0.1 全同粒子

0.1.1 置换对称性

考虑两粒子体系, 一个粒子用 $|k'\rangle$ 描述. 两粒子体系所处的态为 $|k'\rangle_1 \otimes |k''\rangle_2$ 描述. 若 $k' \neq k''$, 则 $|k'\rangle_1 \otimes |k''\rangle_2 \neq |k''\rangle_1 \otimes |k'\rangle_2$. 约定总是以编号顺序直积各态, 便可省去下标与直积符号. 线性组合 $c_1|k'\rangle|k''\rangle + c_2|k''\rangle|k'\rangle$ 会给出等价的本征值.

引入置换算符 P_{12}, 作用为 $P_{12}|k'\rangle|k''\rangle = |k''\rangle|k'\rangle$, 显然有 $P_{12} = P_{21}$ 与 $P_{12}^2 = \mathbb{I}$. 所以 P_{12} 本征值为 ± 1.

写出全同两粒子体系的哈密顿量. 坐标 x_i 和动量 p_i 等量对于 $i = 1, 2$ 对称, 如

$$H = \sum_i^2 \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{\text{pair}}(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) + \sum_i^2 V_{\text{ext}}(\vec{x}_i)$$

通过构造 $P_{12}HP_{12} = H$ 证明 $[P_{12}, H] = 0$. 则 P_{12} 的本征态为 $|k'k''\rangle_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k'\rangle|k''\rangle \pm |k''\rangle|k'\rangle)$, 即要么完全对称, 要么完全反对称. 推广到 N 个全同粒子, 引入置换算符 P_{ij}, 作用是

$$P_{ij}|k'\rangle_1|k''\rangle_2 \cdots |k^{(i)}\rangle_i|k^{(i+1)}\rangle_{i+1} \cdots |k^{(j)}\rangle_j \cdots = |k'\rangle_1|k''\rangle_2 \cdots |k^{(j)}\rangle_i|k^{(i+1)}\rangle_{i+1} \cdots |k^{(i)}\rangle_j \cdots$$

完全对称态满足玻色-爱因斯坦统计, 完全反对称态满足费米-狄拉克统计.

0.1.2 两电子系统

电子具有自旋, 因此系统波函数除了空间波函数, 还有旋量. 通过对 $\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ 使用 $S^- = S^-_{(1)} + S^-_{(2)}$ 可以得到三重态和单态:

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2; s, m) &= \phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|s, m\rangle \\
|1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\
|1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\
|1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\
|0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)
\end{aligned}$$

因为空间波函数和旋量直乘, 而费米-狄拉克要求总函数反对称, 若旋量对称, 对应空间波函数反对称, 反之亦然. 观察可知, 三重态对称, 而单态反对称.

0.1.3 多电子系统

0.1.3.1 多电子系统的哈密顿量

对于大量电子和原子核构成的系统, 其哈密顿量一般为

$$\begin{aligned}
H = &-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
&-\sum \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}
\end{aligned}$$

电子使用小写, 原子核使用大写. 采用波恩-奥本海默近似/绝热近似, 即因原子核质量远大于电子质量, 而近似忽略原子核的动能项, 且视原子核相对静止, 从而认为原子核之间的互能为常数. 采用 Hartree 原子单位制, 多电子哈密顿量可简

化为

$$
\begin{aligned}
H &= T + V_{ne} + V_{ee} \\
&= \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_i v\left(\vec{r}_i\right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \\
v\left(\vec{r}_i\right) &= -\sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}
\end{aligned}
$$

0.1.3.2 变分原理

$$
\begin{aligned}
\psi &= \sum_i c_i \psi_i, \\
E &= \frac{\sum_i ||c_i||^2 E_i}{\sum_i ||c_i||^2} \geq \frac{\sum_i ||c_i||^2 E_0}{\sum_i ||c_i||^2} = E_0, \quad E = E_0 \iff \psi = \psi_0 \\
\delta\big[\langle\psi|H|\psi\rangle - E(\langle\psi|\psi\rangle - 1)\big] &= 0, \quad \delta(\langle\psi|) : \langle\delta\psi|H - E|\psi\rangle = 0
\end{aligned}
$$

