,B]\rangle}{\hbar z}. \tag{6.9.37}$$

因为 A 与 K 对易, 易知

$$\mathrm{Tr}\big(AB\rho(K)\big) = \mathrm{Tr}\big(B\rho(K)A\big) = \mathrm{Tr}\big(BA\rho(K)\big), \tag{6.9.38}$$

即

$$\langle[A,\,B]\rangle = 0. \tag{6.9.39}$$

于是,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = 0. \tag{6.9.40}$$

按照式 (6.9.12), 我们有

$$\mathcal{A}(\omega) = 0. \tag{6.9.41}$$

将它代入式 (6.9.33), 得

$$J_{BA}^{(n)}(\omega) = 0. \tag{6.9.42}$$

这就证明了, 当 A 是守恒量时, 涨落耗散定理中正常项恒等于零。 ■

[5] 将式 (6.9.31) 直接代入式 (6.9.7), 亦得。

如果 B 是守恒量, 则应用后退方程,

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \langle [A,\, B]\rangle - \langle\langle A|[B,\, K]\rangle\rangle_z, \tag{6.9.43}$$

同样可证, 余不赘述。

总而言之, 无论 A 还是 B 为运动积分, 涨落耗散定理中的正常项均恒等于零。换句话说, 此时关联函数 $\langle B(t')A(t)\rangle$ 将不随时间变化, 是一常数 (也可以直接证明此点: $\langle B(t')A(t)\rangle = \langle BA(t-t')\rangle = \langle BA\rangle$, 或 $\langle B(t')A(t)\rangle = \langle B(t'-t)A\rangle = \langle BA\rangle$)。

本例也可直接从关联函数的谱强度进行分析。如果 A 是守恒量, $[A,\, K]=0$, 那么

$$\langle\mu|[A,\, K]|\nu\rangle = 0, \tag{6.9.44}$$

也即,

$$(E_\nu - E_\mu)\langle\mu|A|\nu\rangle = 0. \tag{6.9.45}$$

这意味着

$$\langle\mu|A|\nu\rangle = 0, \quad \text{if } E_\nu \neq E_\mu. \tag{6.9.46}$$

由式 (6.9.29) 立即可知, 正常部分恒为零。

例6.9.3. 考虑理想 Bose 系统:

$$K = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i, \tag{6.9.47}$$

其中 $\varepsilon_i > 0$, $c_i^\dagger$ 与 c_i 分别是玻色粒子的产生与湮灭算子。证明关于 c_i 与 $c_i^\dagger$ 的涨落耗散定理中反常项恒等于零。

证明. 考察湮灭算子 c_i 的对易子 $[c_i,\, K]$, 易得

$$[c_i,\, K] = \varepsilon_i c_i. \tag{6.9.48}$$

于是,

$$\langle\mu|c_i|\nu\rangle = \frac{1}{\varepsilon_i}\langle\mu|[c_i,\, K]|\nu\rangle = \frac{E_\nu - E_\mu}{\varepsilon_i}\langle\mu|c_i|\nu\rangle. \tag{6.9.49}$$

从此式, 我们易知

$$\langle\mu|c_i|\nu\rangle = 0, \quad \textit{if } E_\nu = E_\mu. \tag{6.9.50}$$

代入式 (6.9.30), 得

$$J^{(a)}_{c_i^\dagger c_i}(\omega) = 0. \tag{6.9.51}$$

这说明涨落耗散定理中反常项恒等于零。 ■

此例也可以用产生算子 $c_i^\dagger$ 的对易子 $[c_i^\dagger,\, K]$ 按同样的方式证得。另外, 由于反常项恒等于零, 我们有

$$\langle c_i^\dagger c_i\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega), \tag{6.9.52}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\left[\langle\langle c_i|c_i^\dagger\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle c_i|c_i^\dagger\rangle\rangle_{\omega-i0}\right]. \tag{6.9.53}$$

由格林函数运动方程,

$$\hbar z\langle\langle c_i|c_i^\dagger\rangle\rangle_z=\langle[c_i,\,c_i^\dagger]\rangle+\langle\langle[c_i,\,H]|c_i^\dagger\rangle\rangle_z, \tag{6.9.54}$$

易知

$$\langle\langle c_i|c_i^\dagger\rangle\rangle_z=\frac{1}{\hbar z-\varepsilon_i}, \tag{6.9.55}$$

以及

$$\mathcal{A}(\omega)=2\pi\delta\left(\omega-\varepsilon_i/\hbar\right). \tag{6.9.56}$$

代入式 (6.9.52), 得

$$\langle c_i^\dagger c_i\rangle=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i}-1}. \tag{6.9.57}$$

这样, 就由涨落耗散定理得到了粒子数的统计平均值了, 它与我们所熟习的结果是一致的。

其实, 此例还可稍作推广。从它的证明过程可以看出, 如果 $[A,\,K]=\varepsilon A$, 其中 ε 是一常量并且 $\varepsilon\neq 0$, 那么, $J_{BA}^{(a)}(\omega)=0$, 即涨落耗散定理中反常项恒等于零。另外, 条件 $[A,\,K]=\varepsilon A$ 换为 $[B,\,K]=\varepsilon B$, 结论也同样成立。简言之, 只要 A 和 B 之一满足条件, 涨落耗散定理中反常项就恒等于零。该结论还可在加强为, 如果 A 和 B 之一可表示为某一算子与哈密顿量的对易子, 例如, $A=[C,\,K]$, 其中 C 是某一算子, 它不一定等于 A, 那么, 涨落耗散定理中反常项就必恒等于零。这类算子中, 常见的就是所谓的流算子,

$$A:=\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}[C,\,H]. \tag{6.9.58}$$

流算子是各类散射过程的可测量, 因此, 是非常重要的。

以上的结果表明, 如果 A 与 B 之一是守恒量, 那么涨落耗散定理中正常项就恒等于零。如果 A 与 B 之一是流算子, 那么涨落耗散定理中反常项就恒等于零。如果 A 和 B 既都不是守恒量, 也都不是流算子, 那么, 涨落耗散定理中就既可能有正常项也可能有反常项。此时, 为了方便, 我们将考察相应的涨落算子 $\widetilde{A}$ 和 $\widetilde{B}$,

$$\widetilde{A}(t)=A(t)-\langle A\rangle, \tag{6.9.59}$$

$$\widetilde{B}(t)=B(t)-\langle B\rangle. \tag{6.9.60}$$

显然,

$$\langle A(t)B(t')\rangle=\langle\widetilde{A}(t)\widetilde{B}(t')\rangle+\langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{6.9.61}$$

因此, 如果 $\langle A\rangle\neq 0$ 并且 $\langle B\rangle\neq 0$, 那么 $\langle A(t)B(t')\rangle$ 的谱强度中必然含有反常项, 涨落耗散定理亦然。

对 $\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle$ 使用涨落耗散定理, 得

$$\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+c, \tag{6.9.62}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\big[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \tag{6.9.63}$$

这里, 我们已应用了以下事实,

$$\langle\langle\widetilde{A}|\widetilde{B}\rangle\rangle_z=\langle\langle A|B\rangle\rangle_z. \tag{6.9.64}$$

式 (6.9.62) 的右边仍然含有一个未定常数 c, 为了讨论此常数的意义, 我们取长时间平均,

$$\begin{aligned}
&\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle\\
&=\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\left[\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+c\right]\\
&=c+\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}\\
&=c+\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\lim_{T\to+\infty}\frac{\sin(\omega T)}{\omega T}.
\end{aligned} \tag{6.9.65}$$

注意到

$$\lim_{T\to+\infty}\frac{\sin(\omega T)}{\omega T}=0,\quad \omega\neq 0, \tag{6.9.66}$$

上式右边的积分等于零。于是，我们得

$$c=\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle. \tag{6.9.67}$$

即, 反常项来源于涨落关联函数的长时间平均。

在作进一步的讨论之前，让我们先扼要地回顾一下平稳随机过程 (stationary stochastic process)。一个随机过程 $X(t)$ ($-\infty<t<+\infty$) 谓之平稳的，如果它满足以下两个条件:

$$\langle X(t)\rangle=m_X, \tag{6.9.68}$$

$$\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{X}(t')\rangle=C_{XX}(t-t'), \tag{6.9.69}$$

其中, m_X 是常数，与时间 t 无关, 而 C_{XX} 则仅仅是时间差 $t-t'$ 的函数。另外, 同前一样,

$$\widetilde{X}(t):=X(t)-\langle X(t)\rangle. \tag{6.9.70}$$

又, 一个连续平稳随机过程 $X(t)$ 谓之遍历的 (ergodic), 如果它满足

$$\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{X}(t')\rangle=0. \tag{6.9.71}$$

最后, 两个平稳过程, $X(t)$ 和 $Y(t)$, 称为平稳相关的, 如果

$$\langle\widetilde{X}^*(t+\tau)\widetilde{Y}(t'+\tau)\rangle=\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{Y}(t')\rangle, \tag{6.9.72}$$

其中，τ 可以是任意有限长的时间间隔。易知, 如果 $X(t)$ 和 $Y(t)$ 是平稳相关的, 那么, 对于任意常数 c_1 和 c_2 , 随机过程 $Z(t)$,

$$Z(t):=c_1X(t)+c_2Y(t), \tag{6.9.73}$$

也是平稳过程, 而且,

$$\begin{aligned}\langle\widetilde{Z}^*(t)\widetilde{Z}(t')\rangle &= |c_1|^2\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{X}(t')\rangle + c_1^*c_2\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{Y}(t')\rangle \\ &\quad + c_1c_2^*\langle\widetilde{Y}^*(t)\widetilde{X}(t')\rangle + |c_2|^2\langle\widetilde{Y}^*(t)\widetilde{Y}(t')\rangle.\end{aligned} \tag{6.9.74}$$

由是不难得知,

$$\begin{aligned}\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{Y}(t')\rangle &= \frac{1}{4}\Big[\langle\widetilde{Z}_1^*(t)\widetilde{Z}_1(t')\rangle - \langle\widetilde{Z}_2^*(t)\widetilde{Z}_2(t')\rangle \\ &= -i\langle\widetilde{Z}_3^*(t)\widetilde{Z}_3(t')\rangle + i\langle\widetilde{Z}_4^*(t)\widetilde{Z}_4(t')\rangle\Big],\end{aligned} \tag{6.9.75}$$

其中,

$$Z_1(t) = X(t) + Y(t), \tag{6.9.76a}$$

$$Z_2(t) = X(t) - Y(t), \tag{6.9.76b}$$

$$Z_3(t) = X(t) + iY(t), \tag{6.9.76c}$$

$$Z_4(t) = X(t) - iY(t). \tag{6.9.76d}$$

显然, 如果 $Z_1(t)$, $Z_2(t)$, $Z_3(t)$, 和 $Z_4(t)$ 都是遍历的, 那么,

$$\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\widetilde{X}^*(t)\widetilde{Y}(t')\rangle = 0. \tag{6.9.77}$$

现在，回到目前的情形。如果我们形象地将力学量 $A(t)$ 看做在热扰动之下的“随机过程”, 那么, 它显然是的平稳的:

$$\langle A(t)\rangle = m_A, \tag{6.9.78}$$

$$\langle\widetilde{A}^\dagger(t)\widetilde{A}(t')\rangle = C_{AA}(t-t'). \tag{6.9.79}$$

特别地，任意两个力学量, $A(t)$ 和 $B(t)$, 还是平稳相关的,

$$\langle\widetilde{A}^\dagger(t)\widetilde{B}(t')\rangle = C_{AB}(t-t'). \tag{6.9.80}$$

我们看到, 如果将力学量视作热扰动之下的“随机过程”, 那么, 它们的统计性质与平稳随机过程是完全一样的。因此, 进一步将遍历性的概念移植到非守恒力学量上来, 就是很自然的了。

假如, 对于任意两个非守恒力学量, $A(t)$ 和 $B(t)$, 涨落关联函数 $\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle$ 满足遍历性, 即

$$\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\mathrm{d}(t-t')\,\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle = 0, \tag{6.9.81}$$

那么, 由式 (6.9.67), 我们就有

$$c = 0, \tag{6.9.82}$$

或者, 等价地,

$$\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}. \tag{6.9.83}$$

从数学上看, 遍历性是很弱的条件。从物理上看, 当算子 $A(t)$ 和 $B(t)$ 均非守恒力学量时, 假定它们的涨落关联函数 $\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle$ 满足遍历性也是合理的。在实际应用中一般都如彼施设, 本书今后亦作如是观解。因此, 当 $A(t)$ 和 $B(t)$ 均是玻色型非守恒力学量时, 我们有

$$\langle B(t')A(t)\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+\langle B\rangle\langle A\rangle. \tag{6.9.84}$$

特别地,

$$\langle BA\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{A}(\omega)+\langle B\rangle\langle A\rangle. \tag{6.9.85}$$

至若等式右边的 $\langle A\rangle$ 和 $\langle B\rangle$, 一般均可直接判定, 毋庸计算。特别是, 在大多数实际情形下它们都等于零。若难于判定, 也可再引用涨落耗散定理算之。

由于遍历性是比较抽象的概念, 它在应用上的合理性不是那么一目了然, 因此, 这里我们就以两个例子来具体地体会一下遍历假定的广泛性及其合理性。对于实际系统, 系统之中总是存在阻尼与耗散的, 因此, 涨落关联函数 $\langle\widetilde{B}(t')\widetilde{A}(t)\rangle$ 将随着 $|t-t'|$ 的增大而指数式的衰减。容易看出, 对于这样的快减函数, 其经典 Fourier 谱 $J_{\widetilde{B}\widetilde{A}}(\omega)$ 不但是存在的, 而且应该是连续的 (参看例 6.8.1)。从式 (6.9.3) 可以看出, 此时格林函数 $\langle\langle\widetilde{A}|\widetilde{B}\rangle\rangle_z$ 的 Fourier 谱 $\mathcal{A}(\omega)$ 也是连续的。于是, 从式 (6.9.7) 得知, $c=0$, 因为, 否则的话, Fourier 谱 $J_{\widetilde{B}\widetilde{A}}(\omega)$ 就是非正则广义函数了, 与连续性矛盾。这就说明, 对于实际系统, 由于阻尼与耗散的存在, 涨落关联函数是满足遍历性的。对于理想系统, 例如, 例 6.9.3, 涨落关联函数 $\langle c_i^\dagger(t)c_i(t')\rangle$ 也是满足遍历性的, 除非 $\varepsilon_i=0$ 。当 $\varepsilon_i=0$ 时, 易知, c_i 是守恒量, $[c_i,K]=0$, 此时, 涨落关联函数 $\langle c_i^\dagger(t')c_i(t)\rangle$ 的 Fourier 谱将是纯奇异的, 自然不满足遍历性。这种情况极其特殊, 属于例外情形。在上面, 我们已经将这种例外情形排除在关于遍历性的假定之外了。总之, 这两个例子, 一个实际系统, 一个理想系统, 具体清楚地说明, 对非守恒力学量的涨落关联函数采用遍历性假定是十分合理的。

采纳遍历性假定之后, 我们就有涨落耗散定理,

$$\langle B(t')A(t)\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+\frac{\lambda+1}{2}\langle B\rangle\langle A\rangle, \tag{6.9.86}$$

$$\langle A(t)B(t')\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{1-\lambda\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\mathcal{A}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}+\frac{\lambda+1}{2}\langle B\rangle\langle A\rangle, \tag{6.9.87}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\big[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \tag{6.9.88}$$

特别地, 当 $t'=t$ 时, 我们有平衡态统计平均,

$$\langle BA\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-\lambda}\mathcal{A}(\omega)+\frac{\lambda+1}{2}\langle B\rangle\langle A\rangle, \tag{6.9.89}$$

$$\langle AB\rangle = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{1}{1-\lambda\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\mathcal{A}(\omega)+\frac{\lambda+1}{2}\langle B\rangle\langle A\rangle. \tag{6.9.90}$$

这就是说, 不管系统是理想的还是实际的, 也不管系统是波色的还是费密的, 我们都可以按以上方式用涨落耗散定理来计算双时关联函数以及算子乘积的平衡统计平均。

现在, 我们可以小结一下格林函数运动方程方法了。

以前进方程为例,

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \langle[A,\, B]\rangle + \langle\langle[A,\, K]|B\rangle\rangle_z. \tag{6.9.91}$$

后退方程仿此。前面已经指出, 新格林函数 $\langle\langle[A,\, K]|B\rangle\rangle_z$ 的阶不比原格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的阶低。不管新格林函数与原格林函数是同阶还是比原格林函数高一阶, 只要它不能停链, 那么, 我们要么人工近似强行断链, 要么延长此链, 继续使用新格林函数 $\langle\langle[A,\, K]|B\rangle\rangle_z$ 的运动方程 (前进或后退, 皆可)。简言之, 要么延链, 要么停链 (自发或人为, 皆可)。这是对链的处理原则, 其实, 也就是对方程 (6.9.91) 右边第二项的一般处理原则。至于方程 (6.9.91) 右边的第一项, 一般而言, 经过对易子或反对易子运算后, 它比 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 要低一阶[6]。例如, 如果 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 是双粒子格林函数, 那么 $\langle[A,\, B]\rangle$ 就是单粒子系综平均; 如果 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 是单粒子格林函数, 那么 $\langle[A,\, B]\rangle$ 就是零粒子系综平均 (即 $[A,\, B]$ 为常量之谓也)。如果 $\langle[A,\, B]\rangle$ 不是零粒子系综平均, 那么我们就可引用涨落耗散定理计算之。易知, 此时所引进的新格林函数是比原格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 低一阶的格林函数。这样, 我们就可以一阶又一阶地依次降低在使用涨落耗散定理时所引进的新格林函数的阶次, 直至一阶, 此时运动方程右边的第一项为零粒子系综平均, 因而可完全算出, 而勿需再次使用涨落耗散定理了。这些就是计算格林函数运动方程 (6.9.91) 右边的第一项的基本精神。由是观之, 停链与降阶是解格林函数运动方程的两种基本手法。停链可自发可人为; 降阶则须引用涨落耗散定理。二者迭相为用, 直至最后严格或近似解出格林函数。

以上所述, 乃求解格林函数方程之大纲。

在此，值得强调的是, 涨落耗散定理本身也可以单独使用。它可以用于计算一切乘积平均, 这些乘积平均不一定非要出现在格林函数运动方程之中不可。当然, 涨落耗散定理也不是全能的, 它只适用于正则系综和巨正则系综。至于其它系综, 上述的证明不成立, 如需计算双时关联函数, 则须另行考虑。

至此, 我们看到双时格林函数有两个基本的应用: 一是计算线性响应; 二是计算平衡态统计平均。

最后，值得指出的是, 这里所讲的双时格林函数与涨落耗散定理是关于平衡态统计的最一般的理论, 它与系统哈密顿量的形式无关。换句话说, 此处的理论无须对哈密顿量的形式施加任何条件, 它既并不要求哈密顿量具有二次量子化的表示，也不要求哈密顿量是可微扰的。在这一点上, 它与其它统计格林函数, 例如, Matsubara 格林函数和闭路格林函数, 不同。后者一般要求系统的哈密顿量必须具有二次量子化的表示, 有时甚至要求系统哈密顿量是可微扰的, 并且未微扰部分还必须是二次型的。否则的话, 这类格林函数就难以用图形方法进行计算了。当系统哈密顿量没有二次量子化的形式, 或者系统哈密顿量不可微扰时, 例如, Heisenberg model 和 Hubbard model, 双时推迟与超前格林函数以及涨落耗散定理就不失为一种很好的选择了。请看下例。

例6.9.4. *考虑哈密顿量 $H=\sum_n \varepsilon_n|n\rangle\langle n|$, 求推荐平均 $\langle|n\rangle\langle n|\rangle$ 。*

解. 注意到

$$|n\rangle\langle n| = |n\rangle\langle m|m\rangle\langle n| = \big(|n\rangle\langle m|\big)\big(|m\rangle\langle n|\big), \tag{6.9.92}$$

[6]注意：如果 A 和 B 是费密型算子, 欲使 $\langle[A,\, B]\rangle$ 降阶, 须用反对易子格林函数。同理, 如果 A 和 B 是波色型算子, 则须用对易子格林函数。这也就是, 当 A 和 B 是费密型 (波色型) 算子时, 我们选用反对易子 (对易子) 格林函数的主要原因。

我们考虑反对易子格林函数 $\langle\langle |m\rangle\langle n| \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z$。由运动方程, 我们有

$$\begin{aligned}\hbar z\langle\langle |m\rangle\langle n| \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z &= \langle\{\langle |m\rangle\langle n|, |n\rangle\langle m| \}\rangle + \langle\langle [|m\rangle\langle n|, H] \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z \\ &= \langle |m\rangle\langle m| \rangle + \langle |n\rangle\langle n| \rangle \\ &\quad + (\varepsilon_n - \varepsilon_m)\langle\langle |m\rangle\langle n| \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z.\end{aligned} \tag{6.9.93}$$

于是, 我们得

$$\langle\langle |m\rangle\langle n| \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z = \frac{\langle |m\rangle\langle m| \rangle + \langle |n\rangle\langle n| \rangle}{\hbar z - (\varepsilon_n - \varepsilon_m)}. \tag{6.9.94}$$

由此, 易得谱函数,

$$\mathcal{A}(\omega) = \big(\langle |m\rangle\langle m| \rangle + \langle |n\rangle\langle n| \rangle\big)\delta\big(\omega - (\varepsilon_n - \varepsilon_m)\big). \tag{6.9.95}$$

将之代入涨落耗散定理, 我们有

$$\langle |n\rangle\langle n| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} f(\omega)\mathcal{A}(\omega) = \frac{\langle |m\rangle\langle m| \rangle + \langle |n\rangle\langle n| \rangle}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} + 1}. \tag{6.9.96}$$

这意味着

$$\frac{\langle |n\rangle\langle n| \rangle}{\langle |m\rangle\langle m| \rangle} = \mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)}. \tag{6.9.97}$$

又,

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1, \tag{6.9.98}$$

故

$$\sum_n \langle |n\rangle\langle n| \rangle = 1. \tag{6.9.99}$$

联立此式与式 (6.9.97), 得

$$\langle |n\rangle\langle n| \rangle = \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_n}}{\sum\limits_m \mathrm{e}^{\beta\varepsilon_m}}. \tag{6.9.100}$$

此结果也可用对易子格林函数 $\langle\langle |m\rangle\langle n| \,|\, |n\rangle\langle m| \rangle\rangle_z$ 求得, 只是此时必须要求态 $|m\rangle$ 满足条件 $\varepsilon_m \neq \varepsilon_n$ 而已。 ■

此例的结果可以用于求自旋气体的顺磁磁化率。在此, 有的读者可能认为, 直接用系综求上例中的统计平均 $\langle |n\rangle\langle n| \rangle$ 比格林函数更为简单。确实如此, 对于简单情形, 格林函数未必有什么优势, 但对于复杂情形, 例如系统有微扰作用时, 简单直接的方法就无所奏功了, 而格林函数方法则不然, 它将仍然是有效的。发展格林函数的主要目的就是为了处理复杂系统。

在本节的最后, 我们指出关联函数谱强度的一个重要而性质,

$$J_{A^\dagger A}(\omega) \geq 0. \tag{6.9.101}$$

在式 (6.9.2) 中, 令 $B = A^\dagger$,

$$J_{A^\dagger A}(\omega) = \frac{2\pi}{Q}\sum_{\mu,\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\mu}\langle\mu|A^\dagger|\nu\rangle\langle\nu|A|\mu\rangle\delta\left(\omega - \frac{E_\mu - E_\nu}{\hbar}\right). \tag{6.9.102}$$

注意到求和中的每一项都是非负的, 我们立即得到式 (6.9.101)。与此相应, 我们有

$$\begin{cases} \mathcal{A}(\omega) \geq 0, & \text{Fermi case} \\ \left.\begin{array}{l} \mathcal{A}(\omega) \geq 0, \quad \omega \geq 0 \\ \mathcal{A}(\omega) \leq 0, \quad \omega \geq 0, \end{array}\right\} & \text{Bose case.} \end{cases} \tag{6.9.103}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega) = \left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - \lambda\right) J_{A^\dagger A}(\omega). \tag{6.9.104}$$

在应用中, 我们经常会碰到由一对厄密共轭算子构成的双时格林函数, 式 (6.9.103) 显示了它的谱强度在Fermi和Bose 情形有很大的差别。不过, 无论如何, 谱强度 $\mathcal{A}(\omega)$ 总是实的。此时, 按照式 (6.8.63)-(6.8.65), 我们有下列重要关系式,

$$\mathrm{Re}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega^{(r)} = \mathrm{Re}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega^{(a)}, \tag{6.9.105}$$

$$\mathrm{Im}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega^{(r)} = -\mathrm{Im}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega^{(a)}, \tag{6.9.106}$$

$$\mathcal{A}(\omega) = -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega^{(r)}. \tag{6.9.107}$$

其中, 特别是最后的一个关系式, 经常在涨落耗散定理中引用。

§6.10 求和定则

在式 (6.5.57) 和 (6.5.58) 中, 先令 $z = \omega + i\alpha$, 然后取边极限, $\alpha \to 0\pm$, 我们分别得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(r)} = \frac{1}{2i\hbar}\langle[A,\, B]\rangle, \tag{6.10.1}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(a)} = -\frac{1}{2i\hbar}\langle[A,\, B]\rangle. \tag{6.10.2}$$

以上两式分别称为推迟与超前格林函数的求和定则 (sum rules)。之所以名之为求和定则, 乃是因为在历史上象这样的关系式首先是以矩阵的形式获得的, 并且它包含着对量子态的求和。这两个求和定则也可直接对格林函数的 Fourier 分量求积而得, 例如, 对于推迟格林函数, 我们有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(r)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \, \langle\langle A(t)|B\rangle\rangle^{(r)} \, \mathrm{e}^{i\omega t}. \tag{6.10.3}$$

交换积分次序, 得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(r)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \, \langle\langle A(t)|B\rangle\rangle^{(r)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \mathrm{e}^{i\omega t}. \tag{6.10.4}$$

注意到

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \mathrm{e}^{i\omega t} = \delta(t), \tag{6.10.5}$$

我们有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \, \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(r)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \, \langle\langle A(t)|B\rangle\rangle^{(r)} \delta(t) \\ &= \int_{0}^{+\infty} \mathrm{d}t \, \frac{1}{i\hbar}\langle[A(t),\, B]\rangle\delta(t) \\ &= \frac{1}{2i\hbar}\langle[A,\, B]\rangle. \end{aligned} \tag{6.10.6}$$

上式对 δ 函数的积分只有一半, 为什么?

将两式 (6.10.1) 和 (6.10.2) 相减, 得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathcal{A}(\omega)=\langle[A,\,B]\rangle. \tag{6.10.7}$$

这是格林函数谱强度的求和定则。它是非常重要的, 因为有时它在实验上是可以直接测量的。例如, 取 $A=c$, $B=c^{\dagger}$, 其中 c 和 $c^{\dagger}$ 分别是电子的湮灭与产生算子, 那么上式就成为

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathcal{A}(\omega)=1. \tag{6.10.8}$$

此结果就是可以通过 ARPES (angle-resolved photoemission spectroscopy) 而直接测量的。此例中, 谱强度的积分是常数, 不随温度而变化, 并且是归一的。在一般情况下, 谱强度的积分不一定是常数, 而可能随温度而变化, 当然更不定是归一的。

谱强度的求和定则还有一个重要应用。对式 (6.6.10) 两边取极限, $z\to\infty$, 得

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z\approx\frac{1}{z}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi\hbar}\,\mathcal{A}(\omega)=\frac{\langle[A,\,B]\rangle}{\hbar z}. \tag{6.10.9}$$

上式表明, 当 $z\to\infty$ 时, 推迟与超前格林函数将以不慢于 z^{-1} 的速度趋于零。取边极限后, 上式化为

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}^{(r)}\approx\frac{\langle[A,\,B]\rangle}{\hbar\omega}, \tag{6.10.10}$$

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}^{(a)}\approx\frac{\langle[A,\,B]\rangle}{\hbar\omega}, \tag{6.10.11}$$

也即, 推迟与超前格林函数的 Fourier 分量将以不慢于 ω^{-1} 的速度趋于零。

如果将格林函数的求和定则与格林函数的运动方程结合起来, 我们还可以得到更多更精细的求和定则。例如, 考虑前进方程,

$$\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}=\langle[A,\,B]\rangle+\langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}, \tag{6.10.12}$$

对 $\langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}$ 应用求和定则 (6.10.1) 和 (6.10.2), 得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\left[\hbar\omega\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}-\langle[A,\,B]\rangle\right]=\pm\frac{1}{2i\hbar}\langle[[A,\,K],\,B]\rangle, \tag{6.10.13}$$

其中, $\pm$ 号分别对应于推迟与超前格林函数。结合此式与式 (6.10.10) 和 (6.10.11), 不难看出, 它比求和定则 (6.10.1) 和 (6.10.2) 更精细。如果进一步考虑 $\langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}$ 的运动方程,

$$\hbar\omega\langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}=\langle[[A,\,K],\,B]\rangle+\langle\langle[[A,\,K],\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}, \tag{6.10.14}$$

并对 $\langle\langle[[A,\,K],\,K]|B\rangle\rangle_{\omega}$ 应用求和定则 (6.10.1) 和 (6.10.2), 我们就得到比式 (6.10.13) 还要精细的求和定则,

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\left[(\hbar\omega)^2\,\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega}-\hbar\omega\langle[A,\,B]\rangle-\langle[[A,\,K],\,B]\rangle\right]\\&=\pm\frac{1}{2i\hbar}\langle[[[A,\,K],\,K],\,B]\rangle.\end{aligned} \tag{6.10.15}$$

当然, 也可使用后退方程, 或者将前进方程与后退方程混合起来使用以得到更多的求和定则。这些就不一一列举了。

§6.11 格林函数的对称性

在本节, 我们讨论格林函数的几种对称性, 它们是很有用的。

首先, 我们考虑转置对称性 (symmetry of transposition)。在双时格林函数的定义中, 交换算子 A 和 B 的位置, 就得

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r = \lambda\langle\langle B(t')|A(t)\rangle\rangle_a, \tag{6.11.1}$$

$$\langle\langle B(t')|A(t)\rangle\rangle_a = \lambda\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle_r. \tag{6.11.2}$$

其实, 上面两式是等价的。对它们作 Laplace 变换, 得

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \lambda\langle\langle B|A\rangle\rangle_{-z}. \tag{6.11.3}$$

对上式取边极限, 有

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(r)} = \lambda\langle\langle B|A\rangle\rangle_{-\omega}^{(a)}, \tag{6.11.4}$$

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^{(a)} = \lambda\langle\langle B|A\rangle\rangle_{-\omega}^{(r)}. \tag{6.11.5}$$

对式 (6.11.1) 和 (6.11.2) 作 Fourier 变换也可以得到上面的这两个式子。

其次, 我们考虑复共轭对称性。对双时格林函数的定义取复共轭, 得

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^* = \lambda\langle\langle A^\dagger(t)|B^\dagger(t')\rangle\rangle. \tag{6.11.6}$$

作 Laplace 变换,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^* = \lambda\langle\langle A^\dagger|B^\dagger\rangle\rangle_{-z^*}. \tag{6.11.7}$$

进一步, 取边极限,

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^* = \lambda\langle\langle A^\dagger|B^\dagger\rangle\rangle_{-\omega}. \tag{6.11.8}$$

一个经常遇到的特殊情形是, A 和 B 均是厄密算子, 并且格林函数取对易子形式。此时,

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^* = \langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle, \tag{6.11.9}$$

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega^* = \langle\langle A|B\rangle\rangle_{-\omega}. \tag{6.11.10}$$

也就是说, 双时格林函数是实的。

最后, 我们考虑时间反演对称性:

$$t \to -t. \tag{6.11.11}$$

我们的目的是考察它对双时格林函数的影响。假设系统在时间反演下是不变的,

$$\hat{\mathcal{T}} K U_T^\dagger = K, \tag{6.11.12}$$

其中，$\hat{\mathcal{T}}$ 是时间反演算子。从量子力学, 我们知道，时间反演算子 $\hat{\mathcal{T}}$ 是反幺正算子 (antiunitary operator)。为了方便, 我们先考察关联函数 $\langle A'(t)B'(t')\rangle$, 其中, $A'(t)$ 和 $B'(t)$ 分别是 $A(t)$ 和 $B(t)$ 的时间反演算子,

$$A'(t) = \hat{\mathcal{T}}A(-t)\hat{\mathcal{T}}^\dagger, \tag{6.11.13}$$

$$B'(t) = \hat{\mathcal{T}}B(-t)\hat{\mathcal{T}}^\dagger. \tag{6.11.14}$$

暂时假定系统不含外磁场。于是,

$$\begin{aligned}
\langle A'(t)B'(t')\rangle &= \langle \hat{\mathcal{T}}A(-t)B(-t')\hat{\mathcal{T}}^\dagger\rangle \\
&= \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{T}}A(-t)B(-t')\hat{\mathcal{T}}^\dagger\rho(K)\Big) \\
&= \mathrm{Tr}\Big(\hat{\mathcal{T}}A(-t)B(-t')\rho(K)\hat{\mathcal{T}}^\dagger\Big) \\
&= \sum_\mu \langle\mu|\hat{\mathcal{T}}A(-t)B(-t')\rho(K)\hat{\mathcal{T}}^\dagger|\mu\rangle \\
&= \sum_\mu \langle\mu|\,\Big(\hat{\mathcal{T}}A(-t)B(-t')\rho(K)\hat{\mathcal{T}}^\dagger|\mu\rangle\Big) \\
&= \sum_\mu \Big[\Big(\langle\mu|\hat{\mathcal{T}}\Big)\Big(A(-t)B(-t')\rho(K)\hat{\mathcal{T}}^\dagger|\mu\rangle\Big)\Big]^* \\
&= \sum_\nu \langle\nu|A(-t)B(-t')\rho(K)|\nu\rangle^* \\
&= \langle A(-t)B(-t')\rangle^*,
\end{aligned} \tag{6.11.15}$$

其中，$|\nu\rangle = \hat{\mathcal{T}}^\dagger|\mu\rangle$ 。此外，在上面的第六个等式中，我们利用了反线性算子 (antilinear operator)的性质：当它交换对左右矢的作用时，需要对矩阵元取复共轭[7]；在最后一个等式中，我们利用了反幺正算子的性质：它保持基底的正交归一完备性[8]。又,

$$\langle A(-t)B(-t')\rangle^* = \langle B^\dagger(-t')A^\dagger(-t)\rangle = \langle B^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle, \tag{6.11.16}$$

其中, 我们使用了关联函数仅仅是时间差的函数的事实。结合以上两式, 我们得

$$\langle A'(t)B'(t')\rangle = \langle B^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle. \tag{6.11.17}$$

设

$$A'(t) = \varepsilon_A A(t), \tag{6.11.18}$$

$$B'(t) = \varepsilon_B B(t), \tag{6.11.19}$$

[7]设 O 是反线性算子，则

$$\langle\psi|O|\varphi\rangle = \langle\psi|(O|\varphi\rangle) = [(\langle\psi|O)|\varphi\rangle]^*.$$

[8]设 O 是反幺正算子，$O^\dagger O = OO^\dagger = I$ ，则

$$\langle\psi'|\varphi'\rangle = (\langle\psi|O^\dagger)(O|\varphi\rangle) = [\langle\psi|(O^\dagger O|\varphi\rangle)]^* = \langle\psi|\varphi\rangle^*.$$

其中, ε_A 和 ε_B 分别是算子 A 和 B 在时间反演下的宇称 (parity)。那么, 我们又有

$$\langle A'(t)B'(t')\rangle = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle A(t)B(t')\rangle. \tag{6.11.20}$$

联立上式与式 (6.11.17), 得

$$\langle B^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle A(t)B(t')\rangle. \tag{6.11.21}$$

于是, 我们有

$$\langle\langle B^\dagger(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle, \tag{6.11.22}$$

以及

$$\langle\langle B^\dagger|A^\dagger\rangle\rangle_z = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_z, \tag{6.11.23}$$

$$\langle\langle B^\dagger|A^\dagger\rangle\rangle_\omega = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega. \tag{6.11.24}$$

如果系统处于外磁场之中, 那么为了保持时间反演不变性, 还必须同时翻转磁场的方向, 即 $\mathbf{H} \to -\mathbf{H}$ 。代替以上三式, 我们分别有

$$\langle B^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle_{\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle A(t)B(t')\rangle_{-\mathbf{H}}, \tag{6.11.25}$$

$$\langle\langle B^\dagger|A^\dagger\rangle\rangle_{z,\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_{z,-\mathbf{H}}, \tag{6.11.26}$$

$$\langle\langle B^\dagger|A^\dagger\rangle\rangle_{\omega,\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega,-\mathbf{H}}. \tag{6.11.27}$$

如果 A 和 B 均是厄密算子, 此三式将化简为

$$\langle B(t)A(t')\rangle_{\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle A(t)B(t')\rangle_{-\mathbf{H}}, \tag{6.11.28}$$

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle_{z,\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_{z,-\mathbf{H}}, \tag{6.11.29}$$

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle_{\omega,\mathbf{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega,-\mathbf{H}}. \tag{6.11.30}$$

特别地, 如果 A 和 B 既是厄密算子, 又有相同的宇称, 那么

$$\langle B(t)A(t')\rangle_{\mathbf{H}} = \langle A(t)B(t')\rangle_{-\mathbf{H}}, \tag{6.11.31}$$

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle_{z,\mathbf{H}} = \langle\langle A|B\rangle\rangle_{z,-\mathbf{H}}, \tag{6.11.32}$$

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle_{\omega,\mathbf{H}} = \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega,-\mathbf{H}}. \tag{6.11.33}$$

以上这些结果在下两节中均有应用。

§6.12 广义感应率

本节, 我们将考察一种特殊的线性响应——直接响应(direct response, or direct reaction)。所谓直接响应, 也就是与外场共轭的力学量对外场的线性响应。其它力学量的响应则谓之间接响应(direct response, or direct reaction)。按照式 (6.2.3), 直接响应就是力学量 B_j 等对外场的线性响应。于是, 依式 (6.8.88) 和 (6.8.89), 我们有

$$B_j(\omega) = -\sum_k \langle\langle B_j|B_k\rangle\rangle_\omega F_k(\omega), \tag{6.12.1}$$

其中,

$$B_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}t}{2\pi}\left[\langle B_j\rangle(t) - \langle B_j\rangle_0\right]\mathrm{e}^{-i\omega t}. \tag{6.12.2}$$

若引进矩阵表示, 式 (6.12.1) 还可写为更加紧致的形式,

$$B(\omega) = \chi(\omega)F(\omega), \tag{6.12.3}$$

其中,

$$\chi_{ij}(\omega) = -\langle\langle B_i|B_j\rangle\rangle_\omega. \tag{6.12.4}$$

习惯上, 称 χ 为广义感应率矩阵(generalized susceptibility matrix)。式 (6.12.3) 是线性响应的代数形式, 较之原来的积分形式, 它更加简洁明了。

因为 χ 是推迟格林函数, 所以我们以前所得的关于推迟格林函数的所有普遍结论均适用于 χ 。以下, 我们简要讨论之。

在直接响应里, B_j 被假定为可测的。因此, 从物理上看, 它必须是厄密算子: $B_j^\dagger = B_j$ 。又由于微扰哈密顿量, 见式 (6.2.3), 是厄密的, 故外场 F_j 也应是厄密的, 也即实的: $F_i^* = F_i$ 。于是, 我们有

$$B^*(\omega) = B(-\omega), \tag{6.12.5}$$

$$F^*(\omega) = F(-\omega). \tag{6.12.6}$$

顺便, 我们指出, 直接响应要求微扰哈密顿量有特殊的形式。这是因为, 在直接响应里, B_j 必须是可测量, 而这又要求外场 F_j 必须是实的或厄密的。在一般情形下, 微扰哈密顿量难以满足这样的要求。因此, 在大多数的情形下, 人们只能获得间接响应。

现在, 既然 B_j 假定是厄密的, 那么, 按照式 (6.11.10), 我们有

$$\chi^*(\omega) = \chi(-\omega). \tag{6.12.7}$$

如果将 $\chi(\omega)$ 分为实部与虚部,

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega), \tag{6.12.8}$$

那么,

$$\chi'(-\omega) = \chi'(\omega), \tag{6.12.9}$$

$$\chi''(-\omega) = -\chi''(\omega). \tag{6.12.10}$$

也就是说, 广义感应率的实部是 ω 的偶函数, 虚部是 ω 的奇函数。利用这一点, Kramer-Krönig 关系, 见式 (6.8.70) 和 (6.8.71), 现在可以表为以下形式,

$$\chi'(\omega)=\frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega'\,\frac{\omega'}{(\omega')^2-\omega^2}\chi''(\omega), \tag{6.12.11}$$

$$\chi''(\omega)=-\frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\omega'\,\frac{\omega}{(\omega')^2-\omega^2}\chi'(\omega). \tag{6.12.12}$$

从推迟格林函数的求和定则 (6.10.1), 我们可以得到广义感应率的求和定则,

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\chi_{jk}(\omega)=-\frac{1}{2i\hbar}\langle[B_j,\,B_k]\rangle. \tag{6.12.13}$$

考虑到式 (6.12.9) 和 (6.12.10), 上式还可细化为

$$\int_0^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\chi'_{jk}(\omega)=-\frac{1}{4i\hbar}\langle[B_j,\,B_k]\rangle, \tag{6.12.14}$$

$$\int_0^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\chi''_{jk}(\omega)=0. \tag{6.12.15}$$

另外, 根据式 (6.10.7), 我们还有

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathcal{A}_{jk}(\omega)=\langle[B_j,\,B_k]\rangle, \tag{6.12.16}$$

其中 $\mathcal{A}_{jk}(\omega)$ 是格林函数的谱强度。

最后, 考虑时间反演对称性, 按照式 (6.11.30), 有

$$\chi_{jk}(\omega,\mathbf{H})=\varepsilon_j\varepsilon_k\chi_{kj}(\omega,-\mathbf{H}). \tag{6.12.17}$$

如果没有磁场, 则

$$\chi_{jk}(\omega)=\varepsilon_j\varepsilon_k\chi_{kj}(\omega). \tag{6.12.18}$$

假如 B_j 和 B_k 有相同的字称, 则

$$\chi_{jk}(\omega,\mathbf{H})=\chi_{kj}(\omega,-\mathbf{H}). \tag{6.12.19}$$

在没有外磁场时,

$$\chi_{jk}(\omega)=\chi_{kj}(\omega). \tag{6.12.20}$$

以上诸式统称为 Onsager 倒易关系 (Onsager reciprocity relations)。

§6.13 广义传导率

现在, 我们讨论直接响应的时间变化率, 也就是与外场共轭的力学量的时间导数对外场的线性响应。这种响应虽然本身属于间接响应, 但是, 它与直接响应有紧密的关系。

通常, 称力学量 A 对时间的导数 $\dot{A}$ 为流算子 (flux operator), 其定义为

$$\dot{A}=\frac{1}{i\hbar}[A,\,H], \tag{6.13.1}$$

其中, H 是系统的哈密顿量。在目前, 要考察的流算子就是微扰哈密顿量 (6.2.3) 之中的 B_j 等力学量关于的时间导数 $\dot{B}_j$ 。

易知, 在平衡态, 流算子 $\dot{B}_j$ 的统计平均值恒等于零,

$$\langle \dot{B}_i \rangle_0 = 0. \tag{6.13.2}$$

因此, 流算子的线性响应为

$$\dot{B}(\omega) = L(\omega) F(\omega), \tag{6.13.3}$$

其中,

$$\dot{B}_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \langle \dot{B}_j \rangle \, \mathrm{e}^{-i\omega t}, \tag{6.13.4}$$

$$L_{ij}(\omega) = \langle\langle \dot{B}_i | B_j \rangle\rangle_\omega. \tag{6.13.5}$$

$L(\omega)$ 就是所谓的广义传导率矩阵 (generalized conductivity matrix) 或动力系数矩阵 (kinetic coefficient matrix)。

广义传导率与广义感应率有关系,

$$L_{ij}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \langle [B_i,\, B_j] \rangle - i\omega \chi_{ij}(\omega). \tag{6.13.6}$$

其实, 上式就是推迟格林函数的运动方程。

从定义式 (6.13.1) 不难知道, 厄密算子的流算子亦是厄密算子。已知 B_j 是的厄密的, 因此, 它的流算子 $\dot{B}_j$ 必定是厄密算子。于是, 我们有

$$\dot{B}^*(\omega) = \dot{B}(-\omega), \tag{6.13.7}$$

$$L^*(\omega) = L(-\omega). \tag{6.13.8}$$

如果将广义传导率分解为实部与虚部,

$$L(\omega) = L'(\omega) + iL''(\omega), \tag{6.13.9}$$

那么,

$$L'(-\omega) = L'(\omega), \tag{6.13.10}$$

$$L''(-\omega) = -L''(\omega). \tag{6.13.11}$$

即广义传导率的实部是 ω 的偶函数, 虚部是 ω 的奇函数。因此, Kramer-Krönig 色散关系可表为

$$L'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega' \, \frac{\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} L''(\omega), \tag{6.13.12}$$

$$L''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega' \, \frac{\omega}{(\omega')^2 - \omega^2} L'(\omega). \tag{6.13.13}$$

最后, 我们还有 Onsager 倒易关系,

$$L_{jk}(\omega, \mathbf{H}) = \varepsilon_j \varepsilon_k L_{kj}(\omega, -\mathbf{H}). \tag{6.13.14}$$

作为本节的结束, 我们强调指出, 线性响应并非只用于研究直接响应, 在更多的时候, 它是用于研究非直接响应 (indirect response) 的。毕竟, 直接响应对外场的要求较严, 外场必须是实的 (经典场) 或厄密的 (量子场)。物理上, 大多数的场都不是厄密场, 例如, 电子场、质子场、中子场等等 (它们经常作为对凝聚物质的探针而使用)。另外, 尽管光子场和声子场是厄密场, 但是, 在大很多数场合, 光子和声子与物质相互作用的形式也很难满足直接响应对微扰哈密顿量的形式要求。只不过, 如上节以及本节所述, 直接响应有更好的数学物理性质而已。当然, 在直接响应存在的场合, 这些性质是十分重要的, 例如, Onsager 倒易关系。这也是我们特别讨论直接响应的原因。

§6.14 格林函数的物理意义

迄今, 我们集中研究了格林函数的数学性质, 而较少涉及格林函数的物理意义。现在, 我们就来着手讨论它。

从物理上看, 所谓外场 $F_j(t)$ 其实也就是外驱动力, 参见式 (6.2.3)。如所周知, 它可以分解为一序列单位脉冲的线性叠加,

$$F_j(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\, F_j(t')\, \delta(t-t'). \tag{6.14.1}$$

所谓单位脉冲, 用数学语言来说, 就是 Dirac delta function。上式中的 $F_j(t')$ 即是 t' 时刻单位脉冲 $\delta(t-t')$ 的线性叠加系数。因此, 为了讨论系统对外驱动力的线性响应, 我们只须讨论它对单位脉冲的线性响应就够了。对这些单位脉冲的响应作线性叠加即得一般的线性响应[9]。

下面, 我们就来具体地考虑系统对单位脉冲的线性响应。此时, 为了方便, 微扰哈密顿量可取为如下简单形式,

$$V_s(t) = B\delta(t-t'). \tag{6.14.2}$$

将它代入 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式, 易得

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_0 + \langle\langle A(t)|B(t') \rangle\rangle. \tag{6.14.3}$$

由此可见, 力学量 A 对单位脉冲的线性响应正是推迟格林函数 $\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle$ (注意：$\langle A\rangle_0$ 是关于初始平衡态的统计平均, 与外场无关)。或者, 反过来说, 推迟格林函数就是系统力学量对单位脉冲的线性响应。这正是推迟格林函数在时域空间的物理意义。它是非常直观的, 事实上, 对这些单位脉冲的响应——推迟格林函数——作线性叠加, 所得即是 Kubo-Bogoliubov 关于线性响应的一般公式。

为了考察推迟格林函数在频域空间的物理意义, 我们对它作 Fourier 分析,

$$\langle\langle A(t)|B(t') \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega\, \mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}. \tag{6.14.4}$$

[9] 熟悉广义 Fourier 分析的读者, 容易知道, 我们之所以能这么做, 乃是因为 Dirac delta function 是卷积代数的单位元。上式其实就是单位脉冲与外驱动力在时域中的卷积。

一个自然的想法是, 先将推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 延拓到复 ω 平面上, 然后借助复 ω 平面上的回路积分来计算上式。业已指出, 推迟格林函数的 Fourier 分量将以不慢于 ω^{-1} 的速度趋于零 (参见式 (6.10.10))。这样, Jordan 引理就保证了, 当 $t < t'$ 时, 上式沿复 ω 平面的上半无限大圆弧的积分为零; 当 $t > t'$ 时, 上式沿复 ω 平面的下半无限大圆弧的积分为零。由于 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 在包括实轴在内的上半复 ω 平面上解析, 因此, 当 $t < t'$ 时, 推迟格林函数恒等于零, 这是自然而又平庸的结果。非平庸的结果出现在 $t > t'$ 的情形, 这也是有实际意义的情形。此时, 回路积分依赖于推迟格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 在下半复 ω 平面上的解析性质。我们已经知道, Laplace 换式 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 在包含实轴在内的下半复 z 平面上含有单极点。注意到 Fourier 分量 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 是 Laplace 换式 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的上边极限, 因而, 实 ω 轴相对于实 z 轴在垂直向上的方向上有一无限小平移。或者, 换句话说, 将复 z 平面沿着自己的虚轴向上平移一个无限小量就得到了复 ω 平面。简言之, 作为复数, ω 与 z 满足关系: $\omega = z - i0$。该关系虽然简单, 但是重要的。依此关系, 将 Fourier 分量 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 延拓到复 ω 平面后, 复变函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 仍将是半纯的, 同 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 一样。原来属于 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的那些单极点现在都一一变成了 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega$ 的单极点。不过, 它们整体垂直向下地作了一无限小平移, 现在都出现在不包括实轴的真正的下半复 ω 平面上了。单极点的数目可能是非常之多的, 但是每一单极点对回路积分的贡献都是类似的。任它弱水三千, 只一瓢饮, 我们考察其中之一也就可以了, 设为 $\omega = \omega_0 - i\gamma$ ($\gamma > 0$)。显然, 它对回路积分的贡献为

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle \propto \mathrm{e}^{-i\omega_0(t-t')-\gamma(t-t')}. \tag{6.14.5}$$

将它代入式 (6.14.3), 得

$$\langle A\rangle - \langle A\rangle_0 \propto \mathrm{e}^{-i\omega_0(t-t')-\gamma(t-t')}. \tag{6.14.6}$$

由此可见, 格林函数的每一单极点都会对力学量的统计平均值贡献一个振荡项。振荡的频率恰好等于此极点实部之绝对值, 即 $|\omega_0|$, 而振荡的寿命则为此极点虚部绝对值之倒数, 即 $1/\gamma$。如果单极点的虚部是有限大小的, 则相应的振荡将是衰减的; 如果单极点的虚部为无限小, 那么相应的振荡就是不衰减的, 就是完美的 (perfect)。由于格林函数本身完全来源于系统的统计平均, 与外场无关, 因此, 这些振荡反应了系统的本征特性, 习惯上, 称之为系统的元激发 (elementary excitations) 或准粒子 (quasi-particles)。这样, 我们就得到了推迟格林函数在频域空间的物理意义: 它的单极点反映了系统的元激发, 单极点的实部描写元激发的能量, 而单极点的虚部则描写元激发的寿命。

§6.15 Matsubara 格林函数

在本节，我们将简单地介绍一下 Matsubara 格林函数，主要就是双时 Matsubara 格林函数，目的是从另外一个侧面来理解涨落耗散定理。

在引入 Matsubara 格林函数之前，我们先介绍虚时 Heisenberg 绘景。设 O 为 Schrödinger 绘景中的任一算子，它在虚时 Heisenberg 绘景里的形式定义如下，

$$O(\tau) = \mathrm{e}^{\frac{1}{\hbar}K\tau} O\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}K\tau}, \quad 0 \le \tau \le \beta\hbar. \tag{6.15.1}$$

这里 K 算子的意义同前，见式 (6.3.8)。由上式可见，$O(\tau)$ 是定义在有限区间上的。另外，照这样的

定义，算子 $O(\tau)$ 与 $O^\dagger(\tau)$ 不是相互厄密共轭的，后者是 $O^\dagger$ 在虚时 Heisenberg 绘景里的形式，

$$O^\dagger(\tau) = \mathrm{e}^{\frac{1}{\hbar}K\tau} O^\dagger \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}K\tau}, \quad 0 \le \tau \le \beta\hbar. \tag{6.15.2}$$

Matsubara 格林函数亦称温度格林函数 (Temperature Green function)，其定义如下，

$$G(\tau_1, \cdots, \tau_n) := -\mathrm{Tr}\big(\mathcal{T}_\tau \{O_1(\tau_1) \cdots O_n(\tau_n)\}\big), \quad 2 \le n \in \mathbb{Z}. \tag{6.15.3}$$

上式是 n 点 Matsubara 格林函数，实际中，应用最多的是两点 Matsubara 格林函数，也就是双时 Matsubara 格林函数，

$$\begin{aligned}\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle &= -\mathrm{Tr}\big(\mathcal{T}_\tau \{A(\tau)B(\tau')\}\big) \\ &= -\theta(\tau - \tau')\langle A(\tau)B(\tau')\rangle \mp \theta(\tau' - \tau)\langle B(\tau')A(\tau)\rangle.\end{aligned} \tag{6.15.4}$$

显然，

$$\langle\langle B(\tau')A(\tau)\rangle\rangle = \pm\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle. \tag{6.15.5}$$

有时，为了方便，我们也将 $\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle$ 记为 $G_{AB}(\tau, \tau')$，

$$G_{AB}(\tau, \tau') = \langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle. \tag{6.15.6}$$

容易证明，双时 Matsubara 格林函数 $G_{AB}(\tau, \tau')$ 只是时间差 $\tau - \tau'$ 的函数，即

$$G_{AB}(\tau, \tau') = G_{AB}(\tau - \tau'), \quad -\beta\hbar \le \tau - \tau' \le \beta\hbar. \tag{6.15.7}$$

由此可见，双时 Matsubara 格林函数也是定义在有限区间上的。同双时推迟与超前格林函数相比，双时温度格林函数与统计平均的关系更为直接，

$$\langle AB\rangle = -\lim_{\tau \to 0+} G_{AB}(\tau), \tag{6.15.8}$$

$$\langle BA\rangle = \mp\lim_{\tau \to 0-} G_{AB}(\tau). \tag{6.15.9}$$

这也是我们可以籍助温度格林函数讨论涨落耗散定理的基本原因。

双时温度格林函数有一条很重要的性质：它关于每一个变量都是周期或反周期的，即

$$G_{AB}(0, \tau') = \pm G_{AB}(\beta\hbar, \tau'), \tag{6.15.10a}$$

$$G_{AB}(\tau, 0) = \pm G_{AB}(\tau, \beta\hbar). \tag{6.15.10b}$$

我们只证明第一个，第二个的证明是类似的。注意到统计算子 ρ 的形式，

$$\rho(K) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta K}}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})}, \tag{6.15.11}$$

我们有

$$
\begin{aligned}
G_{AB}(0,\tau') &= \mp\langle B(\tau')A(0)\rangle = \mp\frac{\mathrm{Tr}\big(B(\tau')A(0)\mathrm{e}^{-\beta K}\big)}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})} \\
&= \mp\frac{\mathrm{Tr}\big(A(0)\mathrm{e}^{-\beta K}B(\tau')\big)}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})} = \mp\frac{\mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{-\beta K}\mathrm{e}^{\beta K}A(0)\mathrm{e}^{-\beta K}B(\tau')\big)}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})} \\
&= \mp\frac{\mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{\beta K}A(0)\mathrm{e}^{-\beta K}B(\tau')\mathrm{e}^{-\beta K}\big)}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})} = \mp\frac{\mathrm{Tr}\big(A(\beta\hbar)B(\tau')\mathrm{e}^{-\beta K}\big)}{\mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\beta K})} \\
&= \mp\langle A(\beta\hbar)B(\tau')\rangle = \pm G_{AB}(\beta\hbar,\tau'). \qquad (6.15.12)
\end{aligned}
$$

得证。由式 (6.15.10)，容易得知

$$
G_{AB}(\tau) = \begin{cases} \pm G_{AB}(\tau-\beta\hbar), & 0\le\tau\le\beta\hbar \\ \pm G_{AB}(\tau+\beta\hbar), & -\beta\hbar\le\tau\le 0. \end{cases} \qquad (6.15.13)
$$

如所周知，对于一个定义在有限区间上分段连续可微的实函数，我们总可以作 Fourier 级数展开。Matsubara 格林函数 $G_{AB}(\tau)$ 显然就是这样的实函数，因此，我们有

$$
\frac{1}{2}\big[G_{AB}(\tau+)+G_{AB}(\tau-)\big] = \frac{1}{2\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} G_{AB}(i\omega_n)\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}, \qquad (6.15.14)
$$

其中，

$$
G_{AB}(i\omega_n) = \int_{-\beta\hbar}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}, \qquad (6.15.15)
$$

$$
\omega_n = n\pi(\beta\hbar)^{-1}. \qquad (6.15.16)
$$

以上的展开当然是在点态收敛的意义下成立的。注意到式 (6.15.13)，我们有

$$
\begin{aligned}
G_{AB}(i\omega_n) &= \int_{-\beta\hbar}^{0}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} + \int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} \\
&= \pm\int_{-\beta\hbar}^{0}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau+\beta\hbar)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} + \int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} \\
&= \pm\int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n(\tau+\beta\hbar)} + \int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} \\
&= \big(1\pm\mathrm{e}^{i\omega_n\beta\hbar}\big)\int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau} \\
&= \big(1\pm\mathrm{e}^{in\pi}\big)\int_{0}^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}. \qquad (6.15.17)
\end{aligned}
$$

上式意味着，在 Bose 情形下，

$$
G_{AB}(i\omega_n) = \begin{cases} 2\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}, & n=2k \\ 0, & n=2k+1, \end{cases} \qquad k\in\mathbb{Z}. \qquad (6.15.18)
$$

同样，在 Fermi 情形下，

$$
G_{AB}(i\omega_n) = \begin{cases} 2\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}, & n=2k+1 \\ 0, & n=2k, \end{cases} \qquad k\in\mathbb{Z}. \qquad (6.15.19)
$$

作为结果，我们有

$$\frac{1}{2}\big[G_{AB}(\tau+)+G_{AB}(\tau-)\big]=\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}G_{AB}(i\omega_n)\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau},\tag{6.15.20}$$

其中，

$$G_{AB}(i\omega_n)=\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,G_{AB}(\tau)\,\mathrm{e}^{i\omega_n\tau},\tag{6.15.21}$$

$$\omega_n=\begin{cases}2n\pi(\beta\hbar)^{-1}, & \text{for Bose case}\\(2n+1)(\beta\hbar)^{-1}, & \text{for Fermi case.}\end{cases}\tag{6.15.22}$$

习惯上，称上式中的 ω_n 为 Matsubara 频率。

特别地，当 $\tau\in(-\beta\hbar,\,0)\cup(0,\,\beta\hbar)$ 时，$G_{AB}(\tau)$ 连续可微，

$$\frac{1}{2}\big[G_{AB}(\tau+)+G_{AB}(\tau-)\big]=G_{AB}(\tau).\tag{6.15.23}$$

于是，

$$G_{AB}(\tau)=\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}G_{AB}(i\omega_n)\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau},\quad \tau\in(-\beta\hbar,\,0)\cup(0,\,\beta\hbar).\tag{6.15.24}$$

由双时温度格林函数的定义可知，$\tau=0$ 是 $G_{AB}(\tau)$ 的第一类间断点，因此，当 $\tau=0$ 时，

$$\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}G_{AB}(i\omega_n)=\frac{1}{2}\big[-\langle AB\rangle\mp\langle BA\rangle\big].\tag{6.15.25}$$

同推迟和超前格林函数相比，$G_{AB}(i\omega_n)$ 自然可以称为 Matsubara 格林函数的谱。下面，我们来讨论它的 Lehmann 表示。首先，式 (6.15.21)表明

$$G_{AB}(i\omega_n)=-\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,\langle A(\tau)B\rangle\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}.\tag{6.15.26}$$

因此，我们先寻找关联函数 $\langle A(\tau)B\rangle$ 的 Lehmann 表示，

$$\begin{aligned}\langle A(\tau)B\rangle&=\frac{1}{Q}\mathrm{Tr}\left(A(\tau)B\mathrm{e}^{-\beta K}\right)\\&=\frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\langle\nu|A(\tau)|\mu\rangle\langle\mu|B\mathrm{e}^{-\beta K}|\nu\rangle\\&=\frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\nu}\langle\nu|\mathrm{e}^{\frac{1}{\hbar}K\tau}A\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}K\tau}|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\\&=\frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\nu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}(K_\mu-K_\nu)\tau}.\end{aligned}\tag{6.15.27}$$

将之代入式 (6.15.26)，在 Fermi 情形下，我们得

$$G_{AB}(i\omega_n)=\frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}+1\right]\frac{1}{i\omega_n-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}.\tag{6.15.28}$$

如果是 Bose 情形，则有

$$G_{AB}(i\omega_n) = \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{K_\mu\neq K_\nu} \mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}-1\right]\frac{1}{i\omega_n-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}$$
$$-\delta_{n,0}\,\beta\hbar\frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{K_\mu=K_\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle. \tag{6.15.29}$$

以上两式就是双时 Matsubara 格林函数的 Lehmann 表示。

在 Fermi 情形下，我们定义函数 $g_{AB}(z)$ 如下，

$$g_{AB}(z) := \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}+1\right]\frac{1}{z-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}. \tag{6.15.30}$$

将它与式 (6.6.8) 和 (6.6.9) 对比，易知

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle_z = \hbar^{-1}g_{AB}(z). \tag{6.15.31}$$

可见，除了相差一个常量 $\hbar$ 外， $g_{AB}(z)$ 与推迟和超前格林函数的谱表示 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 是一样的。如果将 $g_{AB}(z)$ 与式 (6.15.28) 对比，则又显然有

$$G_{AB}(i\omega_n) = g_{AB}(z)\big|_{z=i\omega_n}. \tag{6.15.32}$$

可见，Matsubara 格林函数的谱表示 $G_{AB}(i\omega_n)$ 仅仅是推迟和超前格林函数谱表示 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 在虚轴上一些特殊点 $z = i\omega_n$ 处的取值。在这种意义下，人们常常说 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 是 $G_{AB}(i\omega_n)$ 的在复平面上的解析延拓。如果人们用某种办法先获得了 Matsubara 格林函数的谱表示 $G_{AB}(i\omega_n)$，那么，只须将变量 $i\omega_n$ 替换为复变量 z，人们就得到了推迟和超前格林函数谱表示 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$。这种解析延拓方法与格林运动方程完全不同，是一种新的求解推迟和超前格林函数的方法，在实际中，也很常用。由于 Matsubara 格林函数可以用 Feynman 图形技术求解，因此，解析延拓将推迟和超前格林函数与 Feynman 图联系了起来。

最后，还有三点值得我们注意：

1. $g_{AB}(z)$ 在除实轴外的上、下半平面上都是解析的。所有的 Matsubara 频率，

$$z = i\omega_n = i(2n+1)\pi(\beta\hbar)^{-1}, \quad n\in\mathbb{Z}, \tag{6.15.33}$$

   都分布在 $g_{AB}(z)$ 的解析区域之内。

2. $g_{AB}(z)$ 在复平面的原点 $z=0$ 上一般是不解析的。

3. 在复平面上的无穷远处，$g_{AB}(z)$ 有渐近行为，

$$g_{AB}(z) \sim \frac{\langle\{A,B\}\rangle}{z}, \quad z\to\infty. \tag{6.15.34}$$