0.1.3.3 Hatree-Fock 近似

设系统波函数可由 Slater 行列式近似, 即 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det[\psi_{q(1)}\psi_{q(2)}\cdots\psi_{q(N)}]$, $\psi_q(\vec{x})$ 表示单个电子的波函数(空间直乘自旋), q 标记所有量子数. Hartree-Fock 近似认为, 使得 E 最小化的波函数仍然维持行列式形式, 只是需要通过变分法确定各量子数 q. 通过这样的方法求得的 E_0 被标记为

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{HF}} &= \langle\Psi_{\mathrm{HF}}|H|\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}(J_{ij} - K_{ij}) \\
H_i &= \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{x})\right] \psi_i(\vec{x}) \mathrm{d}\vec{x} \\
J_{ij} &= \iint \psi_i^*(\vec{x}_1)\psi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{x}_2)\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2, \quad \text{Coulomb integrals} \\
K_{ij} &= \iint \psi_i^*(\vec{x}_1)\psi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_2)\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2, \quad \text{exchange integrals}
\end{aligned}
$$

省去分母是因为 Slater 行列式的系数已经确保波函数可以归一化.

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \Psi_{\text{HF}} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_{\text{HF}} \right\rangle \\
=&\int \frac{1}{N!} \sum_{PP'} \eta_P \eta_{P'} \left(\psi^*_{P(1)}(\vec{x}_1) \cdots \psi^*_{P(N)}(\vec{x}_N) \right) \frac{1}{r_{ij}} \left(\psi_{P(1)}(\vec{x}_1) \cdots \psi_{P(N)}(\vec{x}_N) \right) \mathrm{d}\vec{x}^N \\
=&\int \frac{1}{N!} \sum_{PP'} \eta_P \eta_{P'} \prod_{k\neq i,j} \delta_{P(k),P'(k)} \psi^*_{P(i)}(\vec{x}_i) \psi^*_{P(j)}(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{12}} \psi_{P(i)}(\vec{x}_i) \psi_{P(j)}(\vec{x}_j) \mathrm{d}\vec{x}_i \mathrm{d}\vec{x}_j \\
=&\int \frac{1}{N!} \sum_{PP'} \eta_P \eta_{P'} \left(\delta_{P',P} + \delta_{P',PP_{ij}} \right) \psi^*_{P(i)}(\vec{x}_1) \psi^*_{P(j)}(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{P'(i)} \psi_{P'(j)}(\vec{x}_2) \mathrm{d}\vec{x}_1 \mathrm{d}\vec{x}_2 \\
=&\int \frac{1}{N!} \sum_{P} \psi^*_{P(i)}(\vec{x}_1) \psi^*_{P(j)}(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{P(i)}(\vec{x}_1) \psi_{P(j)}(\vec{x}_2) \mathrm{d}\vec{x}_1 \mathrm{d}\vec{x}_2 \\
&-\int \frac{1}{N!} \sum_{P} \psi_{P(i)}(\vec{x}_1)^* \psi^*_{P(j)}(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{P(j)}(\vec{x}_1) \psi_{P(i)}(\vec{x}_2) \mathrm{d}\vec{x}_1 \mathrm{d}\vec{x}_2 \\
=&\int \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i\neq j} \psi^*_i(\vec{x}_1) \psi^*_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) \mathrm{d}\vec{x}_1 \mathrm{d}\vec{x}_2 \\
&-\int \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i\neq j} \psi^*_i(\vec{x}_1) \psi^*_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) \mathrm{d}\vec{x}_1 \mathrm{d}\vec{x}_2
\end{aligned}
$$

系数 $\frac{1}{N(N-1)}$ 可以通过对 i, j 求和消去. 对 E_{HF} 求 $\delta\psi_i^*$ 变分, 且使用 $\int \psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})\mathrm{d}\vec{x} = \delta_{ij}$ 正交条件, 得到 Hatree-Fock 微分方程:

$$
\begin{aligned}
\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \hat{j} - \hat{k} \right] \psi_i(\vec{x}) &= \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{x}) \\
\Rightarrow \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \hat{j} - \hat{k} \right] \psi_i(\vec{x}) \mathrm{d}\vec{x} &= \int \psi_i^*(\vec{x}) \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{x}) \mathrm{d}\vec{x} = \varepsilon_{ii} \equiv \varepsilon_i \\
\hat{j}(\vec{x}_1) f(\vec{x}_1) &= \sum_{k=1}^{N} \int \psi_k^*(\vec{x}_2) \psi_k(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\vec{x}_1) \mathrm{d}\vec{x}_2 \\
\hat{k}(\vec{x}_1) f(\vec{x}_1) &= \sum_{k=1}^{N} \int \psi_k^*(\vec{x}_2) f(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\vec{x}_1) \mathrm{d}\vec{x}_2
\end{aligned}
$$