这三点在我们将来讨论频率求和时是重要的。

现在，我们来讨论 Bose 情形。我们定义 $g_{AB}(z)$ 如下，

$$g_{AB}(z) := \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{K_\mu \neq K_\nu} \mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}-1\right]\frac{1}{z-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}. \tag{6.15.35}$$

注意到 Bose 型的 Matsubara 频率为

$$z = i\omega_n = i2n\pi(\beta\hbar)^{-1}, \quad n\in\mathbb{Z}, \tag{6.15.36}$$

因此，这样定义的 $g_{AB}(z)$ 在所有的 Matsubara 频率处都是解析的。

显然，

$$\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}-1=0, \quad K_\mu = K_\nu. \tag{6.15.37}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned} g_{AB}(z) = \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}-1\right] \\ \times\frac{1}{z-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}, \quad \mathrm{Im}(z)\neq 0. \end{aligned} \tag{6.15.38}$$

由此，立即可知，

$$g_{AB}(z) = \hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z, \quad \mathrm{Im}(z)\neq 0. \tag{6.15.39}$$

也就是说，当 $\mathrm{Im}(z)\neq 0$ 时，$g_{AB}(z)$ 与推迟和超前格林函数的谱表示 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 本质上是等价的。另外，

$$g_{AB}(z)\big|_{z=i\omega_n} = G_{AB}(i\omega_n) + \beta\hbar\, c_{AB}\,\delta_{n,0}, \tag{6.15.40}$$

其中，

$$c_{AB} = \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}^{K_\mu = K_\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle. \tag{6.15.41}$$

由以上三式可知，一般说来，Bose 型温度格林函数同推迟和超前格林函数没有简单的解析延拓关系，除非 $c_{AB}=0$。这是 Bose 情形与 Fermi 情形根本不同的地方，前者比后者要复杂。

这儿，值得指出的是，如下所定义的复变函数 $\tilde{g}_{AB}(z)$，

$$\tilde{g}_{AB}(z) := \frac{1}{Q}\sum_{\mu,\nu}\mathrm{e}^{-\beta K_\mu}\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|B|\nu\rangle\left[\mathrm{e}^{\beta(K_\mu-K_\nu)}-1\right]\frac{1}{z-(K_\mu-K_\nu)/\hbar}, \tag{6.15.42}$$

在复平面的原点 $z=0$ 上可能是不解析的，因此，它不能保证在所有的 Bose 型 Matsubara 频率处都是解析的，尽管我们仍然有

$$\tilde{g}_{AB}(z) = \hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z, \quad \mathrm{Im}(z)\neq 0. \tag{6.15.43}$$

以后，我们将会知道，这种在坐标原点处的非解析性将导致频率求和的困难。

总之，在 Bose 情形下，

$$g_{AB}(z) = \begin{cases} \hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(r)}, & \mathrm{Im}(z)>0 \\ \hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z^{(a)}, & \mathrm{Im}(z)<0 \\ G_{AB}(i\omega_n)+\beta\hbar\, c_{AB}\,\delta_{n,0}, & z=i\omega_n. \end{cases} \tag{6.15.44}$$

最后，我们还有：

1. $g_{AB}(z)$ 在复平面的原点 $z=0$ 上是解析的，它在除实轴外的上、下半平面上也是解析的。所有的 Matsubara 频率，

$$z = i\omega_n = i2n\pi(\beta\hbar)^{-1}, \quad n \in \mathbb{Z}, \tag{6.15.45}$$

都分布在 $g_{AB}(z)$ 的解析区域之内。

2. 在无限远处，$g_{AB}(z)$ 满足

$$g_{AB}(z) \sim \frac{\langle [A, B] \rangle}{z}, \quad z \to \infty. \tag{6.15.46}$$

在我们将来讨论 Bose 型 Matsubara 频率求和时，这两点是特别重要的。

现在，我们回到双时温度格林函数本身。对于 Fermi 情形，我们有

$$G_{AB}(\tau) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_{AB}(i\omega_n)\, \mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}, \quad \tau \in (-\beta\hbar,\, 0) \cup (0,\, \beta\hbar). \tag{6.15.47}$$

对于 Bose 情形，我们有

$$G_{AB}(\tau) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_{AB}(i\omega_n)\, \mathrm{e}^{-i\omega_n\tau} + c_{AB}, \quad \tau \in (-\beta\hbar,\, 0) \cup (0,\, \beta\hbar). \tag{6.15.48}$$

由是可知，人们要从谱函数回到格林函数本身必然涉及对 Matsubara 频率的求和。下面，我们就来讨论它。

为此，我们先引进复变函数 $f(z)$，

$$f(z) := \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar z} \mp 1}, \quad z \in \mathbb{C}. \tag{6.15.49}$$

显然，它是 Bose 分布和 Fermi 分布在复平面上的解析延拓。易知，$f(z)$ 是亚纯函数，它的单极点都分布在虚轴上，而且恰好就是全部的 Matsbara 频率，不多也不少，即

$$z = i\omega_n, \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \tag{6.15.50}$$

函数 $f(z)$ 有两条常用性质，

$$f(z) + f(-z) = \mp 1, \tag{6.15.51}$$

$$f(z) - f(-z) = \pm \left[\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar z\right)\right]^{\mp}. \tag{6.15.52}$$

由 $f(z)$，我们再引进实变复值函数 $g(\tau)$ 如下，

$$g(\tau) := \begin{cases} \mp f(z)\mathrm{e}^{-z\tau}, & -\beta\hbar \le \tau < 0 \\ \pm f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau}, & 0 \le \tau \le \beta\hbar, \end{cases} \tag{6.15.53}$$

其中，z 是复参数，并且

$$z \ne i\omega_n, \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \tag{6.15.54}$$

显然，$g(\tau)$ 分段连续可微。如果 $-\beta\hbar<\tau<0$，那么 $0<\tau+\beta\hbar<\beta\hbar$。于是，

$$\begin{aligned}
g(\tau+\beta\hbar) &= \pm f(-z)\mathrm{e}^{-z(\tau+\beta\hbar)} = \pm f(-z)\mathrm{e}^{-z\beta\hbar}\mathrm{e}^{-z\tau} \\
&= \pm\frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar z}}{\mathrm{e}^{-\beta\hbar z}\mp 1}\mathrm{e}^{-z\tau} = \pm\frac{1}{1\mp\mathrm{e}^{\beta\hbar z}}\mathrm{e}^{-z\tau} \\
&= -\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar z}\mp 1}\mathrm{e}^{-z\tau} = -f(z)\mathrm{e}^{-z\tau} = \pm g(\tau).
\end{aligned} \tag{6.15.55}$$

上式说明 $g(\tau)$ 具有周期性或反周期性，

$$g(\tau+\beta\hbar) = \pm g(\tau), \quad -\beta\hbar<\tau<0. \tag{6.15.56}$$

由此可知，

$$\frac{1}{2}\big[g(\tau+)+g(\tau-)\big] = \frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} g(i\omega_n)\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}, \tag{6.15.57}$$

其中，

$$g(i\omega_n) = \int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\, g(\tau)\mathrm{e}^{i\omega_n\tau}. \tag{6.15.58}$$

将 $g(\tau)$ 的定义代入上式，得

$$\begin{aligned}
g(i\omega_n) &= \pm f(-z)\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\,\mathrm{e}^{(i\omega_n-z)\tau} = \pm f(-z)\frac{\mathrm{e}^{(i\omega_n-z)\beta\hbar}-1}{i\omega_n-z} \\
&= \pm f(-z)\left(\pm\mathrm{e}^{-\beta\hbar z}-1\right)\frac{1}{i\omega_n-z} = f(-z)\left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar z}\mp 1\right)\frac{1}{i\omega_n-z} \\
&= \frac{1}{i\omega_n-z}.
\end{aligned} \tag{6.15.59}$$

作为结果，我们有

$$\frac{1}{2}\big[g(\tau+)+g(\tau-)\big] = \frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}. \tag{6.15.60}$$

上式蕴含着有三个重要的结论，

$$\mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau} = f(z)\mathrm{e}^{-z\tau}, \quad -\beta\hbar<\tau<0, \tag{6.15.61}$$

$$\mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z} = \frac{1}{2}\left[f(z)\mathrm{e}^{-z0-}-f(-z)\mathrm{e}^{-z0+}\right], \tag{6.15.62}$$

$$\mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau} = -f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau}, \quad 0<\tau<\beta\hbar. \tag{6.15.63}$$

第一式和第三式可用于含时的频率求和，第二式可用于不含时的频率求和。此外，在极限下，我们还有

$$\lim_{\tau\to 0+}\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\mathrm{e}^{\pm i\omega_n\tau} = f(\pm z). \tag{6.15.64}$$

现在，让我们再次回到双时温度格林函数本身。对于 Fermi 情形，由于 $g_{AB}(z)$ 在上、下半平面均解析，因此，由柯西定理[10]，我们有

$$g_{AB}(i\omega_n) = \oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\frac{g_{AB}(z)}{z - i\omega_n}, \tag{6.15.65}$$

其中，C 是一个环绕虚轴的围道，原点除外，如图？。围道 C 包含所有的 Fermi 型 Matsubara 频率，见式 (6.15.33)。这儿，围道之所以分居实轴的上下两边，在原点处断开，是因为，如前所述，$g_{AB}(z)$ 在原点处一般是不解析的。于是，当 $\tau \in (-\beta\hbar,\,0) \cup (0,\,\beta\hbar)$ 时，我们有

$$\begin{aligned} G_{AB}(\tau) &= \frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\frac{g_{AB}(z)}{z - i\omega_n}\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau} \\ &= -\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)\left(\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n - z}\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}\right). \end{aligned} \tag{6.15.66}$$

当 $-\beta\hbar < \tau < 0$ 时，利用含时的频率求和公式 (6.15.61)，得

$$G_{AB}(-\beta\hbar < \tau < 0) = -\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z\tau}. \tag{6.15.67}$$

注意到函数 $f(z)$ 的定义以及式 (6.15.34)，易知

$$g_{AB}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z\tau} \to \begin{cases} \frac{1}{z}\mathrm{e}^{-(\beta\hbar+\tau)z}, & |z| \to \infty,\ \mathrm{Re}(z) > 0 \\ \frac{1}{z}\mathrm{e}^{-\tau z}, & |z| \to \infty,\ \mathrm{Re}(z) < 0. \end{cases} \tag{6.15.68}$$

于是，由 Jordon 引理，上式被积函数在无限大圆弧 Γ 上的积分等于零。又，$g_{AB}(z)$ 在不包括实轴在内的上、下半复平面上解析，因此，积分围道可以从 C 连续地变形至 $g_{AB}(z)$ 枝切 (即实轴) 的上、下边口 C'。这样，我们就有

$$G_{AB}(-\beta\hbar < \tau < 0) = -\oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z\tau} = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(\omega)\mathrm{e}^{-\omega\tau}, \tag{6.15.69}$$

其中，$\mathcal{A}(\omega)$ 是格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的谱强度，

$$\mathcal{A}(\omega) = i[g_{AB}(\omega + i0) - g_{AB}(\omega - i0)] = i\hbar[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0} - \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}]. \tag{6.15.70}$$

当 $0 < \tau < \beta\hbar$ 时，利用含时的频率求和公式 (6.15.63)，得

$$G_{AB}(0 < \tau < \beta\hbar) = \oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau}. \tag{6.15.71}$$

现在，

$$g_{AB}(z)f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau} \to \begin{cases} \frac{1}{z}\mathrm{e}^{-\tau z}, & |z| \to \infty,\ \mathrm{Re}(z) > 0 \\ \frac{1}{z}\mathrm{e}^{(\beta\hbar-\tau)z}, & |z| \to \infty,\ \mathrm{Re}(z) < 0. \end{cases} \tag{6.15.72}$$

[10]注意到柯西公式，

$$f(z) = \oint \frac{\mathrm{d}z'}{2\pi i}\,\frac{1}{z' - z}f(z'),$$

与 Dirac δ 函数的类似性，

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x'\,\delta(x - x')f(x'),$$

易知，这里频率求和的处理同引进态密度的方法是一样的。

因此，由 Jordon 引理，上式被积函数在无限大圆弧 Γ 上的积分同样等于零。于是，我们也就同样有

$$G_{AB}(0<\tau<\beta\hbar)=\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau}=-\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(-\omega)\mathrm{e}^{-\omega\tau}. \tag{6.15.73}$$

至此，我们可以求统计平均了。利用式 (6.15.8) 和 (6.15.9)，得

$$\langle BA\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(\omega), \tag{6.15.74}$$

$$\langle AB\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(-\omega). \tag{6.15.75}$$

这样，我们就重新证得了 Fermi 情形的涨落耗散定理。这个新的证明显示，边极限本质上来源于环绕格林函数枝切的围道积分[11]。

对于 Bose 情形，由于 $g_{AB}(z)$ 在上、下半平面以及坐标原点上解析，因此，我们有

$$g_{AB}(i\omega_n)=\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\frac{g_{AB}(z)}{z-i\omega_n}, \tag{6.15.76}$$

其中，C 是一个环绕虚轴的围道，如图?，它包含所有的 Bose 型 Matsubara 频率，见式 (6.15.45)。围道 C 由两条平行于虚轴的直线构成，它们分居虚轴的左右两侧，并且紧邻虚轴。在这两条平行直线之间的区域上，$g_{AB}(z)$ 是解析的，没有奇点。于是，当 $\tau\in(-\beta\hbar,\,0)\cup(0,\,\beta\hbar)$ 时，我们有

$$G_{AB}(\tau)=\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)\left(-\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\,\mathrm{e}^{-i\omega_n\tau}\right)+c_{AB}. \tag{6.15.77}$$

进一步，利用公式 (6.15.61)，我们得

$$G_{AB}(-\beta\hbar<\tau<0)=\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z\tau}+c_{AB}. \tag{6.15.78}$$

这儿，提请注意的是，如果函数 $g_{AB}(z)$ 象 $\tilde{g}_{AB}(z)$ 那样不能保证在原点 $z=0$ 处的解析性，那么，上面两式就不成立了，人们就只能寻找其它的频率求和办法了。从物理上看，这很难，因为那样的话，Bose 分布 $f(z)$ 就用不上了，这必然导致结果与系统的物理本性相违背。现在，同 Fermi 情形一样，由有式 (6.15.46)，上式中的被积函数同样在无限大圆弧 Γ 上的积分等于零。另外，函数 $g_{AB}(z)$ 也同样在上、下半平面上解析，因此，这里的积分围道也可以由 C 连续地变形至 $g_{AB}(z)$ 枝切 (即除原点以外的左、右实轴) 的上下边口 C'。这样，我们就有

$$\begin{aligned}G_{AB}(-\beta\hbar<\tau<0)&=\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z\tau}+c_{AB}\\&=-\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(\omega)\mathrm{e}^{-\omega\tau}+c_{AB},\end{aligned} \tag{6.15.79}$$

[11] 有时，直接用围道积分和留数定理来计算统计平均也很方便，

$$\langle BA\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z f(z),$$

$$\langle AB\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(-z)=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\hbar\langle\langle A|B\rangle\rangle_z f(-z).$$

其中，$\mathcal{A}(\omega)$ 是格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的谱强度，

$$\mathcal{A}(\omega)=i[g_{AB}(\omega+i0)-g_{AB}(\omega-i0)]=i\hbar[\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0}]. \tag{6.15.80}$$

完全类似地，我们有

$$\begin{aligned}G_{AB}(0<\tau<\beta\hbar)&=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(-z)\mathrm{e}^{-z\tau}+c_{AB}\\&=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(-\omega)\mathrm{e}^{-\omega\tau}+c_{AB}.\end{aligned} \tag{6.15.81}$$

同 Fermi 情形一样，利用式 (6.15.8) 和 (6.15.9)，我们得

$$\langle BA\rangle=\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(\omega)+c_{AB}, \tag{6.15.82}$$

$$\langle AB\rangle=-\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega)f(-\omega)+c_{AB}. \tag{6.15.83}$$

如前所述，涨落耗散定理 (6.9.20) 中的常数 c 等于式 (6.9.35) 中的常数 c 除以 2π 。对比式 (6.15.41)与式 (6.9.35)，可知这里的常数 c_{AB} 同式 (6.9.20) 中的常数 c 是完全一样的。如是，我们又重新证得了 Bose 情形下的涨落耗散定理。在此，我们看到，这儿的主值与边极限本质上来源于环绕复变函数 $g_{AB}(z)$ 枝切的围道积分[12]。主值的出现反映了复变函数 $g_{AB}(z)$ 在原点解析的事实，这是因为复变函数 $g_{AB}(z)$ 的枝切同格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle_z$ 的枝切微有不同，后者不能保证在原点上解析。

从以上的推导可以看出，涨落耗散定理中出现的常数项原则上可以通过温度格林函数定出。然而，这只是原则上如此，因为要这样做的话，我们就必须象式 (6.15.29) 那样，将温度格林函数的谱表示严格地劈裂成正常与反常两部分。同时，还不难看出，将谱表示的反常部分除以 $\beta\hbar$ 就得到涨落耗散定理中的常数项，将谱表示的正常部分作频率求和就得到涨落耗散定理中的正常项，二者一一对应。在实际应用中，这样的严格劈裂一般是做不到的，因为温度格林函数的谱表示往往需要作自洽的计算才能获得。正因如此，在实际应用中，人们一般还是采用各态历经假定来确定涨落耗散定理中出现的常数项。在各态历经的假定之下，人们有

$$c_{\tilde{A}\tilde{B}}=0. \tag{6.15.84}$$

于是，从式 (6.15.40)，我们得

$$g_{\tilde{A}\tilde{B}}(z)\big|_{z=i\omega_n}=G_{\tilde{A}\tilde{B}}(i\omega_n), \tag{6.15.85}$$

可见，同 Fermi 情形一样，此时推迟与超前格林函数同温度格林函数有很简单的解析延拓关系，例如，

$$G_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}(i\omega_n)\ \Rightarrow\ \langle\langle\rho(\mathbf{r})|\rho(\mathbf{r}')\rangle\rangle_z, \tag{6.15.86}$$

[12] 同 Fermi 情形一样，有时，直接用围道积分和留数定理来计算统计平均更为方便。在各态历经的假定下，有

$$\langle BA\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(z)+\langle A\rangle\langle B\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\hbar\langle\langle\tilde{A}|\tilde{B}\rangle\rangle_z f(z)+\langle A\rangle\langle B\rangle,$$

$$\langle AB\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,g_{AB}(z)f(-z)+\langle A\rangle\langle B\rangle=-\oint_{C'}\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\hbar\langle\langle\tilde{A}|\tilde{B}\rangle\rangle_z f(-z)+\langle A\rangle\langle B\rangle.$$

其中，$\rho(\mathbf{r})$ 是系统的粒子数密度。关于各态历经假定，情况同 Lagrange 乘子法有点类似，在实际应用中，人们一般不做理论上严格的检验，而是看最后的结果在物理上是否合理。本书中也如此，我们同样是在各态历经的假定之下来使用涨落耗散定理与温度格林函数的解析延拓的。

自然，人们也可尝试用运动方程来求解温度格林函数。注意到

$$-\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}O(\tau)=[O,\,K](\tau), \tag{6.15.87}$$

我们有

$$-\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle=\hbar\langle[A,\,B]\rangle\delta(\tau-\tau')+\langle\langle[A,\,K](\tau)B(\tau')\rangle\rangle. \tag{6.15.88}$$

作 Fourier 变换，得

$$i\hbar\omega_n\,\frac{1}{\hbar}\langle\langle AB\rangle\rangle_{i\omega_n}=\langle[A,\,B]\rangle+\frac{1}{\hbar}\langle\langle[A,\,K]B\rangle\rangle_{i\omega_n}. \tag{6.15.89}$$

已经知道，推迟与超前格林函数运动方程的解是存在的，

$$\hbar z\langle\langle A|B\rangle\rangle_z=\langle[A,\,B]\rangle+\langle\langle[A,\,K]|B\rangle\rangle_z. \tag{6.15.90}$$

又，如上所述，在 Fermi 以及 Bose 情形下，我们分别有

$$\begin{aligned}\langle\langle A|B\rangle\rangle_z\Big|_{z=i\omega_n}&=\frac{1}{\hbar}\langle\langle AB\rangle\rangle_{i\omega_n},\quad\forall n\in\mathbb{Z},\\ \langle\langle A|B\rangle\rangle_z\Big|_{z=i\omega_n}&=\frac{1}{\hbar}\langle\langle\tilde{A}\tilde{B}\rangle\rangle_{i\omega_n},\quad\forall n\in\mathbb{Z}.\end{aligned} \tag{6.15.91}$$

因此，Fermi 型温度格林函数以及涨落式 Bose 型温度格林函数皆可由运动方程求解。同时，不难看出，在这两种情形下，推迟与超前格林函数运动方程的解更具一般性，温度格林函数运动方程的解，只是这种一般解在一些个别点上的取值而已：只须求得前者，然后再令 $z=i\omega_n,\ \forall n\in\mathbb{Z}$，即得后者。

由以上讨论可知，在 Bose 情形下，运动方程 (6.15.89) 的解只能决定涨落格林函数 $\langle\langle\tilde{A}|\tilde{B}\rangle\rangle_{i\omega_n}$。至于别的情形，则尚需再补充其它的一些信息才能定解，这是因为

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle=\langle\langle\tilde{A}(\tau)\tilde{B}(\tau')\rangle\rangle+\langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{6.15.92}$$

这导致

$$\langle\langle AB\rangle\rangle_{i\omega_n}=\langle\langle\tilde{A}\tilde{B}\rangle\rangle_{i\omega_n}+\langle A\rangle\langle B\rangle\,\delta_{n,0}. \tag{6.15.93}$$

因此，当

$$\langle A\rangle\langle B\rangle\neq 0 \tag{6.15.94}$$

时，温度格林函数运动方程 (6.15.89) 在 $n=0$ 的解必与真值之间有一常数的差别。职是之故，运动方程方法不是求解温度格林函数的最优选择。温度格林函数的最优解法是图形方法。

温度格林函数有一个重要的性质，它是推迟与超前格林函数所没有的。设系统是由两个独立的子系构成的，子系之间没有相互作用，那么，

$$K=K_1+K_2, \tag{6.15.95}$$

其中，K 、K_1 、K_2 的意义同前，见式 (6.3.8)。算子 K 属于总系统，K_1 和 K_2 则分属两个子系。物理上，这种构造通常作为未微扰问题而出现。再设

$$A = A_1 A_2, \tag{6.15.96}$$

$$B = B_1 B_2, \tag{6.15.97}$$

其中，A_1 和 B_1 属于子系 1 ，A_2 和 B_2 属于子系 2 。那么，我们有因子分解：

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle = \mp\langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle\langle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle\rangle, \tag{6.15.98}$$

其中，正号对应于 A_1 、B_1 、A_2 、B_2 均是 Fermi 型算子的情况，负号则对应于其它的情形[13]。事实上，关于 A_1 、B_1 、A_2 、B_2 这四个算子，总共只有四种可能的情况：1、A_1 、B_1 、A_2 、B_2 均是 Bose 型算子；2、A_1 、B_1 、A_2 、B_2 均是 Fermi 型算子；3、A_1 和 B_1 是 Bose 型算子，A_2 和 B_2 是 Fermi 型算子；4、A_1 和 B_1 是 Fermi 型算子，A_2 和 B_2 是 Bose 型算子。在前两种情况，A 和 B 均是 Bose 型算子；在后两种情况，A 和 B 均是 Fermi 型算子。下面，我们只证明第二种情况，其它三种情况留给读者作为练习。

在 A_1 、B_1 、A_2 、B_2 均是 Fermi 型算子的情况下，如果 $\tau > \tau'$ ，那么，

$$\begin{aligned}\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle &= -\langle A(\tau)B(\tau')\rangle = -\langle A_1(\tau)A_2(\tau)B_1(\tau')B_2(\tau')\rangle \\ &= \langle A_1(\tau)B_1(\tau')A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle = \langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle \\ &= \langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle\langle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle\rangle;\end{aligned} \tag{6.15.99}$$

而如果 $\tau < \tau'$ ，则

$$\begin{aligned}\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle &= -\langle B(\tau')A(\tau)\rangle = -\langle B_1(\tau')B_2(\tau')A_1(\tau)A_2(\tau)\rangle \\ &= \langle B_1(\tau')A_1(\tau)B_2(\tau')A_2(\tau)\rangle = \langle B_1(\tau')A_1(\tau)\rangle\langle B_2(\tau')A_2(\tau)\rangle \\ &= \langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle\langle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle\rangle.\end{aligned} \tag{6.15.100}$$

总之，不管是 $\tau > \tau'$ 还是 $\tau < \tau'$ ，我们都有

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle = \langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle\langle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle\rangle. \tag{6.15.101}$$

证毕。

显然，现在 $\langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle$ 实际上只是关于 K_1 的格林函数，统计平均中关于 K_2 的部分可以约去。同样地，$\langle\langle A_2(\tau)B_2(\tau')\rangle\rangle$ 实际上也只是关于 K_2 的格林函数，关于 K_1 的部分可以约去。由是可知，上述因子分解可以简化温度格林函数的计算。

[13]注意到式 (6.15.5)，上述因子分解还有其它等价的写法。例如，当 A_1 、B_1 、A_2 、B_2 均是 Fermi 型算子时，

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle = -\langle\langle A_1(\tau)B_1(\tau')\rangle\rangle\langle\langle B_2(\tau')A_2(\tau)\rangle\rangle.$$

最后，我们附带地讲一讲不含时的频率求和。这类问题一般以如下的形式出现，

$$S = \mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\mathcal{G}(i\omega_n), \tag{6.15.102}$$

其中，

$$\mathcal{G}(i\omega_n) = g_1(i\omega_n+\cdots)g_2(\pm i\omega_n+\cdots)\cdots g_k(\pm i\omega_n+\cdots), \quad 1\le k\in\mathbb{Z}, \tag{6.15.103}$$

这里，每一个 $g_l(i\omega_n)$ $(1 \le l \le k)$ 都是双时格林函数，如果是 Bose 型的，它还是涨落格林函数，如 $G_{\tilde{A}\tilde{B}}(i\omega_n)$。每一个双时格林函数在复平面上都有一个枝切，为了方便，我们称 Fermi 型双时格林函数的枝切为 Fermi 型的枝切，称 Bose 型双时格林函数的枝切为 Bose 型的枝切的。Fermi 型的枝切贯穿虚轴，Bose 型的枝切则否，而是分布在虚轴的两边。由于上式右边含有 k 个双时格林函数，因此，延拓至复平面后，它将一共拥有 k 个枝切。这些枝切都与实轴相互平行，我们假定它们两两互不重合。于是，引用柯西定理，上式可以写为如下形式，

$$S = \mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\frac{\mathcal{G}(z)}{z-i\omega_n} = -\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)\left(\mp\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{i\omega_n-z}\right), \tag{6.15.104}$$

其中，围道 C 囊括了所有的 Matsbara 频率，至其具体构造，则详述如下：

1. 如果 $\mathcal{G}(z)$ 没有 Fermi 型的枝切，那么，围道 C 同上面的图？完全一样，是两条紧邻而平行于虚轴的直线，k 个 Bose 型的枝切分布在这两条直线的左右两边，见图？。

2. 如果 $\mathcal{G}(z)$ 只有一个 Fermi 型的枝切，那么，围道 C 则同上面的图？完全一样，它有上下两部分，分别分布在该枝切的上下两边，而 $k-1$ 个 Bose 型的枝切又分布在围道 C 自身的左右两边，见图？。

3. 如果 $\mathcal{G}(z)$ 有两个 Fermi 型的枝切，那么，围道 C 将有上中下三部分，见图？。它的上下两部分同上一点的情形类似，一个在上 Fermi 型枝切之上，一个在下 Fermi 型枝切之下。但现在又多出了中间的一部分，即两个 Fermi 型枝切之间的部分，它是一个囊括了两枝切之间所有的 Matsbara 频率的闭合曲线。剩下的 $k-2$ 个 Bose 型的枝切分布在围道 C 的左右两边。

4. 如果 $\mathcal{G}(z)$ 有 m 个 ($2<m\le k$) Fermi 型的枝切，那么，围道 C 将沿着虚轴的上下方向分为 $m+1$ 个部分，见图？。这里上下两端的部分同上两点的情形类似，一个在最上 Fermi 型枝切之上，一个在最下 Fermi 型枝切之下。在两端之间还有 $m-1$ 部分，分别为囊括两个相邻枝切之间所有的 Matsbara 频率的闭合曲线。剩下的 $k-m$ 个 Bose 型的枝切分布在围道 C 的左右两边。

将式 (6.15.62) 代入上式的右边，得

$$\begin{aligned}S &= -\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)\frac{1}{2}\left[f(z)\mathrm{e}^{-z0-}-f(-z)\mathrm{e}^{-z0+}\right]\\ &= -\frac{1}{2}\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(z)\mathrm{e}^{-z0-}+\frac{1}{2}\oint_C\frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(-z)\mathrm{e}^{-z0+}.\end{aligned} \tag{6.15.105}$$

由于 $\mathcal{G}(z)$ 是由 k ($k \geq 1$) 个双时格林函数的乘积组成的，因此，当 $z \to \infty$ 时，它至少以不慢于 z^{-1} 的速度趋于零。于是，积分围道 C 可以连续地变形至 C' ，即 $\mathcal{G}(z)$ 所有枝切的边口，

$$\begin{aligned} S &= -\frac{1}{2} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(z) \mathrm{e}^{-z0-} + \frac{1}{2} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(-z) \mathrm{e}^{-z0+} \\ &= -\frac{1}{2} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(z) + \frac{1}{2} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(-z). \end{aligned} \tag{6.15.106}$$

易知

$$\begin{aligned} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(z) = &-\sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(\omega + i\gamma_\lambda) \\ &- \sum_{\nu} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) f(\omega + i\gamma_\nu), \end{aligned} \tag{6.15.107}$$

其中，

$$\mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) = i\big[\mathcal{G}(\omega + i\gamma_\lambda +) - \mathcal{G}(\omega + i\gamma_\lambda -)\big] \tag{6.15.108}$$

$$\mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) = i\big[\mathcal{G}(\omega + i\gamma_\nu +) - \mathcal{G}(\omega + i\gamma_\nu -)\big]. \tag{6.15.109}$$

这里，我们用 λ 标识 Fermi 型的枝切，用 ν 标识 Bose 型的枝切，二者的总数为 k 。如果没有 Fermi 型的枝切，则关于 λ 的求和项为零。如果没有 Bose 型的枝切，则关于 ν 的求和项为零。γ_λ 是第 λ 个 Fermi 型枝切至实轴的有向距离。γ_ν 是第 ν 个 Bose 型枝切至实轴的有向距离。同样地，我们有

$$\begin{aligned} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(-z) = &-\sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(-\omega - i\gamma_\lambda) \\ &- \sum_{\nu} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) f(-\omega - i\gamma_\nu). \end{aligned} \tag{6.15.110}$$

作为最后的结果，我们得

$$\begin{aligned} S = &\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) \big[f(\omega + i\gamma_\lambda) - f(-\omega - i\gamma_\lambda)\big] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) \big[f(\omega + i\gamma_\nu) - f(-\omega - i\gamma_\nu)\big]. \end{aligned} \tag{6.15.111}$$

我们来看两个例子。首先，设 $G_{AB}(i\omega_n)$ 为 Fermi 型双时格林函数，那么，

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\beta\hbar} \sum_n G_{AB}(i\omega_n) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(\omega) - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(-\omega) \right] \\ &= \frac{1}{2} \big[\langle BA \rangle - \langle AB \rangle\big]. \end{aligned} \tag{6.15.112}$$

其次，设 $G_{\tilde{A}\tilde{B}}(i\omega_n)$ 为 Bose 型双时格林函数，那么，

$$\begin{aligned} S &= -\frac{1}{\beta\hbar}\sum_n G_{\tilde{A}\tilde{B}}(i\omega_n) \\ &= \frac{1}{2}\sum_\lambda \left[\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega+i\gamma_\lambda)f(\omega) - \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega+i\gamma_\lambda)f(-\omega)\right] \\ &= \frac{1}{2}\big[\langle\tilde{B}\tilde{A}\rangle + \langle\tilde{A}\tilde{B}\rangle\big]. \end{aligned} \tag{6.15.113}$$

这两个例子的结果在数学上都是十分明显的，见式 (6.15.25)。参差荇菜，左右采之，Fourier 级数在每一点皆是左右平均收敛的，式 (6.15.105) 正是按这个原则处理 Matsubara 频率求和的。

如果引用式 (6.15.52)，式 (6.15.111) 还可可写为如下形式，

$$\begin{aligned} S = &\pm\frac{1}{2}\sum_\lambda \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega+i\gamma_\lambda)\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega+i\gamma_\lambda)\right)\right]^{\mp} \\ &\pm\frac{1}{2}\sum_\nu \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathcal{A}(\omega+i\gamma_\nu)\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega+i\gamma_\lambda)\right)\right]^{\mp}. \end{aligned} \tag{6.15.114}$$

除了上述这种一般形式外，如果将 $z\to\infty$ 时 $\mathcal{G}(z)$ 趋于零的速度加强为不慢于 z^{-2} (当 $k\geq 2$ 时，总是如此；当 $k=1$ 时，有时也如此)，那么，和式 S 还有另外两种与上式等价但更简洁的形式。事实上，式 (6.15.105) 总可写为如下形式，

$$\begin{aligned} S &= -\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)\frac{1}{2}\left[f(z)\mathrm{e}^{-z0-} - f(-z)\mathrm{e}^{-z0+}\right] \\ &= -\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)\frac{1}{2}\big[f(z) - f(-z)\big]. \end{aligned} \tag{6.15.115}$$

利用式 (6.15.51)，上式还可表为如下两种等价的形式，

$$S = -\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(z), \tag{6.15.116}$$

$$S = \oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(-z). \tag{6.15.117}$$

这是因为

$$\oint_C \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z) = 0. \tag{6.15.118}$$

现在，当 $z\to\infty$ 时，$\mathcal{G}(z)$ 以不慢于 z^{-2} 的速度趋于零，因此，无穷大圆弧上的积分必为零。于是，积分围道 C 也就可以连续地变形至 $\mathcal{G}(z)$ 所有枝切的边口 C' 了，

$$S = -\oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(z), \tag{6.15.119}$$

$$S = \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i}\,\mathcal{G}(z)f(-z). \tag{6.15.120}$$

这样，我们得

$$
\begin{aligned}
S &= \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(\omega + i\gamma_\lambda) \\
&\quad + \sum_{\nu} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) f(\omega + i\gamma_\lambda), \\
S &= -\sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\lambda) f(-\omega - i\gamma_\lambda) \\
&\quad - \sum_{\nu} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathcal{A}(\omega + i\gamma_\nu) f(-\omega - i\gamma_\nu).
\end{aligned} \tag{6.15.121}
$$

通常，人们习惯选用这两种等价形式中的第一种形式。

作为例子，我们求

$$
S = \mp \frac{2}{\beta\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega_n^2 + \varepsilon^2}, \tag{6.15.122}
$$

其中，

$$
\varepsilon > 0. \tag{6.15.123}
$$

显然，

$$
\mathcal{G}(z) = -\frac{2}{z^2 - \varepsilon^2} \sim \frac{1}{z^2}, \quad z \to \infty. \tag{6.15.124}
$$

易知$\mathcal{G}(z)$只有一个枝切，它位于$\gamma = 0$处。于是，

$$
\mathcal{A}(\omega) = i\big[\mathcal{G}(\omega + i0) - \mathcal{G}(\omega - i0)\big] = \frac{1}{\varepsilon}\big[2\pi\delta(\omega + \varepsilon) - 2\pi\delta(\omega - \varepsilon)\big]. \tag{6.15.125}
$$

这样，

$$
S = \mp \frac{1}{\varepsilon} \tanh^{\mp 1}\left(\frac{1}{2}\beta\varepsilon\right) = \begin{cases} -\frac{\coth\left(\frac{1}{2}\beta\varepsilon\right)}{\varepsilon}, & \text{for Bose case} \\ \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\varepsilon\right)}{\varepsilon}, & \text{for Fermi case.} \end{cases} \tag{6.15.126}
$$

最后，值得指出的是，在频率求和时，有时直接利用留数定理计算关于枝切的围道积分也是很方便的，例如上例，只须注意到

$$
\mathcal{G}(z) = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{1}{z + \varepsilon} - \frac{1}{z - \varepsilon}\right], \tag{6.15.127}
$$

由留数定理立得

$$
S = \begin{cases} -\oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(z) \\ \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) f(-z) \\ \pm\frac{1}{2} \oint_{C'} \frac{\mathrm{d}z}{2\pi i} \mathcal{G}(z) \tanh^{\mp 1}(z) \end{cases} = \mp \frac{1}{\varepsilon} \tanh^{\mp 1}\left(\frac{1}{2}\beta\varepsilon\right). \tag{6.15.128}
$$

第 7 章　线性响应的应用与推广

§7.1　布朗运动

本节, 作为格林函数的应用, 我们打算讨论布朗运动 (Brownian motion)。历史上, 它是涨落耗散定理的先声。

如所周知, 布朗粒子的运动遵守郎之万方程 (Langevin equation),

$$m\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{dt} = -\gamma\mathbf{v} + \mathbf{f}(t), \tag{7.1.1}$$

其中, m 是布朗粒子的质量, $\mathbf{v}$ 是布朗粒子的速度, γ 是粘滞系数, $\mathbf{f}(t)$ 是作用于布朗粒子上的随机力 (无规力)。由于方程含有随机力, 郎之万方程实质上是一个所谓的随机微分方程 (stochastic differential equation), 它的解当然是一个随机函数。这些都是概率论的观点, 我们且不管它, 感兴趣者, 可以参考随机过程方面的论著。以下, 我们还是应用格林函数这个数学物理工具来讨论布朗运动。

对于布朗运动, 通常假定随机力的系综平均满足以下条件,

$$\langle f_i(t)\rangle = 0, \tag{7.1.2}$$

$$\langle f_i(t)f_j(t')\rangle = c\delta_{i,j}\delta(t-t'), \tag{7.1.3}$$

其中, $f_i(t)$ 为随机力 $\mathbf{f}(t)$ 的笛卡尔直角坐标分量; $c \in \mathbb{R}$ 为一实常数, 代表随机力的关联强度。至于随机力的关联时间则假定为零。从物理上看, 这也就是假定随机力的关联时间比问题中的任何其他时间尺度都短, 例如弛豫时间 γ^{-1} 。该假定是合理的, 这是因为, 在通常情形下, 布朗粒子与液体分子的平均碰撞时间大约为 $10^{-19}\,\mathrm{s}$ 。这种形式的随机力相当于"白噪声" (white noise), 因此, 有时又形象地称郎之万方程 (7.1.1) 右边的第二项为噪声项 (noise term)。

让我们来求解郎之万方程。由于系统的统计性质, 我们感兴趣自然是双时速度关联函数 $\langle v_i(t)v_j(t')\rangle$, 或者更一般地双时动量关联函数 $\langle p_i(t)p_j(t')\rangle$, 其中 $p_i(t) = mv_i(t)$ 为布朗粒子的动量, $p_j(t')$ 类此。按照涨落耗散定理, 我们应考虑格林函数 $\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z$ 。对于布朗运动而言, 经典统计成立。因此, 我们可以考虑格林函数 $\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z$ 的经典近似。在此近似下, 格林函数 $\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z$ 的运动方程为

$$-iz\,\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z = \langle\{p_j,\,p_i\}\rangle + \langle\langle \dot{p}_j|p_i\rangle\rangle_z. \tag{7.1.4}$$

代入郎之万方程 (7.1.1), 得

$$\left(-iz+\frac{\gamma}{m}\right)\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z = \langle\langle f_j|p_i\rangle\rangle_z. \tag{7.1.5}$$

为求格林函数 $\langle\langle f_j|p_i\rangle\rangle_z$, 我们使用后退运动方程,

$$-iz\,\langle\langle f_j|p_i\rangle\rangle_z = \langle\{f_j,\,p_i\}\rangle - \langle\langle f_j|\dot{p}_i\rangle\rangle_z. \tag{7.1.6}$$

再一次代入郎之万方程 (7.1.1), 得

$$\left(-iz - \frac{\gamma}{m}\right)\langle\langle f_j|p_i\rangle\rangle_z = -\langle\langle f_j|f_i\rangle\rangle_z. \tag{7.1.7}$$

联立此式与 (7.1.5), 有

$$\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_z = \frac{1}{z^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2}\langle\langle f_j|f_i\rangle\rangle_z. \tag{7.1.8}$$

利用涨落耗散定理, 我们得

$$\langle p_i(t)p_j(t')\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,J_{p_ip_j}(\omega)\,\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}, \tag{7.1.9}$$

其中,

$$J_{p_ip_j}(\omega) = \mathcal{P}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\,i\hbar\big[\langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_{\omega+i0} - \langle\langle p_j|p_i\rangle\rangle_{\omega-i0}\big]. \tag{7.1.10}$$

代入式 (7.1.8), 上式可表示为

$$\begin{aligned} J_{p_ip_j}(\omega) &= \frac{1}{\omega^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2}\mathcal{P}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\,i\hbar\big[\langle\langle f_j|f_i\rangle\rangle_{\omega+i0} - \langle\langle f_j|f_i\rangle\rangle_{\omega-i0}\big] \\ &= \frac{1}{\omega^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2}\,J_{f_if_j}(\omega). \end{aligned} \tag{7.1.11}$$

利用式 (7.1.3), 我们易得

$$J_{f_if_j}(\omega) = c\delta_{i,j}. \tag{7.1.12}$$

于是乎,

$$J_{p_ip_j}(\omega) = \frac{c}{\omega^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2}\delta_{i,j}. \tag{7.1.13}$$

将之代入式 (7.1.9), 我们得

$$\langle p_i(t)p_j(t')\rangle = \delta_{i,j}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{c}{\omega^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2}\,\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')}. \tag{7.1.14}$$

特别地,

$$\langle p_i^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\frac{c}{\omega^2+\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2} = m\frac{c}{2\gamma}. \tag{7.1.15}$$

又, 按能量均分定理,

$$\langle p_i^2\rangle = mk_BT. \tag{7.1.16}$$

对比以上两式, 得

$$\frac{c}{2\gamma} = k_BT. \tag{7.1.17}$$

对布朗运动而言, 此式是极其重要的, 它将外力的两个方面——随机力与粘滞力——联系了起来。物理上, 随机力代表了系统中涨落, 而粘滞力则代表了系统中耗散, 因此, 上式实质上建立了涨落与耗散之

间的联系。从上面的推导过程可以看出, 式 (7.1.17) 的建立来源于涨落耗散定理, 即式 (7.1.9) 和 (7.1.10)。这就是涨落耗散定理得名的由来。

使用围道积分, 式 (7.1.14) 可进一步化为

$$\langle p_i(t)p_j(t')\rangle = mk_BT\,\mathrm{e}^{-\frac{\gamma}{m}|t-t'|}\,\delta_{i,j}. \tag{7.1.18}$$

上式表明, 虽然不同时刻的随机力之间不存在关联, 但是不同时刻的动量 (速度) 之间却具有相关性。关联时间的尺度为 m/γ, 它与布朗粒子的质量成正比, 与粘滞系数成反比。关联强度则正比于温度。这些在物理上都是易于理解的。

如果将本节的解法与传统的解法进行对比, 读者就不难发现, 本节的解法既简捷又自然。这主要得益于两点：1. 格林函数对运动方程的封装性, 2. 涨落耗散定理。

顺便指出, 本例无 Hamiltonian 可用, 人们只能使用推迟格林函数的运动方程 (6.4.36) 或 (6.4.37)。

§7.2 电导率与极化率

本节, 作为 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论的应用, 我们将考虑金属电子气的电导率 (conductivity)、极化率 (electrical polarizability) 与介电函数 (dielectric constant, 亦称 permittivity)。

众所周知, 金属是良导体, 其载流子为电子。其电导率定义为电流密度与金属材料中平均电场的比例系数。在有色散的情形, 则定义为此二者在频率与波矢空间中的比例系数。需要提请注意的是, 这里的电场是金属材料中的平均电场, 而不是外电场, 它已包含了介质的屏蔽效应。之所以如此, 乃是因为, 对金属材料而言, 平均电场反倒是易于直接测量的, 这是在电磁学中如所周知的事实。尽管此处的响应是针对平均电场而不是针对外电场的, 不过, 如下所见, 这并会不造成任何实际的困难。我们仍然可以使用 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论来进行处理, 这是因为微扰哈密顿量正好可以用平均电场表出。

我们考虑普通情形。此时, 电磁场的频率较低, 其波长相对于金属材料的晶格尺寸而言大了许多, 因此, 我们可以忽略电磁场在空间中的变化, 而将其近似看作均匀的, 也就是说,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(t), \tag{7.2.1}$$

其中, $\mathbf{E}$ 代表金属中的平均电场, t 代表时间。在此电场的作用下, 传导电子的微扰哈密顿量可写为

$$V_s(t) = -\sum_i e\mathbf{x}_i\cdot\mathbf{E} = -\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}, \tag{7.2.2}$$

其中, e 是传导电子的电量, $\mathbf{x}_i$ 是传导电子的位置矢量, $\mathbf{P}$ 则是传导电子的总极化矢量,

$$\mathbf{P} = \sum_i e\mathbf{x}_i. \tag{7.2.3}$$

它既可看作是量子力学中的算子, 也可看作是经典力学中的动力学变量, 视情况需要而定。

显然, 电流密度 $\mathbf{j}$ 可表示为

$$\mathbf{j} = \frac{1}{V}\sum_i \frac{e}{m}\mathbf{p}_i, \tag{7.2.4}$$

其中, V 是系统的体积, m 是传导电子的质量, $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个传导电子的动量。同极化矢量 $\mathbf{P}$ 一样, 按照不同的需要, 电流密度 $\mathbf{j}$ 既可看作是量子力学中的算子, 也可看作是经典力学中的动力学变量。由于电子是全同粒子, 当将极化矢量 $\mathbf{P}$ 和电流密度 $\mathbf{j}$ 看作量子力学中的算子时, 它们均应取二次量子化的形式 (二者均为单体算子)。

按照 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式, 电流的系综平均为

$$\langle j_\alpha \rangle_\omega = -\sum_\beta \langle\langle j_\alpha | P_\beta \rangle\rangle_\omega \, E_\beta(\omega). \tag{7.2.5}$$

其中, j_α 是电流密度的笛卡尔直角坐标分量, E_β 仿此。由此可见, 作为导体, 金属的电导率张量 $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ 应为

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\langle\langle j_\alpha | P_\beta \rangle\rangle_\omega. \tag{7.2.6}$$

这是电导率张量的一般形式。

欲继续下去, 就必须有一个关于金属中传导电子的模型。作为例子, 我们来考虑一个简单的模型, 那就是 Drude model。Drude model 是固体物理学中的一个经典模型, 在此模型中, 电子的运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\,\mathbf{p}_i + e\mathbf{E}, \tag{7.2.7}$$

其中, $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个电子的动量, τ 是弛豫时间。由于模型是经典的, 推迟格林函数可以取经典近似。

将式 (7.2.3) 和 (7.2.4) 代入式 (7.2.6) 的右边, 易得,

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2}{m}\frac{1}{V}\sum_{i,j}\langle\langle p_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_\omega. \tag{7.2.8}$$

因此, 我们只需考虑推迟格林函数 $\langle\langle p_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_\omega$ 就可以了。自然, 它可用运动方程求解,

$$-iz\,\langle\langle p_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_z = \langle\{p_{i\alpha},\, x_{j\beta}\}\rangle + \langle\langle \dot{p}_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_z. \tag{7.2.9}$$

右边第一项, 可由基本 Poisson 括号算出,

$$\{p_{i\alpha},\, x_{j\beta}\} = -\delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}. \tag{7.2.10}$$

至于右边第二项, 则需要动量的运动方程, 它现在的形式应该是

$$\dot{p}_{i\alpha} = -\frac{1}{\tau}\,p_{i\alpha}. \tag{7.2.11}$$

这是因为, 在线性响应里, 推迟格林函数是相对于未微扰哈密顿量而定义的。因此, 动量的运动方程不应包含外场 $\mathbf{E}$ 的影响。于是乎, 方程 (7.2.7) 就退而化为式 (7.2.11) 矣。将式 (7.2.10) 和 (7.2.11) 代入方程 (7.2.9), 我们有

$$\langle\langle p_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_z = \frac{1}{iz - \tau^{-1}}\delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}. \tag{7.2.12}$$

将此结果返回式 (7.2.8), 得

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{N}{V}\frac{e^2\tau}{m}\frac{1}{1 - i\omega\tau}\delta_{\alpha,\beta}, \tag{7.2.13}$$

其中, N 是电子总数。有时, 把它进一步改写为以下形式,

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega)=\frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}\delta_{\alpha,\beta}, \tag{7.2.14}$$

其中, σ_0 是所谓的直流电导率,

$$\sigma_0=\frac{ne^2\tau}{m}. \tag{7.2.15}$$

上式中, $n=N/V$ 是电子数密度。

本例也可直接从运动方程 (7.2.7) 解出。实际上, 对运动方程 (7.2.7) 作 Fourier 变换, 我们有

$$-i\omega\mathbf{p}_i(\omega)=-\frac{1}{\tau}\,\mathbf{p}_i(\omega)+e\mathbf{E}(\omega). \tag{7.2.16}$$

解之, 得

$$\mathbf{p}_i(\omega)=\frac{e\tau}{1-i\omega\tau}\,\mathbf{E}(\omega). \tag{7.2.17}$$

另外, 由式 (7.2.4) 得

$$\mathbf{j}(\omega)=\frac{e}{m}\frac{1}{V}\sum_i\mathbf{p}_i(\omega). \tag{7.2.18}$$

联立以上两式, 我们有

$$\mathbf{j}(\omega)=\frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}\,\mathbf{E}(\omega). \tag{7.2.19}$$

此式与式 (7.2.14) 等价。

从载流子的运动方程直接求解电导率, 如上所列, 乃是传统的方法。此法虽然简单, 但不若格林函数法所含内容之丰富。事实上, 一旦我们将电导率表示为格林函数后, 格林函数的一切性质就自动包含在内了。这些性质都是很基本、很一般的。尤其是, 它们都不是传统方法所能获得的。例如, 利用式 (7.2.6) 以及推迟格林函数的求和定则, 我们容易得到

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\sigma_{\alpha\beta}(\omega)=\frac{ne^2}{2m}\delta_{\alpha\beta}. \tag{7.2.20}$$

这就是电导率的求和定则, 它是很有用的。要紧的是, 该求和定则无论在量子情形还是在经典情形均成立, 并且与模型的选择无关。因此, 它是一个很一般的性质。显然, 这不是传统方法所能导出的, 尽管传统方法的结果满足此求和定则。总而言之, 与传统方法相比, 格林函数是相当一般的方法。

以上是金属电子气的电导率。现在, 我们来考虑它的极化率与介电函数。显然, 极化强度 $\mathbf{p}$ 为

$$\mathbf{p}=\frac{1}{V}\mathbf{P}=\frac{1}{V}\sum_i e\mathbf{x}_i. \tag{7.2.21}$$

它对金属内平均电场的线性响应为

$$\langle p_\alpha\rangle_\omega=-\sum_\beta\langle\langle p_\alpha|P_\beta\rangle\rangle_\omega\,E_\beta(\omega). \tag{7.2.22}$$

其中, p_α 是极化强度 $\mathbf{p}$ 的笛卡尔直角坐标分量。由此即得金属电子气的极化率 χ,

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega)=-\langle\langle p_\alpha|P_\beta\rangle\rangle_\omega. \tag{7.2.23}$$

如果进一步考虑 Drude model, 则有

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = -e^2 \frac{1}{V} \sum_{i,j} \langle\langle x_{i\alpha} | x_{j\beta} \rangle\rangle_\omega. \tag{7.2.24}$$

问题归结为计算 $\langle\langle x_{i\alpha}|x_{j\beta}\rangle\rangle_\omega$, 我们有

$$-iz\,\langle\langle x_{i\alpha}|x_{j\beta}\rangle\rangle_z = \langle\{x_{i\alpha},\, x_{j\beta}\}\rangle + \langle\langle \dot{x}_{i\alpha}|x_{j\beta}\rangle\rangle_z. \tag{7.2.25}$$

注意到, $\dot{x}_{i\alpha} = p_{i\alpha}/m$, 得

$$\langle\langle x_{i\alpha}|x_{j\beta}\rangle\rangle_z = -\frac{1}{m}\frac{1}{iz}\langle\langle p_{i\alpha}|x_{j\beta}\rangle\rangle_z. \tag{7.2.26}$$

最后, 将之代入式 (7.2.24), 我们得

$$\chi(\omega) = i\frac{1}{\omega}\sigma(\omega), \quad \omega \neq 0. \tag{7.2.27}$$

与此相应,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = 1 + i\frac{4\pi}{\omega}\sigma(\omega), \quad \omega \neq 0. \tag{7.2.28}$$

这就是金属电子气的介电函数, 它对金属导体的光学性质有极重要的影响。

本节考虑的是普通情形, 对于一般情形下电子气导电等性质的处理, 见后面的§7.4。

最后, 我们指出, 同上节, 本例亦无 Hamiltonian 可用。我们只能使用推迟格林函数的运动方程 (6.4.36) 或 (6.4.37)。

§7.3 磁化率

上两节主要涉及的是经典格林函数的应用。本节, 我们将考虑量子情形。具体地说, 我们将讨论理想费米气体的 Pauli 顺磁性, 并计算顺磁磁化率, 设费米子的自旋 $s = \hbar/2$ 。它是 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论的一个量子应用。

设系统处在外磁场 $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t)$ 之中。于是, 各自旋将与外磁场相耦合, 耦合能为 Zeeman 能。微扰哈密顿量 $V_s(t)$ 即总 Zeeman 能,

$$V_s(t) = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}\, \mathbf{m}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}, t), \tag{7.3.1}$$

其中, $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 是磁矩密度,

$$\mathbf{m}(\mathbf{x}) = g\mu_B\, \mathbf{s}(\mathbf{x}). \tag{7.3.2}$$

上式中, g 是 Landé g 因子 (Landé g factor), μ_B 是 Bohr 磁子 (Bohr magneton), $\mathbf{s}(\mathbf{x})$ 是自旋密度(自旋已无量纲化, 即 $\hbar = 1$)。

另外, 为了方便, 我们在这里没有明显写出绝热极限, 而是让它隐含在微扰哈密顿量 $V_s(t)$ 之中。在与 $V_s(t)$ 相关的计算表达式中, 我们亦将如是处理。如果读者愿意或需要特别明示, 恢复这些绝热极限是很容易的。在本节以及以后的行文中, 我们将遵守此约定, 除非另作声明。

按照 Kubo-Bogoliubov 线性响应公式, 我们有

$$\langle m_\alpha(\mathbf{x})\rangle = \langle m_\alpha(\mathbf{x})\rangle_0 + \int \mathrm{d}\mathbf{x}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\, \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t')\, B_\beta(\mathbf{x}',t'), \tag{7.3.3}$$

其中,

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t') = -\langle\langle m_\alpha(\mathbf{x},t)|m_\beta(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle \tag{7.3.4}$$

正是系统的磁化率张量。这里, $m_\alpha(\mathbf{x},t)$ 和 $B_\beta(\mathbf{x},t)$ 分别表示磁矩密度和磁场的笛卡尔直角坐标分量。利用式 (7.3.2), 磁化率还可表示为自旋密度的格林函数,

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t') = -(g\mu_B)^2\,\langle\langle s_\alpha(\mathbf{x},t)|s_\beta(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle. \tag{7.3.5}$$

如果系统有平移对称性, 那么磁化率就只是位移差 $\mathbf{x}-\mathbf{x}'$ 的函数,

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t') &= -(g\mu_B)^2\,\langle\langle s_\alpha(\mathbf{x},t)|s_\beta(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle \\
&= -(g\mu_B)^2\,\langle\langle s_\alpha(\mathbf{x}+\mathbf{r},t)|s_\beta(\mathbf{x}'+\mathbf{r},t')\rangle\rangle \\
&= -(g\mu_B)^2\,\frac{1}{V}\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\langle\langle s_\alpha(\mathbf{x}+\mathbf{r},t)|s_\beta(\mathbf{x}'+\mathbf{r},t')\rangle\rangle \\
&= -(g\mu_B)^2\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\langle\langle s_\alpha(\mathbf{k},t)|s_\beta(\mathbf{k}',t')\rangle\rangle\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{r})}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{x}'+\mathbf{r})} \\
&= -(g\mu_B)^2\,\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\langle\langle s_\alpha(\mathbf{k},t)|s_\beta(-\mathbf{k},t')\rangle\rangle\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')}.
\end{aligned} \tag{7.3.6}$$

如果系统有旋转对称性, 即空间各向同性, 则同上易证,

$$\langle m_\alpha(\mathbf{x})\rangle_0 = 0, \tag{7.3.7}$$

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t') = \chi_m(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t')\delta_{\alpha\beta}, \tag{7.3.8}$$

其中,

$$\chi_m(\mathbf{x},t;\mathbf{x}',t') = -(g\mu_B)^2\langle\langle s_z(\mathbf{x},t)|s_z(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle. \tag{7.3.9}$$

特别地, 对于顺磁相, 系统既有平移对称性, 又有旋转对称性。于是, 我们有

$$\mathbf{m}(\mathbf{k},\omega) = \chi_m(\mathbf{k},\omega)\,\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega), \tag{7.3.10}$$

其中,

$$\chi_m(\mathbf{k},\omega) = -(g\mu_B)^2\langle\langle s_z(\mathbf{k})|s_z(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega. \tag{7.3.11}$$

在处理自旋问题时, 经常使用上升算子 s^+ 与下降算子 s^- ,

$$s^\pm = s_x \pm i s_y. \tag{7.3.12}$$

在处理磁性问题时, 亦然, 人们经常使用格林函数 $\langle\langle s^+|s^-\rangle\rangle_\omega$ 。此时, 式 (7.3.10) 可表示为以下形式,

$$\chi_m(\mathbf{k},\omega) = -\frac{1}{2}(g\mu_B)^2\langle\langle s^+(\mathbf{k})|s^-(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega. \tag{7.3.13}$$

现在, 我们将以上结果应用到自旋 $s=1/2$ 的理想费米气体,

$$K=\sum_{\mathbf{k},\sigma}[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu]c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k},\sigma}. \tag{7.3.14}$$

同时, 自旋上升算子 $s^{+}(\mathbf{k})$ 与自旋下降算子 $s^{-}(\mathbf{k})$ 分别为

$$s^{+}(\mathbf{k})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{p}}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}, \tag{7.3.15}$$

$$s^{-}(\mathbf{k})=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{p}}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}, \tag{7.3.16}$$

于是,

$$\langle\langle s^{+}(\mathbf{k})|s^{-}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_{\omega}=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}}\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{\omega}. \tag{7.3.17}$$

即, 问题归结为 $\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{\omega}$。现在, 我们来考察格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{z}$, 它的运动方程是

$$\begin{aligned}\hbar z\,\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{z}&=\langle[c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow},\,c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}]\rangle\\&\quad+\langle\langle[c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow},\,K]|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{z}.\end{aligned} \tag{7.3.18}$$

易知,

$$[c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow},\,c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}]=(c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}-c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow})\,\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}-\mathbf{k}}, \tag{7.3.19}$$

$$[c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow},\,K]=[\varepsilon(\mathbf{p})-\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})]\,c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}. \tag{7.3.20}$$

将它们代入式 (7.3.18), 得

$$\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\uparrow}\rangle\rangle_{z}=\frac{\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}\rangle-\langle c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}\rangle}{\hbar z-[\varepsilon(\mathbf{p})-\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})]}\,\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}-\mathbf{k}} \tag{7.3.21}$$

至此, 问题又归结为 $\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}\rangle$ 和 $\langle c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}\rangle$, 此二者可用涨落耗散定理算之。为此, 我们需要考虑格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}$ 和 $\langle\langle c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}$, 利用运动方程, 得

$$\langle\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}|c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}=\frac{1}{\hbar z-[\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})-\mu]}, \tag{7.3.22}$$

$$\langle\langle c_{\mathbf{p}\downarrow}|c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}\rangle\rangle_{z}=\frac{1}{\hbar z-[\varepsilon(\mathbf{p}-\mu]}. \tag{7.3.23}$$

于是, 我们有

$$\langle c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}\uparrow}\rangle=f(\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k}))=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta[\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})-\mu]}+1}, \tag{7.3.24}$$

$$\langle c_{\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\downarrow}\rangle=f(\varepsilon(\mathbf{p}))=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta[\varepsilon(\mathbf{p})-\mu]}+1}. \tag{7.3.25}$$

其中, $f(x)$ 乃费米分布函数。将此二式返回式 (7.3.21), 再将之代入式 (7.3.17), 得

$$\langle\langle s^{+}(\mathbf{k})|s^{-}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_{\omega}=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}}\frac{f(\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k}))-f(\varepsilon(\mathbf{p}))}{\hbar\omega-[\varepsilon(\mathbf{p})-\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})]+i0}. \tag{7.3.26}$$

最后, 我们得到

$$\chi_m(\mathbf{k},\omega)=-2\mu_B^2\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}}\frac{f(\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k}))-f(\varepsilon(\mathbf{p}))}{\hbar\omega-[\varepsilon(\mathbf{p})-\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{k})]+i0}. \tag{7.3.27}$$

这就是理想费米气体的动态 Pauli 磁化率。特别地, 对于静态情形, 我们有

$$\chi_p(T)=\chi_m(0,0)=2\mu_B^2\int_0^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\rho(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right). \tag{7.3.28}$$

其中, $\chi_p(T)$ 是静态磁化率, $\rho(\varepsilon)$ 是自由电子的态密度,

$$\rho(\varepsilon)=\frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}. \tag{7.3.29}$$

在低温下, 不难求得熟知的结果,

$$\chi_p(T)=2\mu_B^2\rho(\varepsilon_F)\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right], \tag{7.3.30}$$

其中, T_F 是费米温度, $T\ll T_F$。

从技术上看, 本例有两点值得注意。其一是, 利用双线性, 将复合格林函数化为分量格林函数之和, 如式 (7.3.17) 所示。分量格林函数的计算较复合格林函数容易得多：前者的运动方程是自发封闭的, 而后者则不能。其二是, 当使用运动方程求解双粒子格林函数时, 我们必须引用涨落耗散定理计算单粒子系综平均, 因而, 又须继续使用单粒子格林函数及其运动方程, 见式 (7.3.21)- (7.3.26)。关于这一点, 我们曾经在 §6.9 指出过。

最后, 我们还要指出, 本例线性响应使用的是巨系综, 而推迟格林函数的求解采用的是标准方法, 因此, 需要对位相进行调整。容易知道, 位相是平庸的, 它们都是零 (参考本书第 220 页的脚注 6.3), 所以上面就直接写出了方程式 (7.3.18)。

§7.4 在交变电磁场中的带电粒子系统

在 §7.1, 我们讨论了低频长波电磁场对金属导体的影响。本节, 我们将一般地讨论处在交变电磁场中的带电粒子系统。目的是从理论上导出系统的介电常数、磁导率 (magnetic permeability)、以及电导率等电磁量。众所周知, 这些量都是带电多粒子系统作为电磁介质的重要物理性质。所用工具自然是 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论。

如所周知，电磁场是规范场。电磁场与物质相互作用的形式与规范 (gauge) 密切相关, 在不同的规范下, 相互作用的形式是不同的, 尽管最后的物理结果是一致的, 与规范无关。在基本场论中, 一般取 Lorentz 规范 (Lorentz gauge), 因为它可以保持狭义相对论四维时空的协变性 (Lorentz covariance)。但是, 此时电磁场仍含有冗余自由度, 数学处理较为复杂。在量子光学、统计物理、以及凝聚态物理中, 一般取 Coulomb 规范 (Coulomb gauge)。有时, 甚至在简单形式的量子电动力学中, 依然如此。这是因为人们在这里通常不太关心时空的协变性, 而是将惯性参照系固定为实验室系。对于固定的参照系而言, 自然以 Coulomb 规范最为方便, 因为它已完全消去了电磁场的冗余自由度。这也是