将轨道能量 ε_i 对 i 求和, 与 E_{HF} 比较可知

$$
\begin{aligned}
E_{\text{HF}} &= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - V_{ee} \\
V_{ee} &= \int \Psi^*_{\text{HF}}(\vec{x}^N) \left(\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{x}^N) \mathrm{d}\vec{x}^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij})
\end{aligned}
$$

0.1.3.4　均匀电子气

无相互作用的电子气哈密顿量为 $H_0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right)$, 因为 $[p_i, H_0] = [p_i, p_j] = 0$, 所以具有共同本征态. 动量本征态在 $\vec{x}$ 表象下是平面波 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, 使用 Slater 行列式将 N 电子气体波函数写为 $\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_{\vec{k}_j, s_j}(\vec{x}_i)]$, 其中 $\psi_{\vec{k},s} = \psi_{\vec{k}}\chi(s)$. 系统能量为 $E = \sum_i \frac{|k_i|^2}{2}$. 求解能量和粒子数密度可参见 **??**, 此处略过.

接下来考虑加入电子相互作用的修正. 首先是 Coulomb 能:

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\iint \psi^*_{\vec{k}_i}(\vec{x}_1)\psi^*_{\vec{k}_j}(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{\vec{k}_i}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{k}_j}(\vec{x}_2)\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2$$

这部分积分会产生发散. 一般是通过引入正电荷背景以进行抵消. 而 eXchange 能对于修正更具有意义, 它是

$$E_{\text{eXchange}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\iint \psi^*_{\vec{k}_i}(\vec{x}_1)\psi^*_{\vec{k}_j}(\vec{x}_2)\frac{\delta_{s_i,s_j}}{r_{12}}\psi_{\vec{k}_j}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{k}_i}(\vec{x}_2)\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2$$

为了便于计算, 将势能写作动量空间的形式. 由于傅里叶变化形式众说纷纭, 所以约定

$$\begin{cases} F(\vec{k}) = \displaystyle\int f(\vec{x})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}\mathrm{d}\vec{x} \\ f(\vec{x}) = \left(\dfrac{1}{2\pi}\right)^3\displaystyle\int F(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\mathrm{d}\vec{q} \end{cases}$$

于是汤川势有

$$\mathcal{F}\left[\frac{e^{-ar}}{r}\right] = \int \frac{e^{-ar}}{r}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\mathrm{d}\vec{r} = \frac{4\pi}{q^2+a^2}$$

库伦势是汤川势 $a=0$ 的特例: $\displaystyle\int \frac{1}{r}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\mathrm{d}\vec{r} = \frac{4\pi}{q^2}$, 所以其逆变换为

$$\frac{1}{r_{12}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int \frac{4\pi}{q^2}e^{i\vec{q}\cdot(\vec{x}_1-\vec{x}_2)}\mathrm{d}\vec{q}$$

将其代入于 E_{eXchange} 中, 且使用普朗克尔定理 $\displaystyle\int \mathrm{d}^3\vec{x}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = (2\pi)^3\delta^{(3)}(\vec{k},\vec{0})$:

$$\begin{aligned}
E_{\text{eXchange}} &= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\iint \frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{x}_1}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\vec{k}_j\cdot\vec{x}_2}\left[\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\frac{4\pi}{q^2}e^{i\vec{q}\cdot(\vec{x}_1-\vec{x}_2)}\mathrm{d}\vec{q}\right]\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{x}_1}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{x}_2}\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2 \\
&= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\int\left[\frac{1}{V^2}\left(\int e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{x}_1}e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}_1}e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{x}_1}\mathrm{d}\vec{x}_1\right)\left(\int e^{-i\vec{k}_j\cdot\vec{x}_2}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_2}e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{x}_2}\mathrm{d}\vec{x}_2\right)\right]\frac{4\pi}{q^2}\frac{\mathrm{d}\vec{q}}{(2\pi)^3} \\
&= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\int\left[\frac{1}{V^2}\left(\iint e^{i(\vec{k}_i-\vec{k}_j)\cdot(\vec{x}_1-\vec{x}_2)}e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_1-\vec{x}_2)}\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2\right)\right]\frac{4\pi}{q^2}\frac{\mathrm{d}\vec{q}}{(2\pi)^3} \\
&= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\int\left[\frac{1}{V^2}\left(\iint e^{i(\vec{k}_i-\vec{k}_j)\cdot\vec{r}}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{x}_1\right)\right]\frac{4\pi}{q^2}\frac{\mathrm{d}\vec{q}}{(2\pi)^3} \\
&= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\int\left[\frac{1}{V^2}(2\pi)^{(3)}\delta^{(3)}(\vec{k}_i-\vec{k}_j,\vec{q})\cdot V\right]\frac{4\pi}{q^2}\frac{\mathrm{d}\vec{q}}{(2\pi)^3} \\
&= -\frac{\delta_{s_i,s_j}}{2}\sum_{i,j}\left[\frac{1}{V}\right]\frac{4\pi}{|\vec{k}_i-k_j|^2} \\
&= -\frac{1}{2V}\sum_{i,j}\frac{4\pi\delta_{s_i,s_j}}{|\vec{k}_i-\vec{k}_j|^2}
\end{aligned}$$

每个波矢 $\vec{k}$ 可提供两个自旋态, 所以将其移出 $\vec{k}_i$, 从而只对波矢求和:

$$
\begin{aligned}
E_{\text{eXchange}} &= -\frac{1}{V}\sum_{\vec{k}_m,\vec{k}_n}\frac{4\pi}{|\vec{k}_m-\vec{k}_n|^2}\\
&= -4\pi\sum_{\vec{k}_m}\int_{k_n\le k_F}\frac{\mathrm{d}\vec{k}_n}{(2\pi)^3}\frac{1}{|\vec{k}_m-\vec{k}_n|^2}\\
&= -4\pi\sum_{\vec{k}_m}\frac{k_F F\left(\dfrac{k_m}{k_F}\right)}{2\pi^2}
\end{aligned}
$$

其中 $F(x)=\frac{1}{2}+\frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right|$. 进一步使用技巧 $\sum_{\vec{k}_m}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}\vec{k}_m$, 且使用结论 $k_F=\left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$, 即有

$$
E_{\text{eXchange}}=\boxed{-\frac{k_F^4 V}{4\pi^3}}=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{4}{3}}V
$$

0.1.4　二次量子化

0.1.4.1　一次量子化和二次量子化

$$
E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{x},t)\Rightarrow\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2+\hat{V}\Rightarrow\hat{H}=\sum_{i,j}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j
$$

一次量子化引入算符和波函数, 二次量子化引入场算符.

0.1.4.1.1　一次量子化态　一般性地, 设单粒子的 Hilbert 空间维度为 D, 且基矢为 $\{|\psi\rangle\},\psi=\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_D$. 那么 N 粒子体系的 Hilbert 空间维度将是 D^N, 基矢为各粒子基矢的直积 $|[\psi]\rangle=|\psi\rangle_{(1)}\otimes|\psi\rangle_{(2)}\otimes\cdots\otimes|\psi\rangle_{(N)}$, $|\psi\rangle_{(j)}=|\psi_1\rangle,|\psi_2\rangle,\cdots,|\psi_D\rangle$

1. 一次量子化中的一般态: $|\Psi\rangle=\sum_{[\psi]}C[\psi]|[\psi]\rangle$, $C[\psi]$ 是多体波函数的系数.
2. 全同玻色子: $\mathcal{S}|[\psi]=\sum_{P\in S_N}\prod_{i=1}^{N}|\psi\rangle_{P(i)}$
3. 全同费米子: $\mathcal{A}|[\psi]\rangle=\sum_{P\in S_N}\eta_P\prod_{i=1}^{N}|\psi\rangle_{P(i)}$

通过组合数计算可知, 全同玻色/费米子在总 Hilbert 空间中占据极少, 所以使用一次量子化的表述总是不方便的. 而二次量子化使用的 Fock 空间将自动考虑粒子全同性, 即在 Fock 空间中任意态都是满足粒子全同性的.