我们前面选择 Coulomb 规范处理黑体辐射的主要原因，见 §5.1。本书以后亦遵此惯例, 凡是涉及电磁场与物质相互作用的问题, 一律取 Coulomb 规范, 以后就不再特别声明了。

设电磁场的矢量势为 $\mathbf{A}(\mathbf{x},t)$, 标量势为 $\phi(\mathbf{x},t)$ 。所谓 Coulomb 规范, 即指

$$\nabla\cdot\mathbf{A}(\mathbf{x},t)=0. \tag{7.4.1}$$

Coulomb 规范亦称横场规范 (transverse gauge), 因为此时矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{x},t)$ 纯为横场 (transverse field, 亦谓之 solenoidal field), 没有纵场成分 (longitudinal field, 亦谓之 irrotational field)。在此规范下, 电磁场与物质相互作用的形式为

$$\begin{aligned}H=&\int\mathbf{d}x\,\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\frac{1}{2m}\left(-i\hbar-\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x},t)\right)^2\psi(\mathbf{x},t)\\&+\int\mathbf{d}x\,\psi^\dagger(\mathbf{x},t)e\varphi(\mathbf{x},t)\psi(\mathbf{x},t)\\&+\frac{1}{2}\int\int\mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{x}'\,\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\psi^\dagger(\mathbf{x}',t)v(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}',t)\psi(\mathbf{x},t),\end{aligned} \tag{7.4.2}$$

其中, m 与 e 分别是物质粒子的质量与电荷, $v(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ 则是粒子之间的两体互作用。至于 $\psi(\mathbf{x},t)$ 与 $\psi^\dagger(\mathbf{x},t)$, 它们代表物质场, 是二次量子化形式的场算子, 满足标准的对易或反对易关系。

考虑巨系综, 其 K 算子可以写为以下形式,

$$K=K_0+H_1+H_2, \tag{7.4.3}$$

其中,

$$\begin{aligned}K_0=&\int\mathbf{d}x\,\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\mu\right)\psi(\mathbf{x},t)\\&+\frac{1}{2}\int\int\mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{x}'\,\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\psi^\dagger(\mathbf{x}',t)v(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}',t)\psi(\mathbf{x},t),\end{aligned} \tag{7.4.4}$$

$$H_1=-\frac{1}{c}\int\mathrm{d}\mathbf{x}\,\mathbf{j}(\mathbf{x},t)\cdot\mathbf{A}(\mathbf{x},t)+\int\mathrm{d}\mathbf{x}\,\rho(\mathbf{x},t)\varphi(\mathbf{x},t), \tag{7.4.5}$$

$$H_2=\frac{e^2}{2mc^2}\int\mathrm{d}\mathbf{x}\,\rho(\mathbf{x},t)\mathbf{A}^2(\mathbf{x},t), \tag{7.4.6}$$

这里, μ 是系统的化学势,

$$\rho(\mathbf{x},t)=e\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\psi(\mathbf{x},t), \tag{7.4.7}$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x},t)=-\frac{i\hbar e}{2m}\left[\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\nabla\psi(\mathbf{x},t)-\left(\nabla\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\right)\psi(\mathbf{x},t)\right]. \tag{7.4.8}$$

显然, K_0 乃 K 算子的基本部分, H_1 为外场之线性微扰项, H_2 为外场之二次微扰项。

另外, $\rho(\mathbf{x},t)$ 为系统的电荷密度, 而 $\mathbf{j}(\mathbf{x},t)$ 则仅仅是未微扰电流密度。当物质场与电磁场耦合时, 系统的电流密度应为 $\mathbf{J}(\mathbf{x},t)$,

$$\mathbf{J}(\mathbf{x},t)=\mathbf{j}(\mathbf{x},t)-\frac{e^2}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{x},t)\psi^\dagger(\mathbf{x},t)\psi(\mathbf{x},t). \tag{7.4.9}$$

该电流密度可从电荷守恒 (或概率解释) 导出,

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{x},t)+\nabla\cdot\mathbf{J}(\mathbf{x},t)=0. \tag{7.4.10}$$

注意, 以上的形式均是在 Heisenberg 绘景里给出的。

现在, 我们来考虑系统对电磁场的线性响应。按照 Kubo-Bogoliubov 线性响应理论, 我们有

$$\begin{aligned}\langle\rho(\mathbf{x})\rangle &= ne + \int \mathrm{d}\mathbf{x}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle\rho(\mathbf{x},t)|\rho(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle\,\varphi(\mathbf{x}',t')\\ &\quad - \frac{1}{c}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle\rho(\mathbf{x},t)|\mathbf{j}(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle\cdot\mathbf{A}(\mathbf{x}',t'), \end{aligned}\tag{7.4.11}$$

$$\begin{aligned}J(\mathbf{x},t) =: \langle\mathbf{J}(\mathbf{x})\rangle &= -\frac{ne^2}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{x},t)\\ &\quad + \int \mathrm{d}\mathbf{x}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{x},t)|\rho(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle\,\varphi(\mathbf{x}',t')\\ &\quad - \frac{1}{c}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{x},t)|\mathbf{j}(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle\cdot\mathbf{A}(\mathbf{x}',t'), \end{aligned}\tag{7.4.12}$$

其中, $n=\langle\psi^\dagger(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})\rangle_0$ 是粒子数密度, 它与位置无关, 因为未微扰哈密顿量具有平移对称性。另外, 此处依次出现了四个推迟格林函数:

$$\langle\langle\rho(\mathbf{x},t)|\rho(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle,\quad \langle\langle\rho(\mathbf{x},t)|\mathbf{j}(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle,\quad \langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{x},t)|\rho(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle,\quad \langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{x},t)|\mathbf{j}(\mathbf{x}',t')\rangle\rangle,$$

其中, 第一个是标量格林函数, 第二和第三个是矢量格林函数, 最后一个是张量格林函数。

考虑到未微扰哈密顿量具有平移对称性, 作 Fourier 变换, 易得

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{k},\omega) &= \langle\langle\rho(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varphi(\mathbf{k},\omega)\\ &\quad - \frac{1}{c}\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\cdot\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega), \end{aligned}\tag{7.4.13}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{k},\omega) &= -\frac{ne^2}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega) + \langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varphi(\mathbf{k},\omega)\\ &\quad - \frac{1}{c}\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\cdot\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega). \end{aligned}\tag{7.4.14}$$

未微扰哈密顿量还是空间各向同性的, 因此，我们进一步有

$$\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega = \langle\langle\rho(\mathbf{k})|\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2},\tag{7.4.15}$$

$$\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega = \langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2},\tag{7.4.16}$$

$$\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega = \chi_l(\mathbf{k},\omega)\,\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2} + \chi_t(\mathbf{k},\omega)\left(I-\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2}\right),\tag{7.4.17}$$

其中, I 是单位张量, $\mathbf{k}\mathbf{k}$ 是并矢 (或矢量 $\mathbf{k}$ 与自身的张量积: $\mathbf{k}\mathbf{k}=\mathbf{k}\otimes\mathbf{k}$, 用代数语言来说), 而 $\chi_l(\mathbf{k},\omega)$ 和 $\chi_t(\mathbf{k},\omega)$ 则分别是张量 $\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega$ 的纵向部分和横向部分,

$$\chi_l(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{\mathbf{k}^2}\,\langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega,\tag{7.4.18}$$

$$\chi_t(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\mathbf{k}^2}\,\langle\langle\mathbf{k}\times\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{k}\times\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega,\tag{7.4.19}$$

其实, 它们正是矩阵 $\langle\langle\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega$ 的两个本征值, $\chi_l(\mathbf{k},\omega)$ 的本征矢平行于波矢 $\mathbf{k}$, 而 $\chi_t(\mathbf{k},\omega)$ 的本征矢则垂直于波矢 $\mathbf{k}$。一纵两横, 两横对等, 故本征值 $\chi_t(\mathbf{k},\omega)$ 还是两度简并的, 式 (7.4.19) 中的点

乘与因子 1/2 也正来源于此。为了求出这两个本征值, 我们只须作张量的完全收缩即可。首先, 对张量 $\langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega$ 求迹, 得

$$\sum_{\alpha=1}^{3}\langle\langle j_\alpha(\mathbf{k})|j_\alpha(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\chi_l(\mathbf{k},\omega)+2\chi_t(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.20}$$

其次, 让张量 $\langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega$ 与波矢 $\mathbf{k}$ 作完全收缩, 得

$$\sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3}\langle\langle k_\alpha j_\alpha(\mathbf{k})|j_\beta(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega k_\beta=\langle\langle \mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\mathbf{k}^2\,\chi_l(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.21}$$

联立以上两式, 并利用矢量恒等式,

$$[\mathbf{k}\times\mathbf{j}(\mathbf{k})]\cdot[\mathbf{k}\times\mathbf{j}(-\mathbf{k})]=\mathbf{k}^2\,[\mathbf{j}(\mathbf{k})\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})]-[\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})]\,[\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})]\,, \tag{7.4.22}$$

我们立即可得式 (7.4.18) 与 (7.4.19)。

我们也可以从另一种方式得到式 (7.4.17)。作正交分解,

$$\mathbf{j}(\mathbf{k})=\mathbf{j}_l(\mathbf{k})+\mathbf{j}_t(\mathbf{k}), \tag{7.4.23}$$

$$\mathbf{j}(-\mathbf{k})=\mathbf{j}_l(-\mathbf{k})+\mathbf{j}_t(-\mathbf{k}), \tag{7.4.24}$$

其中, $\mathbf{j}_l(\mathbf{k})$ 和 $\mathbf{j}_l(-\mathbf{k})$ 平行于 $\mathbf{k}$,

$$\mathbf{j}_l(\mathbf{k})=\left[\frac{1}{\mathbf{k}^2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})\right]\mathbf{k}, \tag{7.4.25}$$

$$\mathbf{j}_l(-\mathbf{k})=\left[\frac{1}{\mathbf{k}^2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(-\mathbf{k})\right]\mathbf{k}, \tag{7.4.26}$$

而 $\mathbf{j}_t(\mathbf{k})$ 和 $\mathbf{j}_t(-\mathbf{k})$ 则垂直于 $\mathbf{k}$。于是,

$$\langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\langle\langle \mathbf{j}_l(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}_l(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega+\langle\langle \mathbf{j}_t(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}_t(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega. \tag{7.4.27}$$

显然,

$$\langle\langle \mathbf{j}_l(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}_l(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\chi_l(\mathbf{k},\omega)\,\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2}. \tag{7.4.28}$$

而 $\langle\langle \mathbf{j}_t(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}_t(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega$ 在垂直于 $\mathbf{k}$ 的平面内应是各向同性的, 也即应正比于该平面内的单位张量 $I-\mathbf{k}\mathbf{k}/\mathbf{k}^2$, 于是易得

$$\langle\langle \mathbf{j}_t(\mathbf{k})\cdot|\mathbf{j}_t(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\chi_t(\mathbf{k},\omega)\left[I-\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2}\right]. \tag{7.4.29}$$

至此, 将式 (7.4.15)- (7.4.17) 代入式 (7.4.13) 和 (7.4.14), 并注意到矢量势为横场, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)=0$, 我们得

$$\rho(\mathbf{k},\omega)=\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varphi(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.30}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{k},\omega)=&-\frac{1}{c}\left[\frac{ne^2}{m}+\chi_t(\mathbf{k},\omega)\right]\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)\\&+\frac{1}{\mathbf{k}^2}\,\langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varphi(\mathbf{k},\omega)\,\mathbf{k}.\end{aligned} \tag{7.4.31}$$

下面, 我们将逐步考察以上两式的物理意义。

首先, $\varphi(\mathbf{x},t)$ 是外场的标量势。物理上, 它代表的是外部电荷的 Coulomb 势 (这当然是 Coulomb 规范的结果)。相对于系统本身的电荷而言, 这些外部电荷就是通常所谓的自由电荷, 而系统本身的电荷则是束缚电荷。因此, 与它对应的外场为电场, 并且是纵向电场。如所周知, 相对于系统而言, 该纵向电场就是的电位移矢量 $\mathbf{D}$ 。也就是说,

$$\mathbf{D}(\mathbf{x},t) = -\nabla\varphi(\mathbf{x},t). \tag{7.4.32}$$

作Fourier变换, 则有

$$\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = -i\mathbf{k}\,\varphi(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.33}$$

该式将电位移矢量 $\mathbf{D}$ 为纵场的事实显式地表示了出来。其逆表示为

$$\varphi(\mathbf{k},\omega) = i\frac{1}{\mathbf{k}^2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.34}$$

将之代入式 (7.4.30), 得

$$\rho(\mathbf{k},\omega) = i\frac{1}{\mathbf{k}^2}\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.35}$$

另一方面, 差 $\langle\rho(\mathbf{x})\rangle - ne$ 显然就是系统对外场的感应电荷密度 (induced charge density)。因此, 按电动力学, 我们有

$$\langle\rho(\mathbf{x})\rangle - ne = -\nabla\cdot\mathbf{P}(\mathbf{x},t) = -\frac{1}{4\pi}\nabla\cdot\big[\mathbf{D}(\mathbf{x},t) - \mathbf{E}(\mathbf{x},t)\big], \tag{7.4.36}$$

其中, $\mathbf{P}(\mathbf{x},t)$ 是系统的极化矢量, 而 $\mathbf{E}(\mathbf{x},t)$ 则是电场强度。进行 Fourier 变换, 则有

$$\rho(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{4\pi}i\mathbf{k}\big[\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) - \mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)\big] \tag{7.4.37}$$

联合此式与式 (7.4.35), 易知, 电位移矢量 $\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega)$ 与电场强度的纵向分量 $\mathbf{E}_l(\mathbf{k},\omega)$ 成线性关系,

$$\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = \varepsilon(\mathbf{k},\omega)\,(\mathbf{k},\omega)\mathbf{E}_l(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.38}$$

其中, 线性系数 $\varepsilon(\mathbf{k},\omega)$ 正是所谓的介电常数 (dielectric permittivity),

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{k},\omega) = 1 + \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2}\,\varepsilon(\mathbf{k},\omega)\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega. \tag{7.4.39}$$

因此, 从物理上看, 式 (7.4.35) 描写了系统的介电屏蔽效应 (screening effect)。

我们还看到, 介电屏蔽效应只发生在电场的纵向部分, 与电场的横向部分无关。事实上, 从 Coulomb 规范看, 纵向电场 $\mathbf{E}_l(\mathbf{x},t)$ 完全由电荷的分布(包括自由电荷的分布与束缚电荷的分布)决定, 它有屏蔽效应是自然的。至于横向电场 $\mathbf{E}_t(\mathbf{x},t)$ 为什么没有任何屏蔽效应, 这是因为横向电场自身完全由矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{x},t)$ 决定,

$$\mathbf{E}_t(\mathbf{x},t) = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{x},t), \tag{7.4.40}$$

而矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{x},t)$ 又完全由横向电流决定。又, 从电流的连续性方程易知, 横向电流并不受电荷分布的任何影响(电荷分布只影响纵向电流)。因此, 横向电场 $\mathbf{E}_t(\mathbf{x},t)$ 完全与电荷的分布无关。这就是介电

屏蔽效应只发生在纵向电场, 而不发生在横向电场的物理原因。附带说一下, 虽然横向电场与介电屏蔽无关, 但它与磁屏蔽即磁导率有关, 见下。

公式 (7.4.39) 表明, 带电多粒子系统的介电屏蔽效应在物理上完全来源于电荷密度涨落。该公式在形式上是简单的, 在物理上是重要的。它为我们在理论上计算带电多粒子系统的介电常数带来了方便。

其次, 我们来讨论式 (7.4.31)。显然, 它可改写为以下的形式,

$$\mathbf{J}(\mathbf{k},\omega)=\mathbf{J}_t(\mathbf{k},\omega)+\mathbf{J}_l(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.41}$$

其中,

$$\mathbf{J}_t(\mathbf{k},\omega)=-\frac{1}{c}\left[\frac{ne^2}{m}+\chi_t(\mathbf{k},\omega)\right]\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.42}$$

$$\mathbf{J}_l(\mathbf{k},\omega)=\frac{1}{\mathbf{k}^2}\,\langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varphi(\mathbf{k},\omega)\,\mathbf{k}. \tag{7.4.43}$$

在 Coulomb 规范下, 矢量势是横场, 因此, $\mathbf{J}_t(\mathbf{k},\omega)$ 属于横向电流 (transverse current)。$\mathbf{J}_l(\mathbf{k},\omega)$ 属于纵向电流 (longitudinal current) 则是明显的。这就是说, 在线性响应的范围内, 总电流密度已自然地分解为横向电流密度与纵向电流密度之和。将矢量场分解为横场与纵场, 然后分别进行处理, 这正是 Coulomb 规范的特色之一。

由于纵向电流是无旋的 (irrotational), 因此, 它不产生磁矩。系统的感应磁矩完全来源于横向电流。由是观之, 式 (7.4.42) 在物理上代表了安培的分子电流, 它描写的是系统作为介质的磁学性质 (顺磁性或逆磁性)。按照宏观电动力学的观点, 介质的磁学性质可用磁导率 (magnetic permeability) 来刻画。因此, 式 (7.4.42) 包含了系统磁导率的信息。为了提取此信息, 我们需要知道安培分子电流与感应磁矩之间的关系。按照电动力学, 这个关系就是

$$J_t(\mathbf{x},t)=c\nabla\times\mathbf{M}(\mathbf{x},t), \tag{7.4.44}$$

其中, $\mathbf{M}(\mathbf{x},t)$ 是系统的磁矩密度。在波矢与频率空间, 该式等价于

$$J_t(\mathbf{k},\omega)=ic\mathbf{k}\times\mathbf{M}(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.45}$$

注意到本构关系 (constitutive relation),

$$\mathbf{H}(\mathbf{x},t)=\mathbf{B}(\mathbf{x},t)-4\pi\,\mathbf{M}(\mathbf{x},t), \tag{7.4.46}$$

其中, $\mathbf{B}(\mathbf{x},t)$ 是磁感应强度, $\mathbf{H}(\mathbf{x},t)$ 是磁场强度, 我们有

$$J_t(\mathbf{x},t)=i\frac{c}{4\pi}\mathbf{k}\times\big[\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega)-\mathbf{H}(\mathbf{k},\omega)\big], \tag{7.4.47}$$

将此式代入式 (7.4.42), 得

$$-\frac{1}{c}\left[\frac{ne^2}{m}+\chi_t(\mathbf{k},\omega)\right]\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)=i\frac{c}{4\pi}\mathbf{k}\times\big[\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega)-\mathbf{H}(\mathbf{k},\omega)\big]. \tag{7.4.48}$$

由此可见, 为了得到系统的磁导率, 我们还需要将矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)$ 表示为磁感应强度 $\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega)$ 。这只要利用熟知的公式,

$$\mathbf{B}(\mathbf{x},t)=\nabla\times\mathbf{A}(\mathbf{x},t), \tag{7.4.49}$$

即可。该式表明

$$\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega)=i\mathbf{k}\times\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.50}$$

利用矢量势的横场性, 易得逆表示,

$$\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)=i\frac{1}{\mathbf{k}^2}\mathbf{k}\times\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.51}$$

将之代入式 (7.4.48), 我们得线性关系,

$$\mathbf{H}(\mathbf{k},\omega)=\mu^{-1}(\mathbf{k},\omega)\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega), \tag{7.4.52}$$

其中,

$$\mu^{-1}(\mathbf{k},\omega)=1+\frac{4\pi}{(c\mathbf{k})^2}\left[\frac{ne^2}{m}+\chi_t(\mathbf{k},\omega)\right] \tag{7.4.53}$$

线性系数 $\mu(\mathbf{k},\omega)$ 正是系统的磁导率。

最后, 我们来讨论电导。因为电流分为横向电流和纵向电流, 所以, 电导亦应有横纵之分。先看横向电流。从式 (7.4.42) 易知, 我们需要将矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)$ 表示为横向电场强度 $\mathbf{E}_t(\mathbf{k},\omega)$ 。为此, 利用 Maxwell 方程式 (7.4.40), 得

$$\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)=\frac{c}{i\omega}\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.54}$$

将之代入式 (7.4.42), 并利用式 (7.4.53), 我们有

$$\mathbf{J}_t(\mathbf{k},\omega)=\frac{(c\mathbf{k})^2}{4\pi i\omega}\left[1-\mu^{-1}(\mathbf{k},\omega)\right]\mathbf{E}_t(\mathbf{k},\omega). \tag{7.4.55}$$

这意味着, 横向电导率 $\sigma_t(\mathbf{k},\omega)$ 为

$$\sigma_t(\mathbf{k},\omega)=\frac{(c\mathbf{k})^2}{4\pi i\omega}\left[1-\mu^{-1}(\mathbf{k},\omega)\right]. \tag{7.4.56}$$

至于纵向电流, 将式 (7.4.33) 与 (7.4.38) 代入式 (7.4.43), 得

$$\mathbf{J}_l(\mathbf{k},\omega)=i\frac{1}{\mathbf{k}^2}\langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega\,\varepsilon(\mathbf{k},\omega)\mathbf{E}_l(\mathbf{k},\omega) \tag{7.4.57}$$

利用电流的连续性方程 (7.4.10), 得

$$i\dot{\rho}(\mathbf{k})=\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k}). \tag{7.4.58}$$

该式也可直接从 Heisenberg 运动方程得出。于是, 我们有

$$\langle\langle\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=i\langle\langle\dot{\rho}(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega=\omega\langle\langle\rho(\mathbf{k})|\rho(-\mathbf{k})\rangle\rangle_\omega. \tag{7.4.59}$$

在其中的第二个等号, 我们使用了格林函数的运动方程。将此式代入式 (7.4.57), 并引用式 (7.4.39), 得

$$\mathbf{J}_l(\mathbf{k},\omega)=i\frac{\omega}{4\pi}\left[1-\varepsilon(\mathbf{k},\omega)\right]\mathbf{E}_l(\mathbf{k},\omega) \tag{7.4.60}$$

该式表明, 纵向电导率 $\sigma_l(\mathbf{k},\omega)$ 为

$$\sigma_l(\mathbf{k},\omega)=i\frac{\omega}{4\pi}\left[1-\varepsilon(\mathbf{k},\omega)\right]. \tag{7.4.61}$$

至此, 我们已经从理论上完全导出了带电多粒子系统的介电常数、磁导率和电导率。值得指出的是, 尽管这些性质都是在 Coulomb 规范下导出的, 但由于场的横纵性本身与规范的选择无关, 因此, 这些性质在任何规范下都是成立的。例如, 介电屏蔽效应只发生在纵向电场就是与规范无关的性质。

顺便指出, 同上节一样, 本节线性响应理论使用的也是巨系综。在应用标准方法求解时, 同样需要对位相进行调整。但是, 上节与本节所引进的诸格林函数都是正常的双粒子格林函数, 待调整的位相是平庸的, 都是零, 因而, 可以直接引用标准方法求解。在 Josephson 隧道结中, 会出现反常双粒子格林函数, 那时待调整的位相就不是平庸的了, 需要仔细处理, 见文献[]。

§7.5 一般形式的线性响应

到此为止, 我们对线性响应的讨论仅限于正则与巨正则系综。对其它系综的讨论也是类似的, 假定系统的初态 $\rho(-\infty)$ 是任意的, 而不限于正则系综 (6.2.9) 或巨正则系综 (6.2.10), 那么, 不难知道, 此时, Kubo-Bogoliubov 线性响应公式 (6.2.17) 仍然是成立的。不但如此, 只要系统的初态关于时间有平移对称性, 那么, 推迟格林函数仍为时间差的函数, 人们仍可用时域和频域的运动方程法对它进行计算。唯一的问题是, 关于初态的统计平均, 我们可能不再有涨落耗散定理了。如前所述, 涨落耗散定理只对正则系综和巨正则系综成立。这虽然是一个问题, 但由于在实际应用中涉及的统计初态大多为纯系综, 或正则系综, 或巨正则系综, 或它们的张量积, 这个问题就容易解决了: 对其中的正则系综和巨正则系综, 我们应用涨落耗散定理; 对纯系综, 我们就直接计算得了 (在纯系综为场量子的基态这种特殊情形, 我们还可以使用用 Wick 定理)。另外, 微扰 (6.2.2) 也不必来自外部, 就算是系统内部的微扰, Kubo-Bogoliubov 线性响应公式 (6.2.17) 也同样是成立的。在本书中, 我们将所有这些情况, 均称之为一般形式的线性响应。下面，我们来看几个具体的例子, 它们都是很典型的。

§7.5.1 费米黄金规则

考虑常微扰问题。设系统的 Hamiltonian 为

$$H=H_0+V, \tag{7.5.1}$$

其中,

$$H_0=\sum_n \varepsilon_n|n\rangle\langle n|, \tag{7.5.2}$$

$$V=\sum_{m,n} V_{mn}|m\rangle\langle n|. \tag{7.5.3}$$

这里, H_0 是未微扰 Hamiltonian, ε_n 是其本征值, n 和 m 是本征值的编号, $|n\rangle$ 是属于本征值 ε_n 的本征态。V 是外微扰的 Hamiltonian, 它是常微扰, 不随时间变化。V_{mn} 是外微扰 V 的矩阵元：$V_{mn}=$

$\langle m|V|n\rangle$。又, 设系统的初态为 $|i\rangle$, 也就是说,

$$\rho(-\infty) = |i\rangle\langle i|. \tag{7.5.4}$$

下面, 我们来求从初态 $|i\rangle$ 量子跃迁到末态 $|f\rangle$ ($f \neq i$) 的跃迁速率 (transition rate)。

从 §2.1 节我们得知, 末态 $|f\rangle$ 的特征算子 p_f 为

$$p_f = |f\rangle\langle f|. \tag{7.5.5}$$

它的系综平均即是末态 $|f\rangle$ 发生的概率。将其流算子记为 $\dot{p}_f$,

$$\dot{p}_f = \frac{1}{i\hbar}[p_f, H] = \frac{1}{i\hbar}\left(A - A^\dagger\right), \tag{7.5.6}$$

其中,

$$A = \sum_n V_{fn}|f\rangle\langle n|. \tag{7.5.7}$$

容易知道, 跃迁到末态 $|f\rangle$ 的速率即流算子 $\dot{p}_f$ 的系综平均 $\langle\dot{p}_f\rangle$。按照Kubo-Bogoliubov 线性响应公式, 我们有

$$\langle\dot{p}_f\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left(\langle A\rangle_0 - \langle A^\dagger\rangle_0\right) + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\ \left[\langle\langle A(t)|V(t')\rangle\rangle - \langle\langle A^\dagger|V(t')\rangle\rangle\right]. \tag{7.5.8}$$

由于

$$\langle A^\dagger\rangle_0 = \langle A\rangle_0^*, \tag{7.5.9}$$

$$\langle\langle A^\dagger|V(t')\rangle\rangle = \langle\langle A(t)|V(t')\rangle\rangle^*, \tag{7.5.10}$$

因此,

$$\langle\dot{p}_f\rangle = \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle A\rangle_0 + \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle\langle A|V\rangle\rangle_\omega\big|_{\omega=0}. \tag{7.5.11}$$

易知

$$\langle A\rangle_0 = \mathrm{Tr}\big(A\rho(-\infty)\big) = \langle i|A|i\rangle = \sum_n V_{fn}\langle i|f\rangle\langle n|i\rangle = 0, \tag{7.5.12}$$

$$\langle\langle A|V\rangle\rangle_\omega = \sum_{k,m,n} V_{fk}V_{mn}\langle\langle|f\rangle\langle k|\big||m\rangle\langle n|\rangle\rangle_\omega. \tag{7.5.13}$$

于是, 我们得

$$\langle\dot{p}_f\rangle = \frac{2}{\hbar}\sum_{k,m,n} V_{fk}V_{mn}\mathrm{Im}\langle\langle|f\rangle\langle k|\big||m\rangle\langle n|\rangle\rangle_\omega\big|_{\omega=0}. \tag{7.5.14}$$

现在, 我们来计算推迟格林函数 $\langle\langle|f\rangle\langle k|\big||m\rangle\langle n|\rangle\rangle_z$。由前进方程, 我们有

$$\hbar z\langle\langle|f\rangle\langle k|\big||m\rangle\langle n|\rangle\rangle_z = \langle[|f\rangle\langle k|,\,|m\rangle\langle n|]\rangle + \langle\langle[|f\rangle\langle k|,\,H_0]\big||m\rangle\langle n|\rangle\rangle_z. \tag{7.5.15}$$

由于

$$\begin{aligned}\langle[|f\rangle\langle k|,\,|m\rangle\langle n|]\rangle &= \delta_{k,m}\langle|f\rangle\langle n|\rangle - \delta_{f,n}\langle|m\rangle\langle k|\rangle \\ &= \delta_{k,m}\langle i|f\rangle\langle n|i\rangle - \delta_{f,n}\langle i|m\rangle\langle k|i\rangle \\ &= -\delta_{f,n}\delta_{m,i}\delta_{k,i},\end{aligned} \tag{7.5.16}$$

并且

$$[|f\rangle\langle k|,\, H_0] = (\varepsilon_k - \varepsilon_f)|f\rangle\langle k|, \tag{7.5.17}$$

因此,

$$\langle\langle |f\rangle\langle k| \big| |m\rangle\langle n| \rangle\rangle_z = -\frac{\delta_{f,n}\delta_{m,i}\delta_{k,i}}{\hbar z - (\varepsilon_k - \varepsilon_f)}. \tag{7.5.18}$$

取上边极限,

$$\langle\langle |f\rangle\langle k| \big| |m\rangle\langle n| \rangle\rangle_\omega = -\frac{\delta_{f,n}\delta_{m,i}\delta_{k,i}}{\hbar \omega - (\varepsilon_k - \varepsilon_f) + i0}. \tag{7.5.19}$$

故

$$\mathrm{Im}\langle\langle |f\rangle\langle k| \big| |m\rangle\langle n| \rangle\rangle_\omega = \pi\delta_{f,n}\delta_{m,i}\delta_{k,i}\delta\big(\hbar\omega - (\varepsilon_k - \varepsilon_f)\big). \tag{7.5.20}$$

将之返回式 (7.5.14), 得

$$\langle \dot{p}_f \rangle = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{if}|^2\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_f). \tag{7.5.21}$$

此结果正是费米关于常微扰的黄金规则 (golden rule)。读者可以将以上推导与普通量子力学教程的相应过程作一比较, 仔细体会体会格林函数方法的妙用。

§7.5.2 Born 近似

考虑势散射, 以自旋为零的粒子为例, 它仿此。此时, 系统哈密顿量可以写为一下形式,

$$H = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^\dagger(\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(\mathbf{r}) + \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \psi^\dagger(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \tag{7.5.22}$$

其中, $\psi(\mathbf{r})$ 为场算子, m 为场粒子的质量, $v(\mathbf{r})$ 为外微扰势。取箱归一化, 场算子可展为如下形式,

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{7.5.23}$$

于是, 系统哈密顿量 H 可写为

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} v(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) c^\dagger_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}, \tag{7.5.24}$$

其中, H_0 是未微扰哈密顿量, 也即自由部分, H_1 是微扰哈密顿量, 描写势散射。另外,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}, \tag{7.5.25}$$

$$v(\mathbf{k}) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, v(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{7.5.26}$$

设入射粒子的波矢为 $\mathbf{k}$, 入射态记为 $|\psi_i\rangle$, 则

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\mathbf{k}}!}}|n_{\mathbf{k}}, 0, \cdots\rangle \tag{7.5.27}$$

其中, $n_{\mathbf{k}}$ 是波矢为 $\mathbf{k}$ 的粒子数。与此相应, 系统的统计初态 $\rho(-\infty)$ 为

$$\rho(-\infty) = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \tag{7.5.28}$$

于此, 我们得入射流密度 $\mathbf{j}_i$,

$$\mathbf{j}_i = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}) \rangle = \mathrm{Tr}\big(\mathbf{j}(\mathbf{r})\rho(-\infty)\big), \tag{7.5.29}$$

其中, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ 是流密度算子,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^\dagger(\mathbf{r})\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r}) - \big(\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r})\big)\,\psi^\dagger(\mathbf{r})\right]. \tag{7.5.30}$$

利用展开式 (7.5.23), 我们不难求得入射流密度如下,

$$\mathbf{j}_i = \frac{n_{\mathbf{k}}}{V}\frac{\hbar\mathbf{k}}{m}. \tag{7.5.31}$$

设出射粒子的波矢为 $\mathbf{k}'$ ($\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$)。易知, 相应的出射速率为 $\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle$ 。于是, 我们得微分截面 $\mathrm{d}\sigma$,

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{|\mathbf{j}_i|}\sum_{\mathbf{q}=\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}'+\mathrm{d}\mathbf{k}'}\langle \dot{n}_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{|\mathbf{j}_i|}\frac{V}{(2\pi)^3}\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle \mathrm{d}\mathbf{k}'. \tag{7.5.32}$$

下面, 我们来计算 $\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle$ 。首先, 易知

$$\dot{n}_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{i\hbar}[n_{\mathbf{k}'},\, H] = \frac{1}{i\hbar}\left(A - A^\dagger\right), \tag{7.5.33}$$

其中,

$$A = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} v(\mathbf{k}' - \mathbf{p})c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}. \tag{7.5.34}$$

考虑线性响应, 我们得

$$\begin{aligned}\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle &= \frac{1}{i\hbar}\left(\langle A \rangle_0 - \langle A^\dagger \rangle_0\right) \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\ \left[\langle\langle A(t)|H_1(t')\rangle\rangle - \langle\langle A^\dagger|H_1(t')\rangle\rangle\right] \\ &= \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle A \rangle_0 + \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle\langle A|H_1\rangle\rangle_\omega\big|_{\omega=0}.\end{aligned} \tag{7.5.35}$$

关于平均值 $\langle A \rangle_0$, 我们有

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_0 = \mathrm{Tr}\big(A\rho(-\infty)\big) = \langle \psi_i|A|\psi_i \rangle &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} v(\mathbf{k}' - \mathbf{p})\langle \psi_i|c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|\psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} v(\mathbf{k}' - \mathbf{p})\langle n_{\mathbf{k}}, 0, \cdots|c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|n_{\mathbf{k}}, 0, \cdots \rangle = 0.\end{aligned} \tag{7.5.36}$$

至若推迟格林函数 $\langle\langle A|H_1\rangle\rangle_\omega$, 它可表为如下形式,

$$\langle\langle A|H_1\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} v(\mathbf{k}' - \mathbf{p})v(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_\omega. \tag{7.5.37}$$

考察格林函数 $\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z$, 其前进方程为

$$\begin{aligned}\hbar z\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z &= \langle[c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}},\, c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}]\rangle + \langle\langle[c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}},\, H_0]|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z \\ &= \langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}_1}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}_2} - c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{p}}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}_1}\rangle + (\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z \\ &= -n_{\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}_1} + (\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z,\end{aligned} \tag{7.5.38}$$

由此, 我们得

$$\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{p}}|c^\dagger_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\rangle\rangle_z=-\frac{n_{\mathbf{k}}}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}_1}. \tag{7.5.39}$$

这意味着

$$\langle\langle A|H_1\rangle\rangle_\omega=-\frac{1}{V^2}|v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})|^2\frac{n_{\mathbf{k}}}{\hbar\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})+i0}. \tag{7.5.40}$$

于是,

$$\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle=\frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{V^2}n_{\mathbf{k}}|v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})|^2\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}). \tag{7.5.41}$$

最后, 我们得微分截面,

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\sigma&=\frac{m}{\hbar^2k}\frac{1}{(2\pi)^2}|v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})|^2\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})\mathrm{d}\mathbf{k}'\\&=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})|^2\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}\mathrm{d}\Omega,\end{aligned} \tag{7.5.42}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}\mathrm{d}\Omega}=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})|^2\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}). \tag{7.5.43}$$

如所周知, 上式正是 Born 近似下的微分截面。如果只考虑角分布, 则可将能量积掉,

$$\sigma(\theta,\varphi):=\int\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|v(\mathbf{q})|^2. \tag{7.5.44}$$

其中, $\hbar\mathbf{q}$ 是所谓动量转移: $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$。

§7.5.3 中子散射

上列两例的初态均是纯态, 只不过一个为单体形式, 另一个为多体形式而已。本节, 我们要讨论稍微复杂一点的情形, 此时, 系统的初始统计密度将是两个子密度的张量积, 并且, 其中的一个属于热态, 有温度; 另一个则属于纯态或无温混态。典型的例子就是中子与固体声子的散射。不难看出, 在此情形下, 整个系统 (中子气体+声子气体) 的初始统计密度将是关于中子气体的混系综密度与关于声子气体的正则系综密度的张量积。此类情形在凝聚态物理中是常见的。

系统的哈密顿量 H 可以写为以下形式,

$$H=H_n+H_p+H_{int}, \tag{7.5.45}$$

其中, H_n 和 H_p 分别是中子气体与声子气体的哈密顿量, H_{int} 则是二者的相互作用,

$$H_n=\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2M_n}\nabla^2\right)\psi(\mathbf{r}), \tag{7.5.46}$$

$$H_{int}=\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r})\left(\sum_{\mathbf{l}}v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{l}})\right)\psi(\mathbf{r}). \tag{7.5.47}$$

这儿, 由于 H_p 的形式与以下的推导无关, 我们就省去不写了, 它可以取任意适当的形式。又, 为了以下方便, 我们将假定固体为单格子晶体。在上两式中, $\psi(\mathbf{r})$ 代表中子场, M_n 是中子的质量. 这里忽

略了中子之间的互作用，因为在一般的中子散射实验中，中子气体是非常稀薄的，中子之间的平均距离非常大。$\mathbf{l}$ 是格矢的指标，

$$\mathbf{R}_{\mathbf{l}} = \mathbf{R}_{\mathbf{l}}^0 + \mathbf{u}_{\mathbf{l}}, \tag{7.5.48}$$

其中，$\mathbf{R}_{\mathbf{l}}^0$ 是离子的平衡位置，$\mathbf{u}_{\mathbf{l}}$ 代表声场，它是一种格位量子场。最后，$v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{l}})$ 代表离子势。

取箱归一化，我们得展开，

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k},\lambda} c_{\mathbf{k}\lambda}\,\eta_\lambda \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{7.5.49}$$

$$v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{l}}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{l}})}, \tag{7.5.50}$$

其中，λ 是中子的自旋指标，η_λ 是自旋波函数，

$$v(\mathbf{k}) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, v(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{7.5.51}$$

利用这些展开，我们有

$$H_n = \sum_{\mathbf{k},\lambda}\varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda}, \tag{7.5.52}$$

$$H_{int} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\lambda} H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}'\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda}, \tag{7.5.53}$$

其中，

$$H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) = v(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\sum_{\mathbf{l}} \mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{l}}}. \tag{7.5.54}$$

设入射中子的波矢为 $\mathbf{k}$，并且假定入射流并未极化，则中子气体的统计初密度 $\rho_n(-\infty)$ 为

$$\rho_n(-\infty) = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} |1_{\mathbf{k},\lambda}, 0, \cdots\rangle\langle 1_{\mathbf{k},\lambda}, 0, \cdots|. \tag{7.5.55}$$

物理上，它是一种无温混态。利用流密度算子，

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^\dagger(\mathbf{r})\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r}) - \left(\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r})\right)\psi^\dagger(\mathbf{r})\right], \tag{7.5.56}$$

我们易得入射流密度，

$$\mathbf{j}_i = \mathrm{Tr}\big(\mathbf{j}(\mathbf{r})\rho_n(-\infty)\big) = \frac{1}{V}\frac{\hbar\mathbf{k}}{M_n}. \tag{7.5.57}$$

设出射粒子的波矢为 $\mathbf{k}'$（$\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$），同上节，我们有微分截面，

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{|\mathbf{j}_i|}\sum_{\mathbf{q}=\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}'+\mathrm{d}\mathbf{k}'}\langle\dot{n}_{\mathbf{q}}\rangle = \frac{M_n}{\hbar k}\frac{V^2}{(2\pi)^3}\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle \mathrm{d}\mathbf{k}', \tag{7.5.58}$$

其中，

$$n_{\mathbf{k}'} = \sum_{\lambda} c_{\mathbf{k}'\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}'\lambda}. \tag{7.5.59}$$

关于 $\dot{n}_{\mathbf{k}'}$，我们有

$$\dot{n}_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{i\hbar}[n_{\mathbf{k}'}, H] = \frac{1}{i\hbar}\left(A - A^\dagger\right), \tag{7.5.60}$$

其中,

$$A = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},\lambda} H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}. \tag{7.5.61}$$

在线性响应下,

$$\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle = \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle A\rangle_0 + \frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\langle\langle A|H_{int}\rangle\rangle_\omega\big|_{\omega=0}. \tag{7.5.62}$$

上式中的统计平均都是对初始密度 $\rho(-\infty)$ 而取的,

$$\rho(-\infty) = \rho_n(-\infty)\otimes\rho_p(-\infty), \tag{7.5.63}$$

其中, $\rho_p(-\infty)$ 是声子的统计初密度,

$$\rho_p(-\infty) = \frac{e^{-\beta H_p}}{\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H_p}\right)}. \tag{7.5.64}$$

易知

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_0 = \mathrm{Tr}\big(A\rho(-\infty)\big) &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},\lambda}\mathrm{Tr}\big(H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\rho(-\infty)\big)\\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},\lambda}\mathrm{Tr}\big(H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\rho_p(-\infty)\big)\times\mathrm{Tr}\big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\rho_n(-\infty)\big)\\ &= 0.\end{aligned} \tag{7.5.65}$$

又,

$$\langle\langle A|H_{int}\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{q},\lambda}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda'} G_r(\omega). \tag{7.5.66}$$

其中,

$$G_r(\omega) = \langle\langle H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}|H_1(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\rangle\rangle_\omega. \tag{7.5.67}$$

联合以上四式, 我们得

$$\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle = \frac{2}{\hbar}\frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{q},\lambda}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda'}\mathrm{Im}G_r(\omega)\big|_{\omega=0}. \tag{7.5.68}$$

现在, 我们来考察 $G_r(\omega)$ 对应的双时推迟格林函数 $G_r(t,t')$,

$$G_r(t,t') = \langle\langle\big(H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\big)(t)\big|\big(H_1(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\big)(t')\rangle\rangle.$$

易知, 它可表为如下形式,

$$\begin{aligned}G_r(t,t') = \frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\Big\{&\mathrm{Tr}\Big(H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})(t)H_1(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)(t')\rho_p(-\infty)\Big)\\ &\times\mathrm{Tr}\Big(\big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\big)(t)\big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\big)(t')\rho_n(-\infty)\Big)\\ &-\mathrm{Tr}\Big(H_1(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)(t')H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{q})(t)\rho_p(-\infty)\Big)\\ &\times\mathrm{Tr}\Big(\big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\big)(t')\big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\big)(t)\rho_n(-\infty)\Big)\Big\}.\end{aligned} \tag{7.5.69}$$

其中, 有关中子的两个关联函数可计算如下,

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\Big(\big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\big)(t)\big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\big)(t')\rho_n(-\infty)\Big)\\
&=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\rho_n(-\infty)\Big)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}[(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{q}})t+(\varepsilon_{\mathbf{k}_2}-\varepsilon_{\mathbf{k}_1})t']}\\
&=0.
\end{aligned}
\tag{7.5.70}
$$

同样地,

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\Big(\big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}\big)(t')\big(c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\big)(t)\rho_n(-\infty)\Big)\\
&=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{q}\lambda}\rho_n(-\infty)\Big)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}[(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{q}})t+(\varepsilon_{\mathbf{k}_2}-\varepsilon_{\mathbf{k}_1})t']}\\
&=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}_2\lambda'}[\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}+c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{k}_1\lambda'}]c_{\mathbf{q}\lambda}\rho_n(-\infty)\Big)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}[(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{q}})t+(\varepsilon_{\mathbf{k}_2}-\varepsilon_{\mathbf{k}_1})t']}\\
&=\frac{1}{2}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}})(t-t')}.
\end{aligned}
\tag{7.5.71}
$$

这样, 我们有

$$
\begin{aligned}
G_r(t,t')=&-\frac{1}{2i\hbar}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}\theta(t-t')\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}})(t-t')}\\
&\times\langle H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t')H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t)\rangle,
\end{aligned}
\tag{7.5.72}
$$

其中,

$$
\langle H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t')H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t)\rangle:=\mathrm{Tr}\Big(H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t')H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t)\rho_p(-\infty)\Big).
\tag{7.5.73}
$$

作 Fourier 变换, 得

$$
\begin{aligned}
G_r(\omega)=&-\frac{1}{2\hbar}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}\\
&\times\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi}\,\frac{J_{H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}(\omega')}{\omega-\omega'+(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}})/\hbar+i0},
\end{aligned}
\tag{7.5.74}
$$

其中,

$$
J_{H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}(t'-t)\,\langle H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t')H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(t)\,\mathrm{e}^{-i\omega(t'-t)}.
\tag{7.5.75}
$$

注意到谱密度 $J_{H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}(\omega)$ 是实的, 我们有

$$
\mathrm{Im}G_r(\omega)=\frac{1}{4\hbar}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}\,J_{H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}\big(-\omega+(\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}})/\hbar\big).
\tag{7.5.76}
$$

将以上结果返回到式 (7.5.68), 得

$$
\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle=\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{V^2}J_{H_1^\dagger(\mathbf{k}'-\mathbf{k})H_1(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}\big((\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}})/\hbar\big).
\tag{7.5.77}
$$

最后, 我们得微分截面,

$$
\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}\mathrm{d}\Omega}=\frac{M_n^2}{(2\pi)^3\hbar^5}\frac{k'}{k}J_{H_1^\dagger(\mathbf{q})H_1(\mathbf{q})}(\omega),
\tag{7.5.78}
$$

其中, $\hbar\mathbf{q}$ 和 $\hbar\omega$ 分别是动量与能量转移: $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$, $\omega=(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})/\hbar$。谱密度 $J_{H_1(\mathbf{q})H_1^\dagger(\mathbf{q})}(\omega)$ 与动态结构因子 (dynamic structure fact) 有关, 有关它的计算这里就不讨论了, 有兴趣的读者, 可参考相关的书籍。另外, 中子散射还可用于研究物质的磁结构, 计算与这里给出的是类似的, 我们就不啰嗦了。

§7.5.4 角分辨光电子能谱

本小节, 我们将考察角分辨光电子能谱 (ARPES: angle-resolved photoemission spectroscopy)。在凝聚态领域的研究中, 人们经常利用它来提取电子态的结构信息。这儿, 我们将以固体金属中的电子气体为例来讨论 ARPES。

在库伦规范下, 系统的哈密顿量 H 可以写为如下形式,

$$H = H_e + H_{ep} + H_p, \tag{7.5.79}$$

其中, H_e 是电子气体的哈密顿量, H_{ep} 是光电互作用, H_p 是光子气体的哈密顿量,

$$H_{ep} = -i\frac{\hbar e}{mc}\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\psi^\dagger(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}), \tag{7.5.80}$$

$$H_p = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\frac{1}{8\pi}\left[\mathbf{E}^2(\mathbf{r}) + \left(\nabla\times\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2\right]. \tag{7.5.81}$$

这儿, m 和 e 分布是电子的质量与电荷, c 是真空中的光速, $\psi(\mathbf{r})$ 是电子场, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 光场的矢量势, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 是电场强度。至于 H_e, 它可以包含任何多体效应, 其形式与具体材料有关, 不过在这儿不重要, 以下的推导与其具体形式无关。

考虑箱归一化, 我们有展开,

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k},\lambda} c_{\mathbf{k}\lambda}\,\eta_\lambda \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{7.5.82}$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k},\nu}\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2}(a_{\mathbf{k}\nu} + a^\dagger_{-\mathbf{k}\nu})\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\nu}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{7.5.83}$$

其中, V 是系统的体积, λ 是电子自旋指标, $c_{\mathbf{k}\lambda}$ 是电子湮灭算子, η_λ 是自旋波函数, $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, $a_{\mathbf{k}\nu}$ 是光子的湮灭算子, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\nu}$ 是光子的横向极化矢量 ($\mathbf{e}_{-\mathbf{k}\nu} = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\nu}$), $\nu = 1, 2$ 是极化矢量的标识。于是, 我们得

$$H_{ep} = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k},\lambda}\sum_{\mathbf{q},\nu} g(\mathbf{k},\mathbf{q},\nu)\,c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}c_{\mathbf{k}\lambda}(a_{\mathbf{q}\nu} + a^\dagger_{-\mathbf{q}\nu}), \tag{7.5.84}$$

$$H_p = \sum_{\mathbf{k},\nu}\left(\hbar\omega_{\mathbf{k}}a^\dagger_{\mathbf{k}\nu}a_{\mathbf{k}\nu} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\right), \tag{7.5.85}$$

其中, $g(\mathbf{k},\mathbf{q},\nu)$ 为光电耦合系数,

$$g(\mathbf{k},\mathbf{q},\nu) = \left(\frac{2\pi\hbar^3 e^2}{m^2\omega_{\mathbf{q}}}\right)^{1/2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}. \tag{7.5.86}$$

设光电子的波矢为 $\mathbf{k}'$。同上节可知, ARPES 可由 $\dot{n}_{\mathbf{k}'}$ 的均值给出, 其中

$$n_{\mathbf{k}'} = \sum_\lambda c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{k}'\lambda}.$$

由 Heisenburg 方程,

$$\dot{n}_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{i\hbar}[n_{\mathbf{k}'},\, H] = \frac{1}{i\hbar}[n_{\mathbf{k}'},\, H_{ep}] = \frac{1}{i\hbar}\left(A - A^\dagger\right),$$

其中,

$$A = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{q},\nu} g(\mathbf{k}', \mathbf{q}, \nu)\, c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\lambda} (a_{\mathbf{q}\nu} + a^{\dagger}_{-\mathbf{q}\nu}). \tag{7.5.87}$$

在上面的推导中, 我们忽略了光电子之间以及光电子与金属电子气之间的库伦相互作用, 这是合理的, 因为光电子气体非常稀薄。

按照线性响应, 我们有

$$\begin{aligned}\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle &= \langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \, \langle\langle A(t) - A^{\dagger}(t) | A(t') + A^{\dagger}(t') \rangle\rangle \\ &= \langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \, \Big\{ \langle\langle A(t) | A(t') \rangle\rangle + \langle\langle A(t) | A^{\dagger}(t') \rangle\rangle \\ &\quad - \langle\langle A^{\dagger}(t) | A(t') \rangle\rangle - \langle\langle A^{\dagger}(t) | \widetilde{A}^{\dagger}(t') \rangle\rangle \Big\}. \end{aligned} \tag{7.5.88}$$

虽然电子气体是由巨系综描写的, 但这里位相的调整是平庸的, 因而可以直接使用上述各推迟格林函数。注意到

$$\langle\langle A^{\dagger}(t) | A(t') \rangle\rangle = \langle\langle A(t) | A^{\dagger}(t') \rangle\rangle^{*}, \tag{7.5.89}$$

$$\langle\langle A^{\dagger}(t) | A^{\dagger}(t') \rangle\rangle = \langle\langle A(t) | A(t') \rangle\rangle^{*}, \tag{7.5.90}$$

我们得

$$\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle = \langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle_0 + \frac{2}{\hbar} \mathrm{Im} \Big[\langle\langle A | A \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle A | A^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \Big]_{\omega=0}. \tag{7.5.91}$$

现在, 我们来着手进行计算。系统的初始统计密度 $\rho(-\infty)$ 为

$$\rho(-\infty) = \rho_e(-\infty) \otimes \rho_p(-\infty), \tag{7.5.92}$$

其中,

$$\rho_e(-\infty) = \mathrm{e}^{-\beta(H_e - \mu N_e)} / \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{-\beta(H_e - \mu N_e)}\big), \tag{7.5.93}$$

$$\rho_p(-\infty) = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{2} \frac{1}{\sqrt{n_{\mathbf{q},\nu}}} |n_{\mathbf{q},\nu}, 0, \cdots \rangle \langle n_{\mathbf{q},\nu}, 0, \cdots |. \tag{7.5.94}$$

这里, μ 是电子气体的化学势, N_e 是电子气体的总粒子数。$\mathbf{q}$ 是入射光子的波矢, 假定光子气体是未极化的: $n_{\mathbf{q},1} = n_{\mathbf{q},2} = n_{\mathbf{q}}/2$。

首先, 容易知道

$$\langle \dot{n}_{\mathbf{k}'} \rangle_0 = \mathrm{Tr}\big(\dot{n}_{\mathbf{k}'} \rho(-\infty)\big) = \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Tr}\big((A - A^{\dagger}) \rho(-\infty)\big) = 0. \tag{7.5.95}$$

其次,

$$\begin{aligned}\langle A(t) A(t') \rangle_0 &= \frac{1}{V} \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{q}_1,\nu_1} \sum_{\lambda'} \sum_{\mathbf{q}_2,\nu_2} g(\mathbf{k}', \mathbf{q}_1, \nu_1)\, g(\mathbf{k}', \mathbf{q}_2, \nu_2) \\ &\quad \times \mathrm{Tr}\Big(c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t) c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t) (a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t) + a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t)) \\ &\quad \times c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda'}(t') c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_2\lambda'}(t') (a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t') + a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t')) \rho(-\infty) \Big) \\ &= 0, \end{aligned} \tag{7.5.96}$$

这是因为初态关于光电子为真空,

$$\mathrm{Tr}\Big(c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_2\lambda'}(t')\rho_e(-\infty)\Big) = 0. \tag{7.5.97}$$

交换 t 与 t', 我们即得

$$\langle A(t')A(t)\rangle_0 = 0. \tag{7.5.98}$$

因此,

$$\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle = 0. \tag{7.5.99}$$

这说明

$$\langle\langle A|A\rangle\rangle_\omega = 0. \tag{7.5.100}$$

复次,

$$\begin{aligned}\langle A(t)A^{\dagger}(t')\rangle_0 &= \frac{1}{V}\sum_{\lambda}\sum_{\mathbf{q}_1,\nu_1}\sum_{\lambda'}\sum_{\mathbf{q}_2,\nu_2} g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_1,\nu_1)\, g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_2,\nu_2)\\ &\quad\times \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)(a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t))\\ &\quad\times c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')(a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t'))\rangle_0\\ &= 0,\end{aligned} \tag{7.5.101}$$

这同样是因为初态关于光电子为真空。最后,

$$\begin{aligned}\langle A^{\dagger}(t')A(t)\rangle_0 &= \frac{1}{V}\sum_{\lambda}\sum_{\mathbf{q}_1,\nu_1}\sum_{\lambda'}\sum_{\mathbf{q}_2,\nu_2} g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_1,\nu_1)\, g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_2,\nu_2)\\ &\quad\times \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')(a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t'))\\ &\quad\times c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)(a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t))\rangle_0.\end{aligned} \tag{7.5.102}$$

上式中的平均可以展开为四项,

$$\begin{aligned}&\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')(a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t'))\\ &\quad\times c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)(a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)+a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t))\rangle_0\\ &= \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\, a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0\\ &\quad+ \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\, a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0\\ &\quad+ \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\, a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0\\ &\quad+ \langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\, a^{\dagger}_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0.\end{aligned} \tag{7.5.103}$$

显然, 其中的头两项等于零, 后两项可计算如下,

$$
\begin{aligned}
&\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\,a_{\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a^\dagger_{-\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0\\
&=\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\,a_{\mathbf{q}_2\nu_2}a^\dagger_{-\mathbf{q}_1\nu_1}\rangle_0\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}_1}t-i\omega_{\mathbf{q}_2}t'}\\
&=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rho_e(-\infty)\Big)\\
&\quad\times\mathrm{Tr}\Big(a_{\mathbf{q}_2\nu_2}a^\dagger_{-\mathbf{q}_1\nu_1}\rho_p(-\infty)\Big)\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}_1}t-i\omega_{\mathbf{q}_2}t'}\\
&=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')[\delta_{\lambda,\lambda'}-c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}c_{\mathbf{k}'\lambda'}]c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rho_e(-\infty)\Big)\\
&\quad\times\mathrm{Tr}\Big((\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1}\delta_{\nu_1,\nu_2}+a^\dagger_{-\mathbf{q}_1\nu_1}a_{\mathbf{q}_2\nu_2})\rho_p(-\infty)\Big)\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}_1}t-i\omega_{\mathbf{q}_2}t'}\\
&=\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rangle\Big(1+\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}\Big)\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1}\delta_{\lambda,\lambda'}\delta_{\nu_1,\nu_2}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}_1}(t-t')},
\end{aligned}
\tag{7.5.104}
$$

其中,

$$
\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\frac{\hbar^2(\mathbf{k}')^2}{2m}+W, \tag{7.5.105}
$$

$$
\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rangle=\mathrm{Tr}\Big(c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rho_e(-\infty)\Big). \tag{7.5.106}
$$

这里, W 是金属样品的功函数 (work function)。类似可得

$$
\begin{aligned}
&\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_2\lambda'}(t')c_{\mathbf{k}'\lambda'}(t')c^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda}(t)c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\,a^\dagger_{-\mathbf{q}_2\nu_2}(t')a_{\mathbf{q}_1\nu_1}(t)\rangle_0\\
&=\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rangle\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}}\delta_{\lambda,\lambda'}\delta_{\nu_1,\nu_2}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')-i\omega_{\mathbf{q}}(t-t')}.
\end{aligned}
\tag{7.5.107}
$$

这样, 我们就有

$$
\begin{aligned}
&\langle A^\dagger(t')A(t)\rangle_0\\
&=\frac{1}{V}\sum_{\lambda,\nu}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_1,\nu)\,g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_2,\nu)\langle c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t')c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}(t)\rangle\\
&\quad\times\Big\{\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}_1}(t-t')}+\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')+i\omega_{\mathbf{q}}(t-t')}\\
&\quad+\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_{\mathbf{k}'}(t-t')-i\omega_{\mathbf{q}}(t-t')}\Big\}.
\end{aligned}
\tag{7.5.108}
$$

以上结果表明

$$
\langle\langle A(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle=-\frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle A^\dagger(t')A(t)\rangle_0, \tag{7.5.109}
$$

并且,

$$
\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega=-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi}\,\frac{J_{A^\dagger A}(\omega')}{\omega-\omega'+i0}, \tag{7.5.110}
$$

其中,

$$
\begin{aligned}
J_{A^\dagger A}(\omega)=&\frac{1}{V}\sum_{\lambda,\nu}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_1,\nu)\,g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_2,\nu)\\
&\times\Big\{J_{c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}}(\omega+\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}_1})\,\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\,J_{c^{\dagger}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}}(\omega+\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}})\,\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}}\\
&+\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\,J_{c^{\dagger}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}_1\lambda}}(\omega+\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar-\omega_{\mathbf{q}})\,\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}}\Big\}.
\end{aligned}
\tag{7.5.111}
$$

综上所述, 可得

$$
\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle=\frac{1}{\hbar^2}J_{A^{\dagger}A}(\omega)\Big|_{\omega=0}.\tag{7.5.112}
$$

注意到

$$
J_{c^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}c_{\mathbf{k}\lambda}}(\omega)=\mathcal{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\omega)f(\omega),\tag{7.5.113}
$$

其中, $f(x)$ 是 Fermi-Dirac 分布,

$$
\mathcal{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\omega)=i\hbar\Big[\langle\langle c_{\mathbf{k}\lambda}|c^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle c_{\mathbf{k}\lambda}|c^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}\rangle\rangle_{\omega-i0}\Big].\tag{7.5.114}
$$

我们有

$$
\begin{aligned}
\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle=\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{V}\sum_{\lambda,\nu}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}&g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_1,\nu)\,g(\mathbf{k}',\mathbf{q}_2,\nu)\\
\times\Big\{&\mathcal{A}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}_1\lambda}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}_1})f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}_1})\,\delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_1}\\
+&\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\,\mathcal{A}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}})f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}})\,\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}}\\
+&\frac{1}{4}n_{\mathbf{q}}\,\mathcal{A}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\lambda}(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar-\omega_{\mathbf{q}})f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar-\omega_{\mathbf{q}})\,\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}}\Big\}.
\end{aligned}
\tag{7.5.115}
$$

上式右边花括号中的第一项是电磁场真空涨落引起的光电子发射 (自发发射), 后两项则均是受激发射。不过第二项在受激发射电子的同时, 还发射一个光子, 第三项则在受激发射电子的同时, 吸收一个光子。因为功函数 W 的量级为 eV , 所以, 在普通温度下,

$$
0\le f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar+\omega_{\mathbf{q}_1})\le f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar)\le f(W)\le \mathrm{e}^{-\beta W}\simeq 0.\tag{7.5.116}
$$

第一项与第二项都等于零, 只有第三项才有实质性的贡献。注意到系统关于电子自旋是简并的, 我们得

$$
\langle\dot{n}_{\mathbf{k}'}\rangle=\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{V}n_{\mathbf{q}}\left[\frac{1}{2}\sum_{\nu}g^2(\mathbf{k}',\mathbf{q},\nu)\right]\ \mathcal{A}(\mathbf{k},\omega)f(\omega)\Big|^{\mathbf{k}=\mathbf{k}'-\mathbf{q}}_{\omega=\varepsilon_{\mathbf{k}'}/\hbar-\omega_{\mathbf{q}}},\tag{7.5.117}
$$

其中,

$$
\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega)=-2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle c_{\mathbf{k}\lambda}|c^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}\rangle\rangle_{\omega+i0}.\tag{7.5.118}
$$

最后, ARPES 测量的主要是 Fermi 面附近电子态信息, 因此,

$$
\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}'}\mathrm{d}\Omega}\propto\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega)f(\omega).\tag{7.5.119}
$$

前面的系数可近似看做常数。上式[1]表明, 除了费密轮廓 $f(\omega)$ 外, ARPES 可以测得单电子谱函数 $\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega)$ 。

[1] 如果入射光场不是由定态平面单色波组成的混态, 而是由 $a_{\mathbf{q}\nu}$ ($\nu=1,2$) 的相干态组成的混态, 所得结果与此处一致。

§7.5.5 隧道效应

隧道效应不但有重要的理论意义, 而且有着十分广泛的应用。作为本节最后的一个例子, 我们将在这一小节讨论线性响应对隧道效应的应用。这个例子非常有特色, 人们必须对双时推迟格林函数的位相进行调整, 而且这种调整还是不平庸的。

我们的讨论将基于隧道哈密顿量方法。历史上, 它是由 Cohen 等人引入的, 后来得到了非常广泛的应用。其主要观点是将系统的哈密顿量写为三部分:

$$H = H_L + H_R + H_T, \tag{7.5.120}$$

其中, H_L 和 H_R 分别为左边与右边金属电极的哈密顿量, H_T 为隧道哈密顿量,

$$H_T = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} \left(T_{\mathbf{kp}} c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{p}\sigma} + \text{h.c.} \right). \tag{7.5.121}$$

这里, $c_{\mathbf{p}\sigma}$ 是左电极中电子的湮灭算子, $c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}$ 则是右电极中电子的产生算子。两边电极中的电子气体假定是相互独立的, 即

$$\{c_{\mathbf{p}\sigma},\, c_{\mathbf{k}\sigma'}\} = 0, \quad \{c_{\mathbf{p}\sigma},\, c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma'}\} = 0. \tag{7.5.122}$$

量 $T_{\mathbf{kp}}$ 称为隧道矩阵元 (tunneling matrix element), 在隧道哈密顿量方法中, 用它来描写电子通过绝缘夹层的量子跃迁。通常都假定隧道矩阵元只与两边的波矢 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{k}$ 有关, 而与其它的变量, 例如能量, 无关。显然, 这样的假定只能适用于偏压较小的情况。当偏压很小时, 一般还进一步假定隧道矩阵元近似为常量。另外, 哈密顿量 H_L 可以包含左电极电子气体的所有多体效应。同样的说法对 H_R 也是成立的。它们的具体形式与下面的推导无关。

取从左到右为电流的正方向。注意到电子流动的方向与电流的方向相反, 故电子流动的正方向应为从右到左。由此, 不难得知电流 I 可以表为如下形式,

$$I(t) = -e\langle \dot{N}_L(t) \rangle, \tag{7.5.123}$$

其中, e 为电子的电量, N_L 则是左电极中电子的总数,

$$N_L = \sum_{\mathbf{p},\sigma} c^\dagger_{\mathbf{p}\sigma} c_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{7.5.124}$$

由 Heisenberg 运动方程, 我们有

$$\dot{N}_L = \frac{1}{i\hbar}[N_L,\, H] = \frac{1}{i\hbar}[N_L,\, H_T] = -\frac{1}{i\hbar}(A - A^\dagger). \tag{7.5.125}$$

其中,

$$A = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{7.5.126}$$

将 H_T 视作微扰项, 在线性响应下, 我们得

$$
\begin{aligned}
I(t) &= \frac{e}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \,\langle\langle \widetilde{A}(t) - \widetilde{A}^{\dagger}(t)|\widetilde{A}(t') + \widetilde{A}^{\dagger}(t')\rangle\rangle \\
&= \frac{e}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \Big\{\langle\langle \widetilde{A}(t)|\widetilde{A}(t')\rangle\rangle + \langle\langle \widetilde{A}(t)|\widetilde{A}^{\dagger}(t')\rangle\rangle \\
&\quad - \langle\langle \widetilde{A}^{\dagger}(t)|\widetilde{A}(t')\rangle\rangle - \langle\langle \widetilde{A}^{\dagger}(t)|\widetilde{A}^{\dagger}(t')\rangle\rangle\Big\},
\end{aligned}
\tag{7.5.127}
$$

其中,

$$
\widetilde{A}(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(H_L+H_R)t} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(H_L+H_R)t}. \tag{7.5.128}
$$

如所周知, 金属中的电子气体都是用巨正则系综描写的,

$$
K_L = H_L - \mu_L N_L, \tag{7.5.129}
$$

$$
K_R = H_R - \mu_R N_R, \tag{7.5.130}
$$

其中, μ_L 和 μ_R 分别是左右电极中电子气体的化学势, N_R 是右电极中电子气体的总粒子数,

$$
N_R = \sum_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{7.5.131}
$$

与此相应, 联合系的初始分布应由如下的 K 算子描写,

$$
K = K_L + K_R. \tag{7.5.132}
$$

由此可知, 式 (7.5.128) 中的时间因子需要改写,

$$
\widetilde{A}(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\mu_L N_L+\mu_R N_R)t} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mu_L N_L+\mu_R N_R)t}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}. \tag{7.5.133}
$$

利用式 (7.5.126), 我们有

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\mu_L N_L+\mu_R N_R)t} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mu_L N_L+\mu_R N_R)t} \\
&= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu_R N_R t} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu_R N_R t}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mu_L N_L t} c_{\mathbf{p}\sigma} \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mu_L N_L t} \\
&= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}\sigma} \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mu_L-\mu_R)t}.
\end{aligned}
\tag{7.5.134}
$$

于是,

$$
\widetilde{A}(t) = A(t)\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\mu_L-\mu_R)t}, \tag{7.5.135}
$$

其中,

$$
A(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt} A \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}. \tag{7.5.136}
$$

在偏压作用下, 左右电极的化学势是不相等的。因为金属是等势体, 所以

$$
\mu_L - \mu_R = eV, \tag{7.5.137}
$$

其中, V 等于左电极的电压减右电极的电压, 即从左往右两边金属电极的电势差。这样, 我们就有

$$\widetilde{A}(t) = A(t)\,\mathrm{e}^{-i\frac{eV}{\hbar}t}. \tag{7.5.138}$$

最后, 我们得

$$I(t) = I_s(t) + I_J(t), \tag{7.5.139}$$

其中,

$$I_s(t) = \frac{e}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\left[\langle\langle A(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle\mathrm{e}^{-i\frac{eV}{\hbar}(t-t')} - \langle\langle A^\dagger(t)|A(t')\rangle\rangle\mathrm{e}^{i\frac{eV}{\hbar}(t-t')}\right], \tag{7.5.140}$$

$$I_J(t) = \frac{e}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\left[\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle\mathrm{e}^{-i\frac{eV}{\hbar}(t+t')} - \langle\langle A^\dagger(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle\mathrm{e}^{i\frac{eV}{\hbar}(t+t')}\right]. \tag{7.5.141}$$

类似上小节,

$$\langle\langle A^\dagger(t)|A(t')\rangle\rangle = \langle\langle A(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle^*, \tag{7.5.142}$$

$$\langle\langle A^\dagger(t)|A^\dagger(t')\rangle\rangle = \langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle^*, \tag{7.5.143}$$

我们有

$$I_s(t) = \frac{2e}{\hbar}\mathrm{Im}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_{\omega+i0}\Big|_{\omega=-eV/\hbar}, \tag{7.5.144}$$

$$I_J(t) = \frac{2e}{\hbar}\mathrm{Im}\Big(\langle\langle A|A\rangle\rangle_{\omega+i0}\Big|_{\omega=eV/\hbar}\,\mathrm{e}^{-i\frac{2eV}{\hbar}t}\Big). \tag{7.5.145}$$

物理上, I_s 代表单粒子隧道效应, 它是直流, 不随时间变化。除非左右电极均处于超导态, 否则 $I_J = 0$ (证明见本小节末尾); 当 $I_J \neq 0$ 时, 它是交变电流, 代表所谓的 Josephson effect。

作为应用, 我们来计算两块正常金属之间的隧道电流 $I(t)$ 。取自由电子近似,

$$K = \sum_{\mathbf{p},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu_L)\,c^\dagger_{\mathbf{p}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_R)\,c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.5.146}$$

其中, $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ 和 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 均是单粒子能量。注意到

$$\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_\omega = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_\omega, \tag{7.5.147}$$

$$\langle\langle A|A\rangle\rangle_\omega = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_\omega, \tag{7.5.148}$$

我们将分别计算 $\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_\omega$ 和 $\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_\omega$ 。首先,

$$\begin{aligned}
&\hbar z\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_z\\
&= \langle[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma},\, c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}]\rangle + \langle\langle[c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma},\, K]|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_z\\
&= [f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{p}})]\delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{\sigma,\sigma'}\\
&\quad + [(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu_L) - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_R)]\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_z,
\end{aligned} \tag{7.5.149}$$

其中, $f(x)$ 是费密分布。于是, 我们有

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma}|c_{\mathbf{p}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_{z}=\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{p}})}{\hbar z-[(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_{L})-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_{R})]}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{\sigma,\sigma'}.\tag{7.5.150}$$

其次,

$$\begin{aligned}&\hbar z\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{z}\\&=\langle[c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma},\,c_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{p}'\sigma'}]\rangle+\langle\langle[c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma},\,K]|c_{\mathbf{p}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_{z}\\&=[(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_{L})-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_{R})]\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma}|c_{\mathbf{p}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_{z},\end{aligned}\tag{7.5.151}$$

因此,

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma}|c_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}c_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{z}=0.\tag{7.5.152}$$

这样, 我们就有

$$\langle\langle A|A^{\dagger}\rangle\rangle_{\omega+i0}=2\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p}}|T_{\mathbf{kp}}|^{2}\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{p}})}{\hbar\omega-[(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_{L})-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_{R})]+i0},\tag{7.5.153}$$

$$\langle\langle A|A\rangle\rangle_{\omega+i0}=0.\tag{7.5.154}$$

最后, 我们得

$$I_{s}=-\frac{4\pi e}{\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p}}|T_{\mathbf{kp}}|^{2}[f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{p}})]\,\delta\big((\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_{L})-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_{R})+eV\big),\tag{7.5.155}$$

$$I_{J}=0.\tag{7.5.156}$$

可见, 当两个电极均为正常金属，并采用自由电子近似时, 隧道结中不存在 Josephson 电流, 只存在单粒子隧穿电流。此外, 当电压很小时, 隧道跃迁只发生在左右两个费密面附近, 因此, I_s 还可近似为以下形式,

$$I_{s}=-\frac{4\pi e}{\hbar}|T|^{2}\mathcal{N}_{L}\mathcal{N}_{R}\int_{0}^{+\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,[f(\varepsilon)-f(\varepsilon+eV)],\tag{7.5.157}$$

其中, $\mathcal{N}_L$ 和 $\mathcal{N}_R$ 分别是左右电极之电子气体在费密能处的态密度。特别地, 如果系统处于零温, 则

$$I_{s}=\sigma_{0}V,\tag{7.5.158}$$

其中, σ_0 是零温电导,

$$\sigma_{0}=\frac{4\pi e^{2}}{\hbar}|T|^{2}\mathcal{N}_{L}\mathcal{N}_{R}.\tag{7.5.159}$$

下面，我们利用推迟和超前格林函数与温度格林函数之间的解析延拓关系来化简 I_s 和 I_J 。我们先讨论 I_s 。此时，易知

$$\langle A\rangle=\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}T_{\mathbf{kp}}\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{p}\sigma}\rangle=0,\tag{7.5.160}$$

$$\langle A^{\dagger}\rangle=\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}T_{\mathbf{kp}}^{*}\langle c_{\mathbf{p}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle=0.\tag{7.5.161}$$

因此，$\langle\langle AA^\dagger\rangle\rangle_{i\omega_n}$ 属涨落格林函数。由 §6.15，我们有解析延拓关系，

$$\langle\langle AA^\dagger\rangle\rangle_{i\omega_n} \to \hbar\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_z \tag{7.5.162}$$

考察

$$\langle\langle A(\tau)A^\dagger(\tau')\rangle\rangle = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k'p'}}\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)c_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}(\tau')c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau')\rangle\rangle. \tag{7.5.163}$$

因为 K_L 和 K_R 是两个相互独立的子系，所以，按照 §6.15，上式右边的温度格林函数可以因子化，

$$\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)c_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}(\tau')c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau')\rangle\rangle = \langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau')c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)\rangle\rangle\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}(\tau')\rangle\rangle. \tag{7.5.164}$$

这样，我们有

$$\langle\langle A(\tau)A^\dagger(\tau')\rangle\rangle = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k'p'}}\langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}(\tau')c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)\rangle\rangle\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}(\tau')\rangle\rangle. \tag{7.5.165}$$

于是，

$$\langle\langle AA^\dagger\rangle\rangle_{i\omega_n} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k'p'}}\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{if_m}\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{if_m+i\omega_n}, \tag{7.5.166}$$

其中，

$$\omega_n = 2n\pi\beta\hbar, \quad f_m = (2m+1)\pi\beta\hbar. \tag{7.5.167}$$

由 §6.15，上式频率求和为

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\beta\hbar}\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{if_m}\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{if_m+i\omega_n}\\ =&\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}f(\omega')\left[\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega')\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{\omega'+i\omega_n} + \langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{\omega'-i\omega_n}\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega')\right],\end{aligned} \tag{7.5.168}$$

其中，

$$f(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}+1}, \tag{7.5.169}$$

$$\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega) = -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{\omega+i0}, \tag{7.5.170}$$

$$\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega) = -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{\omega+i0}. \tag{7.5.171}$$

这样，我们得

$$\begin{aligned}\langle\langle AA^\dagger\rangle\rangle_z =& \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k'p'}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}f(\omega')\\ &\times\left[\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega')\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_{\omega'+z} + \langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_{\omega'-z}\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega')\right].\end{aligned} \tag{7.5.172}$$

于是，

$$\begin{aligned}
\mathrm{Im}\langle\langle A|A^\dagger\rangle\rangle_{\omega+i0} &= -\frac{1}{2\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}f(\omega') \\
&\quad\times\left[\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega')\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega'+\omega) - \mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega'-\omega)\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega')\right] \\
&= -\frac{1}{2\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega')\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega'+\omega) \\
&\quad\times\big[f(\omega') - f(\omega'+\omega)\big]. \qquad (7.5.173)
\end{aligned}$$

将之代入式 (7.5.144)，得

$$\begin{aligned}
I_s(t) &= -\frac{e}{\hbar^2}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T^*_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega')\mathcal{A}_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{p}'\sigma'}(\omega'-eV/\hbar) \\
&\quad\times\big[f(\omega') - f(\omega'-eV/\hbar)\big]. \qquad (7.5.174)
\end{aligned}$$

同理可得

$$\begin{aligned}
I_J(t) &= \frac{2e}{\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{p}',\sigma'} T_{\mathbf{kp}}T_{\mathbf{k}'\mathbf{p}'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}f(\omega')\,\mathrm{Im}\bigg(\Big[\langle\langle c_{\mathbf{p}'\sigma'}|c_{\mathbf{p}\sigma}\rangle\rangle_{\omega'-eV/\hbar-i0} \\
&\quad\times\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'}(\omega') + \langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_{\omega'+eV/\hbar+i0}\,\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{p}'\sigma'\mathbf{p}\sigma}(\omega')\Big]\mathrm{e}^{-i\frac{2eV}{\hbar}t}\bigg), \qquad (7.5.175)
\end{aligned}$$

其中，

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'}(\omega') &= -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_{\omega+i0}, \\
\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{p}'\sigma'\mathbf{p}\sigma}(\omega') &= -2\hbar\mathrm{Im}\langle\langle c_{\mathbf{p}'\sigma'}|c_{\mathbf{p}\sigma}\rangle\rangle_{\omega+i0}. \qquad (7.5.176)
\end{aligned}$$

现在，让我们来重新计算前面的例子。此时，易知

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}'\sigma'}|c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\rangle_z = \frac{1}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_L)}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}\delta_{\sigma',\sigma}, \qquad (7.5.177)$$

$$\langle\langle c_{\mathbf{p}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\rangle\rangle_z = \frac{1}{\hbar z-(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_R)}\delta_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}\delta_{\sigma',\sigma}, \qquad (7.5.178)$$

$$\langle\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}|c^\dagger_{\mathbf{k}'\sigma'}\rangle\rangle_z = 0, \qquad (7.5.179)$$

$$\langle\langle c_{\mathbf{p}'\sigma'}|c_{\mathbf{p}\sigma}\rangle\rangle_z = 0. \qquad (7.5.180)$$

于是，

$$\mathcal{A}_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{k}\sigma}(\omega) = 2\pi\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}\delta_{\sigma',\sigma}\delta(\omega-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu_L)/\hbar), \qquad (7.5.181)$$

$$\mathcal{A}_{\mathbf{p}'\sigma'\mathbf{p}\sigma}(\omega') = 2\pi\delta_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}\delta_{\sigma',\sigma}\delta(\omega-(\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu_R)/\hbar), \qquad (7.5.182)$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'}(\omega') = 0, \qquad (7.5.183)$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_{\mathbf{p}'\sigma'\mathbf{p}\sigma}(\omega') = 0. \qquad (7.5.184)$$

将以上这些结果代入上述 $I_s(t)$ 和 $I_J(t)$ 的表达式，得

$$I_s = -\frac{4\pi e}{\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p}} |T_{\mathbf{kp}}|^2 [f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{p}})]\,\delta\big((\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu_L) - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_R) + eV\big), \tag{7.5.185}$$

$$I_J = 0, \tag{7.5.186}$$

其中，

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \tag{7.5.187}$$

显然，以上结果同式 (7.5.155) 和 (7.5.156) 完全一致。不过，这儿的计算要简单些，这是因为我们各取所长，混一使用了温度格林函数与推迟和超前格林函数。这两类林函数关系紧密，混一使用二者乃常见之事。

在本小节的最后, 我们来证明, 当左右电极之一为正常金属时, Josephson 电流必等于零, 即不存在 Josephson effect。不失一般性, 设左电极为正常金属。于是，

$$[N_L,\, H_L] = 0. \tag{7.5.188}$$

因此，

$$[N_L,\, K_L] = 0. \tag{7.5.189}$$

再，显然，

$$[N_L,\, K_R] = 0. \tag{7.5.190}$$

这样，我们就有

$$[N_L,\, K_L + K_R] = 0, \tag{7.5.191}$$

也即

$$[N_L,\, K] = 0. \tag{7.5.192}$$

由是可知，

$$\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\, K\, \mathrm{e}^{-i\varphi N_L} = K. \tag{7.5.193}$$

现在，注意到

$$\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\, c_{\mathbf{p}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\varphi N_L} = c_{\mathbf{p}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\varphi}, \quad \forall \varphi \in [0,\, 2\pi], \tag{7.5.194}$$

以及 N_L 与 K 的对易性, 我们有

$$\begin{aligned}
\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\, A(t)\, \mathrm{e}^{-i\varphi N_L} &= \mathrm{e}^{i\varphi N_L}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\, A\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt}\mathrm{e}^{-i\varphi N_L} = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\, A\, \mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \\
&= \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\left[\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{p}\sigma}\right] \mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \\
&= \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\left[\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\, \mathrm{e}^{i\varphi N_L}\, c_{\mathbf{p}\sigma}\, \mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\right] \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \\
&= \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Kt}\left[\mathrm{e}^{-i\varphi}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\sigma} T_{\mathbf{kp}} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}\, c_{\mathbf{p}\sigma}\right] \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Kt} = A(t)\, \mathrm{e}^{-i\varphi}, \quad \forall \varphi \in \mathbb{R}.
\end{aligned} \tag{7.5.195}$$

于是,

$$\begin{aligned}
\langle A(t)A(t')\rangle &= \mathrm{Tr}\big(A(t)A(t')\rho(K)\big)\\
&= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t)\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t')\rho(K)\big)\\
&= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t)\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t')\rho(K)\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\big)\\
&= \mathrm{Tr}\big(\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t)\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\;\mathrm{e}^{i\varphi N_L}A(t')\mathrm{e}^{-i\varphi N_L}\;\rho(K)\big)\\
&= \mathrm{Tr}\big(A(t)\mathrm{e}^{-i\varphi}\;A(t')\mathrm{e}^{-i\varphi}\;\rho(K)\big)\\
&= \mathrm{Tr}\big(A(t)A(t')\rho(K)\big)\mathrm{e}^{-i2\varphi}\\
&= \langle A(t)A(t')\rangle\mathrm{e}^{-i2\varphi}, \quad \forall\varphi\in\mathbb{R}.
\end{aligned} \tag{7.5.196}$$

同理可证

$$\langle A^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle = \langle A^\dagger(t)A^\dagger(t')\rangle\mathrm{e}^{i2\varphi}, \quad \forall\varphi\in\mathbb{R}. \tag{7.5.197}$$

由于

$$\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle = \langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle\mathrm{e}^{-i2\varphi}, \quad \forall\varphi\in\mathbb{R}, \tag{7.5.198}$$

对任意的实数 φ 都成立，因此，我们可以选取 $\varphi=\pi/2$。于是，立得

$$\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle = -\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle. \tag{7.5.199}$$

这意味着

$$\langle\langle A(t)|A(t')\rangle\rangle = 0. \tag{7.5.200}$$

等价地，

$$\langle\langle A|A\rangle\rangle_\omega = 0. \tag{7.5.201}$$

从式 (7.5.145) 易知

$$I_J(t) = 0. \tag{7.5.202}$$

这就完成了证明。当两电极均处于超导态时, 可以证明 Josephson 电流不等于零, 即存在 Josephson effect。

这里，值得指出的是，上述证明之关键端在于正常金属满足式 (7.5.188)。该式蕴含着

$$\mathrm{e}^{i\varphi N_L}\,H_L\,\mathrm{e}^{-i\varphi N_L} = H_L. \tag{7.5.203}$$

考虑到式 (7.5.194)，上式说明，正常金属中的电子气体具有整体规范不变性 (关于这儿所说的规范不变性，请参阅 §5.1.4)。从上述证明的具体过程容易看出，只有隧道结两边金属电极中电子气体的规范对称性同时破缺时，Josephson 电流 I_J 才不等于零。超导体存在 Josephson effect，说明超导材料中电子气体的规范对称性必然破缺了。至于超导体的规范对称性到底是如何破缺的，且待后文分解，见本书 §**??**.

§7.6 守恒量的二阶响应

迄今为止, 我们讨论的都是线性响应, 也就是一阶微扰。高阶微扰也是可以讨论的, 不过, 使用目前形式的微扰论——U 矩阵的编时乘积展开——不太方便。请看

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\big(U^\dagger(t,-\infty)A(t)U(t,-\infty)\rho(-\infty)\big), \tag{7.6.1}$$

其中,

$$\begin{aligned} U(t,-\infty) &= \mathcal{T}\exp\left(\frac{i}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,V(t')\right) \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\cdots\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_n\,\mathcal{T}\left[V(t_1)\cdots V(t_n)\right] \\ &= 1+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\,V(t_1)+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\mathcal{T}\left[V(t_1)V(t_2)\right]+\cdots. \end{aligned} \tag{7.6.2}$$

显然, 随着阶数的提高, 同阶微扰项的数目越来越大, 而且它们的数学构造也愈来愈复杂并且花样繁多。我们已经知道, 对于线性响应, 它只含有推迟格林函数, 因而构造单一, 处理容易。与此不同, 对于高阶微扰项, 目前在数学上还很难有什么简单的办法来统一处理这些花样繁多的构造形式。由此可见, 要处理高阶微扰, 人们就必须开发新形式的微扰论。事实上, 一种这样的微扰论已经开发了出来, 那就是闭路格林函数。目前看来, 闭路格林函数是比较好的微扰论新形式。然而, 同双时推迟与超前格林函数相比, 闭路格林函数对算子构造的要求较严, 算子至少必须可用产生与湮灭算子表示。另外, 闭路格林函数一般还要求未微扰哈密顿量是二次型, 并且计算技术也颇为复杂, 我们将之留到将来适当的时候再行讨论。

虽然, 一般来说, 目前形式的微扰论对于处理高阶微扰不太方便, 但也有例外情形, 那就是守恒量的二阶微扰。注意, 这里所谓的守恒量 O 是相对未微扰哈密顿量 H_0 而言的, 即

$$[O,\,H_0]=0. \tag{7.6.3}$$

将式 (7.6.2) 代入式 (7.6.1), 保留至微扰二阶, 并令 $A=O$, 我们得

$$\begin{aligned} \langle O\rangle = \langle O\rangle_0 &+ \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,\langle\langle O(t)|V(t')\rangle\rangle \\ &- \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{Tr}\Big(V(t_1)O(t)V(t_2)\rho(-\infty)\Big) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{Tr}\Big(V(t_2)V(t_1)O(t)\rho(-\infty)\Big) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{Tr}\Big(O(t)V(t_1)V(t_2)\rho(-\infty)\Big). \end{aligned} \tag{7.6.4}$$

注意到 $O(t)=O$, 并且

$$O(t)\rho(-\infty)=\rho(-\infty)O(t)=\rho(-\infty)O=O\rho(-\infty). \tag{7.6.5}$$

这是因为, 作为统计定态, $\rho(-\infty)$ 是哈密顿量 H_0 的函数: $\rho(-\infty)=f(H_0)$, 因而它与守恒量相互交换。于是, 易知

$$\langle\langle O(t)|V(t')\rangle\rangle=\frac{1}{i\hbar}\theta(t-t')\langle[O,\,V(t')]\rangle_0=0. \tag{7.6.6}$$

上式表明, 守恒量的线性响应恒等于零。也就是说, 守恒量的微扰效应至少是二阶的。式 (7.6.4) 右边的第二个积分可以写为以下形式,

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{Tr}\Big(V(t_1)O(t)V(t_2)\rho(-\infty)\Big)\\ &=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_2\,\theta(t-t_1)\theta(t-t_2)\mathrm{Tr}\Big(V(t_1)O(t)V(t_2)\rho(-\infty)\Big).\end{aligned} \tag{7.6.7}$$

注意到

$$\theta(t_1-t_2)+\theta(t_2-t_1)=1,\quad t_1\neq t_2, \tag{7.6.8}$$

我们有

$$\begin{aligned}\theta(t-t_1)\theta(t-t_2)&=\theta(t-t_1)\theta(t-t_2)\big[\theta(t_1-t_2)+\theta(t_2-t_1)\big]\\ &=\theta(t-t_1)\theta(t-t_2)\theta(t_1-t_2)+\theta(t-t_1)\theta(t-t_2)\theta(t_2-t_1)\\ &=\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)+\theta(t_2-t_1),\quad t_1\neq t_2.\end{aligned} \tag{7.6.9}$$

于是，我们得

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\mathrm{Tr}\Big(V(t_1)O(t)V(t_2)\rho(-\infty)\Big)\\ &=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_2\,[\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)+\theta(t-t_2)\theta(t_2-t_1)]\\ &\quad\times\mathrm{Tr}\Big(V(t_1)O(t)V(t_2)\rho(-\infty)\Big)\\ &=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_2\,\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\\ &\quad\times\mathrm{Tr}\Big(\big[V(t_1)O(t)V(t_2)+V(t_2)O(t)V(t_1)\big]\rho(-\infty)\Big).\end{aligned} \tag{7.6.10}$$

这样，保留至二阶, 式 (7.6.4) 简化为以下形式,

$$\langle O\rangle=\langle O\rangle_0+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2O_2, \tag{7.6.11}$$

其中,

$$\begin{aligned}O_2=&\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t_2\,\theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2)\\ &\times\mathrm{Tr}\Big(\rho(-\infty)O\big[V(t_1)V(t_2)+V(t_2)V(t_1)\big]\\ &-\rho(-\infty)\big[V(t_1)OV(t_2)+V(t_2)OV(t_1)\big]\Big).\end{aligned} \tag{7.6.12}$$

对求迹符号中的项进行重新组合, 上式可改写为以下形式,

$$O_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2) \\ \times \mathrm{Tr}\Big(\rho(-\infty)[O,\, V(t_1)]V(t_2) + \rho(-\infty)[O,\, V(t_2)]V(t_1)\Big). \tag{7.6.13}$$

另一方面, 式 (7.6.12) 也可组合为以下形式,

$$O_2 = -\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2) \\ \times \mathrm{Tr}\Big(\rho(-\infty)V(t_1)[O,\, V(t_2)] + \rho(-\infty)V(t_2)[O,\, V(t_1)]\Big). \tag{7.6.14}$$

将以上两式相加, 得

$$O_2 = \frac{i\hbar}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1)\theta(t_1-t_2) \\ \times \mathrm{Tr}\Big(\rho(-\infty)[\dot{O}(t_1),\, V(t_2)] + \rho(-\infty)[\dot{O}(t_2),\, V(t_1)]\Big). \tag{7.6.15}$$

其中, $\dot{O}(t)$ 是守恒量 O 相对于系统哈密顿量 $H = H_0 + V(t)$ 的全变化率,

$$\dot{O}(t) = \frac{1}{i\hbar}[O,\, V(t)] = \frac{1}{i\hbar}[O,\, H_0 + V(t)]. \tag{7.6.16}$$

现在，将式 (7.6.15) 返回式 (7.6.11), 我们有

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1) \\ \times \Big[\langle\langle \dot{O}(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r - \langle\langle \dot{O}(t_2)|V(t_1)\rangle\rangle_a\Big]. \tag{7.6.17}$$

上式还可表为如下形式,

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1) \\ \times \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_1}\langle\langle O(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_2}\langle\langle O(t_2)|V(t_1)\rangle\rangle_a\right], \tag{7.6.18}$$

其中,

$$O(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \dot{O}(t') = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, [O,\, V(t')]. \tag{7.6.19}$$

分部积分, 得

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \theta(t-t_1)\langle\langle O(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r\Big|_{t_1=-\infty}^{t_1=+\infty} \\ + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_2\, \delta(t_1-t)\langle\langle O(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r \\ - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t_1\, \theta(t-t_1)\langle\langle O(t_2)|V(t_1)\rangle\rangle_a\Big|_{t_2=-\infty}^{t_2=+\infty}. \tag{7.6.20}$$

注意到式 (7.6.19)，易知

$$O(t)|_{t=-\infty} = 0, \tag{7.6.21}$$

由此，我们有

$$\begin{aligned}\theta(t-t_1)\langle\langle O(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r\Big|_{t_1=-\infty}^{t_1=+\infty} &= \theta(t-\infty)\langle\langle O(+\infty)|V(t_2)\rangle\rangle_r \\ &\quad - \theta(t+\infty)\langle\langle O(-\infty)|V(t_2)\rangle\rangle_r \\ &= 0,\end{aligned} \tag{7.6.22}$$

以及

$$\langle\langle O(t_2)|V(t_1)\rangle\rangle_a\Big|_{t_2=-\infty}^{t_2=+\infty} = \langle\langle O(+\infty)|V(t_1)\rangle\rangle_a - \langle\langle O(-\infty)|V(t_1)\rangle\rangle_a = 0. \tag{7.6.23}$$

这样, 我们就得到

$$\langle O\rangle = \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\,\langle\langle O(t)|V(t')\rangle\rangle_r. \tag{7.6.24}$$

该式表明, 守恒量的二阶响应可以用双时推迟格林函数表出。值得指出的是, 上述结果是普遍适用的, 对算子的构造没有任何要求: 有产生湮灭算子表示, 行; 没有产生湮灭算子表示, 也行。不过也要注意，上式中推迟格林函数 $\langle\langle O(t)|V(t')\rangle\rangle_r$ 不一定是时间差 $t-t'$ 的函数，这是因为 $O(t)$ 随时间的演化是由完全哈密顿量 H 决定的，而不是由为未微扰哈密顿量 H_0 j决定的，也即，它不是互作用表象里的算子，而是海森堡表相里的算子，参见式 (7.6.16)。

由于 $\dot{O}(t)$ 代表全时变化率, 式 (7.6.19) 不一定能解析积出, 因此, 上式有时并不好用。此时, 我们可用下列方式将之表为双时格林函数的积分。将式 (7.6.19) 代入上式, 得

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\langle[\dot{O}(t_1),\, V(t_2)]\rangle \\ &= \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\Big[\langle\langle \dot{O}(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_r - \langle\langle \dot{O}(t_1)|V(t_2)\rangle\rangle_a\Big].\end{aligned} \tag{7.6.25}$$

这就是守恒量的二阶响应公式。注意, 守恒量的线性响应恒等于零, 最低阶的响应是二阶的。这是守恒量与非守恒量在微扰性质方面的重大区别。总之, 在简单近似下, 非守恒量对微扰的响应一般只须计算到一阶, 但是, 守恒量对微扰的响应则应计算到二阶。无论如何, 这两种响应均可用双时格林函数表出, 这也是二者在形式上的共同特点。

如果微扰 $V(t)$ 在 Schrödinger picture 可表为以下形式,

$$V_s(t) = -\sum_i B_i F_i(t), \tag{7.6.26}$$

其中, 算子 B_i 不要求一定是观察量, 那么, 上式还可化为

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \langle O\rangle_0 + \frac{1}{2i\hbar}\sum_{i,j}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,\Big[\langle\langle [O,\, B_i(t_1)]|B_j(t_2)\rangle\rangle_r \\ &\quad - \langle\langle [O,\, B_i(t_1)]|B_j(t_2)\rangle\rangle_a\Big]\,F_i(t_1)F_j(t_2) \\ &= \langle O\rangle_0 - \frac{1}{2\hbar^2}\sum_{i,j}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathcal{A}(\omega) \\ &\quad \times\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,F_i(t_1)F_j(t_2)\mathrm{e}^{-i\omega(t_1-t_2)},\end{aligned} \tag{7.6.27}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\Big[\langle\langle[O,\,B_i]|B_j\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle[O,\,B_i]|B_j\rangle\rangle_{\omega-i0}\Big]. \tag{7.6.28}$$

守恒量二阶响应公式的一个最重要的应用是能量的响应, 我们将在下节专门讨论它。至于当下, 我们用它来讨论量子力学的跃迁概率。考虑含时微扰。系统的 Hamiltonian 为

$$H=H_0+V(t), \tag{7.6.29}$$

其中,

$$H_0=\sum_n\varepsilon_n|n\rangle\langle n|, \tag{7.6.30}$$

$$V(t)=\sum_{m,n}V_{mn}(t)|m\rangle\langle n|. \tag{7.6.31}$$

这里, H_0 是未微扰 Hamiltonian, ε_n 是其本征值, n 和 m 是本征值的编号, $|n\rangle$ 是本征值 ε_n 的本征态。V 是外微扰的 Hamiltonian, 它是随时间而变化的: $V=V(t)$ 。V_{mn} 是外微扰 V 的矩阵元: $V_{mn}=\langle m|V|n\rangle$ 。显然, V_{mn} 也是时间的函数: $V_{mn}=V_{mn}(t)$ 。设外微扰从时刻 $t=0$ 开始施加: $V_{mn}(t)=V_{mn}(t)\theta(t)$ 。又设系统的初态为 $|i\rangle$, 也就是说,

$$\rho(t)\big|_{t=0}=|i\rangle\langle i|. \tag{7.6.32}$$

我们的目的是考察末态 $|f\rangle$ ($f\neq i$) 出现的概率。末态 $|f\rangle$ 的特征算子是

$$p_f=|f\rangle\langle f|. \tag{7.6.33}$$

显然,

$$[p_f,\,H_0]=0, \tag{7.6.34}$$

因此, p_f 是守恒量。按照式 (7.6.27), p_f 至二阶的响应为

$$\begin{aligned}\langle p_f\rangle=\langle p_f\rangle_0-&\frac{1}{2\hbar^2}\sum_{m,n}\sum_{m',n'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\mathcal{A}(\omega)\\&\times\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_2\,V_{mn}(t_1)V_{m'n'}(t_2)\mathrm{e}^{-i\omega(t_1-t_2)},\end{aligned} \tag{7.6.35}$$

其中,

$$\mathcal{A}(\omega)=i\hbar\Big[\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]||m'\rangle\langle n'|\rangle\rangle_{\omega+i0}-\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]||m'\rangle\langle n'|\rangle\rangle_{\omega-i0}\Big]. \tag{7.6.36}$$

首先,

$$\langle p_f\rangle_0=\langle i|p_f|i\rangle=\langle i|f\rangle\langle f|i\rangle=0. \tag{7.6.37}$$

其次, 考察格林函数 $\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]||m'\rangle\langle n'|\rangle\rangle_z$ 。我们有

$$\begin{aligned}&\hbar z\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]||m'\rangle\langle n'|\rangle\rangle_z\\&=\langle[[p_f,\,|m\rangle\langle n|],\,|m'\rangle\langle n'|]\rangle-\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]|[|m'\rangle\langle n'|,\,H_0]\rangle\rangle_z\\&=-\delta_{m,i}\delta_{n,f}\delta_{m',f}\delta_{n',i}-\delta_{m,f}\delta_{n,i}\delta_{m',i}\delta_{n',f}\\&\quad+(\varepsilon_{m'}-\varepsilon_{n'})\langle\langle[p_f,\,|m\rangle\langle n|]||m'\rangle\langle n'|\rangle\rangle_z.\end{aligned} \tag{7.6.38}$$

也就是说,

$$\langle\langle [p_f,\, |m\rangle\langle n|] | |m'\rangle\langle n'| \rangle\rangle_z = -\frac{\delta_{m,i}\delta_{n,f}\delta_{m',f}\delta_{n',i} + \delta_{m,f}\delta_{n,i}\delta_{m',i}\delta_{n',f}}{\hbar z - (\varepsilon_{m'} - \varepsilon_{n'})}. \tag{7.6.39}$$

因此,

$$\mathcal{A}(\omega) = -2\pi\delta\big(\omega - (\varepsilon_{m'} - \varepsilon_{n'})/\hbar\big)\big(\delta_{m,i}\delta_{n,f}\delta_{m',f}\delta_{n',i} + \delta_{m,f}\delta_{n,i}\delta_{m',i}\delta_{n',f}\big). \tag{7.6.40}$$

最后, 我们得

$$\begin{aligned}\langle p_f\rangle &= \frac{1}{2\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_2 \Big\{V_{if}(t_1)V_{fi}(t_2)\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f-\varepsilon_i)(t_1-t_2)} \\ &\qquad + V_{fi}(t_1)V_{if}(t_2)\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_i-\varepsilon_f)(t_1-t_2)}\Big\} \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \mathrm{d}t'\, V_{fi}(t')\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t'}\right|^2. \end{aligned} \tag{7.6.41}$$

这正是量子力学含时微扰论的跃迁概率公式。

§7.7 能量的二阶响应

本节讨论能量的二阶响应。在式 (7.6.16) 中, 令 $O = H_0$, 我们得

$$\dot{H}_0(t) = \frac{1}{i\hbar}[H_0,\, H] = -\frac{1}{i\hbar}[V(t),\, H_0] = -\dot{V}(t) + \frac{\partial}{\partial t}V(t). \tag{7.7.1}$$

如果微扰不显含时间, 是所谓的常微扰, 那么,

$$\dot{H}_0(t) = -\dot{V}(t). \tag{7.7.2}$$

于是, 由式 (7.6.19), 我们有

$$H_0(t) = \int_{-\infty}^t \mathrm{d}t'\,\dot{H}_0(t') = -\int_{-\infty}^t \mathrm{d}t'\,\dot{V}(t') = -V(t). \tag{7.7.3}$$

再, 由式 (7.6.24), 我们还有

$$\langle H_0\rangle = \langle H_0\rangle_0 - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\,\langle\langle V(t)|V(t')\rangle\rangle. \tag{7.7.4}$$

这是未微扰哈密顿量 H_0 的至二阶的响应。

另外, 微扰哈密顿量 V 的线性响应为

$$\langle V\rangle = \langle V\rangle_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\,\langle\langle V(t)|V(t')\rangle\rangle. \tag{7.7.5}$$

它关于微扰是二阶的。

最后, 总括以上两者, 我们得能量至二阶的响应,

$$\langle H\rangle = \langle H_0\rangle_0 + \langle V\rangle_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t'\,\langle\langle V(t)|V(t')\rangle\rangle. \tag{7.7.6}$$

这就是能量的二阶微扰公式, 它是相当一般的, 适用于一切统计定态, 包括纯系综, 正则系综, 和巨正则系综。它既可用于处理外部常微扰, 也可用于处理内部微扰。它适用于任意算子, 对算子的构造没有要求。利用 Fourier 变换, 上式还可进一步化简为以下形式,

$$\langle H\rangle = \langle H_0\rangle_0 + \langle V\rangle_0 + \frac{1}{2}\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0}. \tag{7.7.7}$$

上式不但形式极其简易紧致, 而且内涵相当广泛一般。

下面, 作为例子, 我们将分别考察能量的二阶微扰公式的三个重要应用: (1) 非简并微扰论; (2) RKKY 互作用; (3) 有效电子- 电子互作用。

§7.7.1 非简并微扰论

按照量子力学, 系统的哈密顿量可设为以下形式,

$$H = H_0 + V, \tag{7.7.8}$$

其中, H_0 以及 V 分别是未微扰与微扰哈密顿量,

$$H_0 = \sum_n \varepsilon_n |n\rangle\langle n|, \tag{7.7.9}$$

$$V = \sum_{m,n} V_{mn}|m\rangle\langle n|. \tag{7.7.10}$$

这里, ε_n 是 H_0 本征值, n 和 m 是本征值的编号, $|n\rangle$ 是本征值 ε_n 的本征矢。V_{mn} 是 V 的矩阵元: $V_{mn} = \langle m|V|n\rangle$ 。又, 设系统的初态为 $|i\rangle$, 它是非简并的。于是,

$$\rho(-\infty) = |i\rangle\langle i|. \tag{7.7.11}$$

利用式 (7.7.7), 得能移 $\Delta\varepsilon_i$,

$$\Delta\varepsilon_i = \langle H\rangle - \langle H\rangle_0 = V_{ii} + \frac{1}{2}\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0}. \tag{7.7.12}$$

因此, 问题归结为计算格林函数 $\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega$ 。利用 V 的表示, 我们得分解,

$$\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega = \sum_{m,n}\sum_{k,l} V_{mn}V_{kl}\langle\langle |m\rangle\langle n|\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_\omega. \tag{7.7.13}$$

于是, 问题又进一步归结为计算格林函数 $\langle\langle |m\rangle\langle n|\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_\omega$ 。这可通过格林函数运动方程来实现,

$$\begin{aligned}\hbar z\langle\langle |m\rangle\langle n|\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_z &= \langle[|m\rangle\langle n|,\,|k\rangle\langle l|]\rangle + \langle\langle[|m\rangle\langle n|,\,H_0]\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_z\\ &= \delta_{m,i}\delta_{n,k}\delta_{l,i} - \delta_{m,l}\delta_{n,i}\delta_{k,i} + (\varepsilon_n-\varepsilon_m)\langle\langle |m\rangle\langle n|\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_z.\end{aligned} \tag{7.7.14}$$

这就意味着

$$\langle\langle |m\rangle\langle n|\big||k\rangle\langle l|\rangle\rangle_z = \frac{\delta_{m,i}\delta_{n,k}\delta_{l,i} - \delta_{m,l}\delta_{n,i}\delta_{k,i}}{\hbar z - (\varepsilon_n - \varepsilon_m)}. \tag{7.7.15}$$

这样, 我们就有

$$\langle\langle V|V\rangle\rangle_z = \sum_n |V_{in}|^2\left[\frac{1}{\hbar z + (\varepsilon_i - \varepsilon_n)} - \frac{1}{\hbar z - (\varepsilon_i - \varepsilon_n)}\right]. \tag{7.7.16}$$

取边极限,

$$\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega = \sum_n |V_{in}|^2 \left[\mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega + (\varepsilon_i - \varepsilon_n)} - \mathcal{P}\frac{1}{\hbar\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_n)}\right]. \tag{7.7.17}$$

于是,

$$\langle\langle V|V\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0} = 2{\sum_n}' |V_{in}|^2 \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_n}, \tag{7.7.18}$$

其中, 求和号的上标 $'$ 表示求和不包括 $n=i$ 的项。将此式代入式 (7.7.12), 得

$$\Delta\varepsilon_i = V_{ii} + {\sum_n}' |V_{in}|^2 \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_n}. \tag{7.7.19}$$

如所周知, 这正是量子力学非简并态二阶微扰的能量公式。

§7.7.2 RKKY 互作用

系统的总哈密顿量为

$$H = H_0 + H_{s-d}, \tag{7.7.20}$$

其中,

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}\, c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.7.21}$$

$$H_{s-d} = -\frac{J}{N}\sum_n \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mu,\mu'} \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'}\, c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'}\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n}. \tag{7.7.22}$$

这里, H_0 将取自由电子近似,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}, \tag{7.7.23}$$

它是系统的未微扰哈密顿量。H_{s-d} 是微扰哈密顿量, 它代表巡游电子与局域自旋之间的交换作用, J 为交换作用的强度, N 为系统元胞的总数, $\mathbf{S}_n$ 是格位 n 上的自旋, $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{i}\,\sigma^x + \mathbf{j}\,\sigma^y + \mathbf{k}\,\sigma^z$, 其中, σ^x, σ^y 和 σ^z 是 Pauli 矩阵。

使用巨系综, 作微扰展开, 准至二级近似, 我们得能移 ΔE,

$$\Delta E = \langle H_{s-d}\rangle + \frac{1}{2}\langle\langle H_{s-d}|H_{s-d}\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0}. \tag{7.7.24}$$

这儿, 格林函数要作位相调整, 但调整是平庸的。下面, 我们分别计算 $\langle H_{s-d}\rangle$ 和 $\langle\langle H_{s-d}|H_{s-d}\rangle\rangle_\omega$。

首先,

$$\langle H_{s-d}\rangle = -\frac{J}{N}\sum_n \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mu,\mu'} \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} \langle c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'}\rangle\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n}. \tag{7.7.25}$$

考察格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'}|c^\dagger_{\mathbf{k}\mu}\rangle\rangle_z$, 我们有

$$\hbar z\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'}|c^\dagger_{\mathbf{k}\mu}\rangle\rangle_z = \langle[c_{\mathbf{k}'\mu'},\, c^\dagger_{\mathbf{k}\mu}]\rangle + \langle\langle[c_{\mathbf{k}'\mu'}, K]|c^\dagger_{\mathbf{k}\mu}\rangle\rangle_z, \tag{7.7.26}$$

这儿,

$$K = H_0 - \mu_0 N_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_0) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.7.27}$$

其中, μ_0 是电子气体的化学势。于是, 易得

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'} | c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger \rangle\rangle_z = \frac{\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \delta_{\mu',\mu}}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu_0)}. \tag{7.7.28}$$

根据涨落耗散定理, 得

$$\langle c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu_0)} + 1} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \delta_{\mu',\mu} = f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \delta_{\mu',\mu}. \tag{7.7.29}$$

由是可知,

$$\langle H_{s-d} \rangle = -\frac{J}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \sum_\mu \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu} f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n}. \tag{7.7.30}$$

由于

$$\sum_\mu \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu} = \mathrm{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{i} \, \mathrm{Tr}(\sigma_{\mu\mu}^x) + \mathbf{j} \, \mathrm{Tr}(\sigma_{\mu\mu}^y) + \mathbf{k} \, \mathrm{Tr}(\sigma_{\mu\mu}^z) = 0, \tag{7.7.31}$$

因此,

$$\langle H_{s-d} \rangle = 0. \tag{7.7.32}$$

其次,

$$\begin{aligned} \langle\langle H_{s-d} | H_{s-d} \rangle\rangle_\omega = {} & \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_n \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mu,\mu'} \sum_m \sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \sum_{\nu,\nu'} \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} \, \mathrm{e}^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}_m} \\ & \times \langle\langle \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'} | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \tag{7.7.33}$$

因此, 问题归结为计算 $\langle\langle \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'} | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_\omega$。由格林函数运动方程, 我们有

$$\begin{aligned} & \hbar z \langle\langle \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'} | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_z \\ = {} & \langle [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'}, \, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'}] \rangle \\ & + \langle\langle [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'}, \, K] | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_z. \end{aligned} \tag{7.7.34}$$

由于

$$[\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'}, \, K] = (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \, \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'}, \tag{7.7.35}$$

因此,

$$\begin{aligned} & \langle\langle \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'} | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_z \\ = {} & \frac{\langle [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}'\mu'}, \, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c_{\mathbf{p}\nu}^\dagger c_{\mathbf{p}'\nu'}] \rangle}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}. \end{aligned} \tag{7.7.36}$$

注意到,

$$
\begin{aligned}
&[\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'}] \\
&= (\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'})[c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'},\, c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'}] \\
&\quad + [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'}] c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \\
&= (\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'})(c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{p}'\nu'} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\mu'} - c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu}) \\
&\quad + [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'}] c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'}
\end{aligned} \tag{7.7.37}
$$

求平均, 得

$$
\begin{aligned}
&\langle [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'}] \rangle \\
&= (\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'})(\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\mu'} - \langle c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \rangle \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu}) \\
&\quad + [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'}] \langle c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \rangle.
\end{aligned} \tag{7.7.38}
$$

至于等号右边的三个统计平均可引用涨落耗散定理算之。首先, 易得

$$
\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu}, \tag{7.7.39}
$$

$$
\langle c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\mu'}. \tag{7.7.40}
$$

为了计算第三个统计平均, 我们来考察格林函数 $\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'} | c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \rangle\rangle_z$。由运动方程, 容易知道,

$$
\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'} | c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \rangle\rangle_z = \frac{\langle \{ c_{\mathbf{k}'\mu'},\, c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \} \rangle}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu_0)}. \tag{7.7.41}
$$

因为

$$
\begin{aligned}
&\{ c_{\mathbf{k}'\mu'},\, c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \} \\
&= c_{\mathbf{k}'\mu'} c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} + c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \\
&= c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\mu'} + c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \delta_{\mu',\mu},
\end{aligned} \tag{7.7.42}
$$

所以

$$
\langle\langle c_{\mathbf{k}'\mu'} | c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} \rangle\rangle_z = \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mu,\mu'} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} \delta_{\nu',\nu} + f(-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\mu',\nu} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu}}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu_0)}. \tag{7.7.43}
$$

于是,

$$
\langle c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'} \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{p}}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mu,\mu'} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} \delta_{\nu',\nu} + f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) f(-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\mu',\nu} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu}. \tag{7.7.44}
$$

综上所述, 我们得

$$
\begin{aligned}
&\langle\langle \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'} c^\dagger_{\mathbf{k}\mu} c_{\mathbf{k}'\mu'} | \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'} c^\dagger_{\mathbf{p}\nu} c_{\mathbf{p}'\nu'} \rangle\rangle_z \\
&= (\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'}) \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu,\mu'} \delta_{\nu',\mu} \\
&\quad + [\mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\, \mathbf{S}_m \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu'}] \frac{1}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \\
&\quad \times \Big(f(\varepsilon_{\mathbf{p}}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mu,\mu'} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{p}} \delta_{\nu',\nu} + f(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) f(-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\mu',\nu} \delta_{\mathbf{p}',\mathbf{k}} \delta_{\nu',\mu} \Big).
\end{aligned} \tag{7.7.45}
$$

现将此式代入式 (7.7.33), 得

$$
\begin{aligned}
&\langle\langle H_{s-d}|H_{s-d}\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0}\\
=&\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n,m}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\sum_{\mu,\mu'}(\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu'\mu})\\
&\times\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i0}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)}\\
&+\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n,m}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p}}\sum_{\mu,\nu}[\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu},\,\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu}]\frac{1}{0+i0}f(\varepsilon_{\mathbf{p}})f(\varepsilon_{\mathbf{k}})\\
&+\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n,m}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\sum_{\mu,\mu'}[\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\,\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu'\mu}]\\
&\times\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i0}f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})f(-\varepsilon_{\mathbf{k}})\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)}.
\end{aligned}\tag{7.7.46}
$$

注意到

$$\sum_{\mu,\mu'}(\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu'\mu})=\mathrm{Tr}\big((\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma})\big),\tag{7.7.47}$$

又,

$$(\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma})=\mathbf{S}_n\cdot\mathbf{S}_m+i\boldsymbol{\sigma}\,(\mathbf{S}_n\times\mathbf{S}_m),\tag{7.7.48}$$

故

$$\sum_{\mu,\mu'}(\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'})(\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu'\mu})=2\mathbf{S}_n\cdot\mathbf{S}_m.\tag{7.7.49}$$

类似地,

$$\sum_{\mu,\nu}[\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu},\,\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\nu\nu}]=[\mathbf{S}_n\cdot\mathrm{Tr}(\boldsymbol{\sigma}),\,\mathbf{S}_m\cdot\mathrm{Tr}(\boldsymbol{\sigma})]=0.\tag{7.7.50}$$

$$\sum_{\mu,\mu'}[\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu\mu'},\,\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mu'\mu}]=\mathrm{Tr}\big([\mathbf{S}_n\cdot\boldsymbol{\sigma},\,\mathbf{S}_m\cdot\boldsymbol{\sigma}]\big)=0.\tag{7.7.51}$$

这意味着

$$\langle\langle H_{s-d}|H_{s-d}\rangle\rangle_\omega\Big|_{\omega=0}=2\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n,m}\mathbf{S}_n\cdot\mathbf{S}_m\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i0}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)}.\tag{7.7.52}$$

这样, 我们就有

$$\Delta E=\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n,m}\mathbf{S}_n\cdot\mathbf{S}_m\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i0}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)}.\tag{7.7.53}$$

该式表明

$$\Delta E=\Delta E_0+H_{RKKY},\tag{7.7.54}$$

其中, ΔE_0 表示 $m=n$ 的项的贡献,

$$\Delta E_0=\left(\frac{J}{N}\right)^2\sum_{n}S_n(S_n+1)\hbar^2\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})-f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i0}.\tag{7.7.55}$$

而 H_{RKKY} 则表示 $m \neq n$ 的项的贡献,

$$H_{RKKY} = \sum_{m,n}{}' J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_m, \tag{7.7.56}$$

这里,

$$J(\mathbf{R}) = \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0}\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}}. \tag{7.7.57}$$

式 (7.7.56) 表明, H_{RKKY} 与系统的自旋组态密切相关, 当系统自旋组态发生变化时, H_{RKKY} 亦将随之而改变。因此, 物理上, H_{RKKY} 代表了不同格位上自旋之间的耦合作用, 它将严重影响系统的磁序结构。与此相反, 式 (7.7.55) 则表明, ΔE_0 与系统的自旋组态完全无关, 无论系统的自旋组态如何变化, ΔE_0 总是保持不变的。因此, 物理上, ΔE_0 仅仅代表杂质自旋散射对系统能量的简单修正——能量原点的移动, 与系统的磁性无关。由此看来, 当我们考虑系统的磁性时, 可以忽略 ΔE_0 的影响, 只须计入 H_{RKKY} 就可以了。H_{RKKY} 就是著名的 RKKY 互作用, 它是由 Ruderman, Kittle[], Kasuya[], 以及 Yosida[] 等人首先研究得出的。不同于 Heisenberg 模型, 那里自旋之间的耦合是通过轨道直接交换的, RKKY 互作用则是通过巡游电子间接交换的。

显然, $J(\mathbf{R})$ 代表了 RKKY 间接交换作用的强度。下面, 我们就来计算它。

首先, 注意到 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}}$, 我们可以将式 (7.7.57) 分解为相互共轭的两项,

$$\begin{aligned} J(\mathbf{R}) &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0}\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \\ &\quad + \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i0}\, \mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \\ &= 2\mathrm{Re}\big(g(\mathbf{R})\big), \end{aligned} \tag{7.7.58}$$

其中,

$$g(\mathbf{R}) = \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0}\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}}. \tag{7.7.59}$$

将上式求和化积分, 得

$$\begin{aligned} g(\mathbf{R}) &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \frac{V^2}{(2\pi)^6} \int \mathrm{d}\mathbf{k}\, f(\varepsilon_{\mathbf{k}})\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \mathrm{d}\mathbf{k}'\, \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0} \\ &= i\frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2}\frac{J^2}{R^2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, f(\varepsilon_k) k \sin(kR) \\ &\quad \times \int_0^{+\infty} \mathrm{d}k'\, \frac{1}{(k')^2 - k^2 - i0} \left(\mathrm{e}^{ik'R} - \mathrm{e}^{-ik'R}\right). \end{aligned} \tag{7.7.60}$$

现在, 将 k' 的积分限化为对称形式,

$$\begin{aligned} g(\mathbf{R}) &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \frac{V^2}{(2\pi)^6} \int \mathrm{d}\mathbf{k}\, f(\varepsilon_{\mathbf{k}})\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \mathrm{d}\mathbf{k}'\, \frac{\mathrm{e}^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i0} \\ &= i\frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2}\frac{J^2}{R^2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, f(\varepsilon_k) k \sin(kR) \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k'\, \frac{1}{(k')^2 - k^2 - i0}\, \mathrm{e}^{ik'R}. \end{aligned} \tag{7.7.61}$$

再将 k' 的积分化为上半复平面上的回路积分, 并利用Jordan引理, 得

$$g(\mathbf{R}) = -\frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2}\frac{J^2}{R^2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, f(\varepsilon_k) k \sin(kR)\, \mathrm{e}^{ikR}. \tag{7.7.62}$$

将之代入式 (7.7.58), 得

$$J(\mathbf{R}) = -\frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2}\frac{J^2}{R^2}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}k\, f(\varepsilon_k) k \sin(2kR). \tag{7.7.63}$$

这是 RKKY 互作用强度的有限温形式。特别地, 在零温, 我们有

$$J(\mathbf{R}) = -\frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2}\frac{J^2}{R^2}\int_0^{k_F} \mathrm{d}k\, k \sin(2kR). \tag{7.7.64}$$

其中, k_F 是费米波矢。此式乃初等积分, 易得

$$J(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^3}\left(\frac{k_F^3 V}{N}\right)^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F} F(2k_F R), \tag{7.7.65}$$

其中, ε_F 是费米能, 函数 $F(x)$ 的形式如下,

$$F(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{x^4}. \tag{7.7.66}$$

式 (7.7.65))是 RKKY 互作用强度的零温形式。进一步, 如果平均每个元胞恰好贡献一个巡游电子, 那么

$$k_F = \left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{7.7.67}$$

于是,

$$J(\mathbf{R}) = \frac{9\pi}{2}\left(\frac{k_F^3 V}{N}\right)^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F} F(2k_F R). \tag{7.7.68}$$

该式的形式极其简单, 当然, 特别的形式属于特别的情形。

从式 (7.7.65) 和 (7.7.66) 易知, RKKY 互作用强度将随距离的增大而作衰减式振荡。由此, 不难理解, RKKY 互作用下的磁有序结构将是相当丰富的。

§7.7.3 有效电子-电子互作用

在上例中, 有效互作用是通过费米子传递的。本例, 我们将讨论它的对偶情形, 此时, 有效互作用是通过玻色子传递的。

我们考虑单价金属中的电子。在固体中, 电子与声子之间存在相互作用。在极低温下, 电子与声子之间的互作用主要是由长波声学模 (LA 声子) 贡献的。此时, 系统的 Hamiltonian 可写为

$$H = H_e + H_p + H_{ep}, \tag{7.7.69}$$

其中, H_e 是电子的 Hamiltonian, 取自由电子近似,

$$H_e = \sum_{\mathbf{k},\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.7.70}$$

H_p 是 LA 声子的 Hamiltonian, 取简谐近似,

$$H_p = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}, \tag{7.7.71}$$

H_{ep} 是电声互作用,

$$H_{ep} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} \left(D_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} + D_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \right), \tag{7.7.72}$$

这里, $D_{\mathbf{q}}$ 代表电声互作用的强度,

$$D_{\mathbf{q}} = -i \left(\frac{N\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}} \right)^{\frac{1}{2}} V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}}), \tag{7.7.73}$$

其中, $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ 是极化矢量。此外,

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{q}} = \mathbf{e}_{-\mathbf{q}}, \quad D_{\mathbf{q}}^{\dagger} = D_{-\mathbf{q}}. \tag{7.7.74}$$

将 H_{ep} 看作微扰, 准至二阶, 我们得能移如下,

$$\Delta E = \langle H_{ep} \rangle_0 + \frac{1}{2} \langle\langle H_{ep} | H_{ep} \rangle\rangle_{\omega} \Big|_{\omega=0}. \tag{7.7.75}$$

显然,

$$\langle H_{ep} \rangle_0 = 0. \tag{7.7.76}$$

再利用式 (7.7.72), 我们得

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}',\sigma'} D_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}'}^{\dagger} \Big[&\langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} | a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle\rangle_{\omega} \Big|_{\omega=0} \\ &+ \langle\langle a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\omega} \Big|_{\omega=0} \Big]. \end{aligned} \tag{7.7.77}$$

由格林函数的转置对称性, 有

$$\langle\langle a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} \rangle\rangle_z = \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} | a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle\rangle_{-z}. \tag{7.7.78}$$

至于 $\langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} | a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle\rangle_z$, 从前进方程易得

$$\begin{aligned} &\langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}} | a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle\rangle_z \\ = &\frac{1}{\hbar z - (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})} \Big\{ \langle [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma},\, c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'}] \rangle \langle a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} \rangle \\ &+ \langle [a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}^{\dagger}] \rangle \langle c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \Big\}. \end{aligned} \tag{7.7.79}$$

于是,

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}',\sigma'} D_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}'}^{\dagger} &\left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} + i0+} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - i0+} \right) \\ \times &\left\{ \langle [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma},\, c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'}] \rangle \langle a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'}^{\dagger} \rangle + \langle [a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}^{\dagger}] \rangle \langle c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle \right\}. \end{aligned} \tag{7.7.80}$$

经过整理后, 它可改写为

$$\Delta E=\Delta E_s+\Delta E_t, \tag{7.7.81}$$

其中,

$$\begin{aligned}\Delta E_s=&\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma}D^\dagger_{\mathbf{q}}D_{\mathbf{q}}\mathcal{P}\frac{2}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\varepsilon_{\mathbf{k}}-\hbar\omega_{\mathbf{q}}}\\&\times\left[(\langle c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}\rangle-\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle)(1+\langle a^\dagger_{\mathbf{q}}a_{\mathbf{q}}\rangle)+\langle c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle\right],\end{aligned} \tag{7.7.82}$$

$$\Delta E_t=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\sigma'}\sum_{\mathbf{q}}D^\dagger_{\mathbf{q}}D_{\mathbf{q}}\mathcal{P}\frac{2}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\varepsilon_{\mathbf{k}}-\hbar\omega_{\mathbf{q}}}\langle c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}\sigma}\rangle. \tag{7.7.83}$$

显然, ΔE_s 代表电声互作用对单电子和单声子能量的修正 (即所谓的自能修正); 而 ΔE_t 则代表电声互作用对双电子能量的修正, 也就是两电子之间的有效互作用。它来源于式 (7.7.79) 或 (7.7.80) 右边大括号中的第二项, 易知, 它是通过交换声子而传递的。从物理上看, 这与两电子通过交换光子而传递电磁相互作用是类似的。又, 从数学上看, 式 (7.7.83) 尖括号中的四算子乘积同二次量子化双体算子的形式是一致的。因此, 人们自然希望将 ΔE_t 表为双体算子的平均值, 也即,

$$\Delta E_t=\langle V\rangle, \tag{7.7.84}$$

其中,

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\sigma'}\sum_{\mathbf{q}}\mathcal{P}\frac{2D^\dagger_{\mathbf{q}}D_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\varepsilon_{\mathbf{k}}-\hbar\omega_{\mathbf{q}}}c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.7.85}$$

并且期望 V 可以代表电子间有效互作用的 Hamiltonian。然而, 遗憾的是, 上式定义的算子 V 一般不是厄密的,

$$V^\dagger\neq V. \tag{7.7.86}$$

为了寻找到一个厄密算子以代表电子之间的有效互作用, 我们注意到能移 ΔE 本身是实的, 对式 (7.7.81) 两边取复共轭, 得

$$\Delta E_t=-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\sigma'}\sum_{\mathbf{q}}\mathcal{P}\frac{2D^\dagger_{\mathbf{q}}D_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\varepsilon_{\mathbf{k}}+\hbar\omega_{\mathbf{q}}}c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{7.7.87}$$

这是式 (7.7.83) 的等价表示。将两者相加, 并除以 2 , 得

$$\Delta E_t=\langle H_{eff}\rangle, \tag{7.7.88}$$

其中,

$$H_{eff}=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\sigma}\sum_{\mathbf{k}',\sigma'}\sum_{\mathbf{q}}V_{\mathbf{kq}}c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}c^\dagger_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{7.7.89}$$

这儿,

$$V_{\mathbf{kq}}=\mathcal{P}\frac{2D^\dagger_{\mathbf{q}}D_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-\varepsilon_{\mathbf{k}}+\hbar\omega_{\mathbf{q}}}. \tag{7.7.90}$$

因为 ΔE_t 是相互共轭的两部分之和, 所以算子 H_{eff} 当然是厄密的,

$$H^\dagger_{eff}=H_{eff}. \tag{7.7.91}$$

现在, 算子 H_{eff} 已完全满足二次量子化双体算子的形式要求。因此, 在物理上, 它就应该代表了电子之间通过交换声子而传递的有效相互作用。这一合理的推断与猜想首先是由 Fröhlich 作出的, 不过他使用的是二级 Born 散射方法, 而不是这里的二阶能量微扰。习惯上, 称 H_{eff} 为 Fröhlich Hamiltonian。Fröhlich 打算用它来解决低温超导 (现称之为常规超导) 的机制问题, 该问题自 Onnes 发现低温超导后近半个世纪一直悬而未决。从式 (7.7.90) 不难看出, 有效互作用在能壳区, $|\varepsilon_{\mathbf{k+q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, 是吸引而非排斥的, 这正是 Fröhlich Hamiltonian 的新颖之处。Fröhlich 猜想是物理学史上的伟大猜想, 它完全得到了证实。首先, Nakajima 用量子正则变换的方法正规地导出了 Fröhlich Hamiltonian。随后, Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 用多体变分的方法证明了电子之间通过交换声子而传递的有效吸引互作用正是产生常规超导的物理原因。

在此, 我们指出, 按照能量二阶微扰得到的有效 Hamiltonian 是几乎确定的。也就是说, 它可以被确定到至多相差一个这样的项, 该项的系综平均恒为零, 不管系综的温度如何变化, 如式 (7.7.88) 所示。

本节的第一个和第二个应用表明, 能量的二阶微扰公式是普适而简捷的。而第二个和第三个应用则表明, 它还是寻找有效 Hamiltonian 的方便工具。