0.1.4.1.2　二次量子化态　二次量子化的观点是占据数表象, 即定义单个粒子态 $|\psi_\alpha\rangle$ 占据数为 n_α, 那么 N 粒子态波函数可以写为 Fock 态: $|[n]\rangle=|n_1,n_2,\cdots,n_\alpha,\cdots,n_D\rangle$. 玻色子可以有任意多个粒子占据同一态, 即 $n_\alpha\in\mathbb{N}$; 费米子至多有一个, 即 $n_\alpha=0,1$. 由于粒子数守恒, 有 $\sum_\alpha n_\alpha=N$. 使用上述定义的 Fock 态作为基矢, 张成的空间即为 Fock 空间. 如果使用 $\mathcal{F}$ 表示 Fock 空间, 那么

$$
\begin{aligned}
\mathcal{F}&=\mathcal{F}^0\oplus\mathcal{F}^1\oplus\mathcal{F}^2\oplus\cdots\\
\mathcal{F}^{N_j}&=\text{span}\left\{|n_1,n_2,\cdots,n_D\rangle\middle|\sum_{i=1}^{D}n_i=N_j\right\}
\end{aligned}
$$

二次量子化下的多体态函数是 Fock 态的线性组合 $|\Psi\rangle=\sum_{[n]}C[n]|[n]\rangle$, 每个 Fock 态都有其一次量子化表示.

0.1.4.1.3 Fock 态的表示 引入下标 B 表示玻色统计, F 表示费米统计. 占据数均为 0 ($n_i=0, \forall i$) 的 Fock 态被称为真空态 $|0\rangle = |\cdots,0\cdots\rangle$, 所以 $|0\rangle_B = |0\rangle_F$. 仅有一个占据数 $n_\psi \neq 0$ 的 Fock 态被称为单模(single-mode) Fock 态.

$$
\begin{aligned}
|n_\psi\rangle &= |\cdots,0,n_\psi,0,\cdots\rangle \\
|1_\psi\rangle_B &= |1_\psi\rangle_F = |\psi\rangle \\
|n_\psi\rangle_B &= \prod_{i=1}^{n_\psi} |\psi\rangle \equiv |\psi\rangle^{\otimes n_\psi}
\end{aligned}
$$

对于多模(multi-mode) Fock 态, 则涉及多个粒子态(比如 $|\psi_i\rangle$, $|\psi_j\rangle$). 在一次量子化中已经学习过如何根据交换对称/反对称构造其波函数:

$$
\begin{aligned}
|1_{\psi_i},1_{\psi_j}\rangle_B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle + |\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle) \\
|1_{\psi_i},1_{\psi_j}\rangle_F &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle - |\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle) \\
|2_{\psi_i},1_{\psi_j}\rangle_B &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_i\rangle\otimes|\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle + |\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle + |\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle\otimes|\psi_i\rangle) \\
|1_{\psi_i},1_{\psi_j},1_{\psi_k}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle\otimes|\psi_k\rangle + |\psi_j\rangle\otimes|\psi_k\rangle\otimes|\psi_i\rangle + |\psi_k\rangle\otimes|\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle \\
&\quad - |\psi_k\rangle\otimes|\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle - |\psi_j\rangle\otimes|\psi_i\rangle\otimes|\psi_k\rangle - |\psi_i\rangle\otimes|\psi_k\rangle\otimes|\psi_j\rangle)
\end{aligned}
$$

1. 玻色子:

$$
|[n]\rangle_B = \left(\frac{1}{N!\prod_\psi n_\psi!}\right)^{\frac{1}{2}} \mathcal{S} \bigotimes_\psi |\psi\rangle^{\otimes n_\psi}
$$

2. 费米子:

$$
|[n]\rangle_F = \left(\frac{1}{N!}\right)^{\frac{1}{2}} \mathcal{A} \bigotimes_\psi |\psi\rangle^{\otimes n_\psi}
$$

0.1.5 产生湮灭算符

0.1.6 态的产生和湮灭

下面介绍如何引入产生/湮灭算符, 即在量子多体系统中产生/湮灭一个粒子. 准备单粒子态 $|\psi_i\rangle$, $|\psi_j\rangle$; 单位张量 $|0\rangle = \mathbb{I}$, 一次量子化的态函数 $|\Psi\rangle$, $|\Phi\rangle$. 定义添加(Add)算符 $\hat{A}_\pm$ 和删除(Delete)算符 $\hat{D}_\pm$, 下标 $\pm$ 表示添加/删除后的态需要对称化/反对称化. 比如, $|\psi_i\rangle\hat{A}_+|\Psi\rangle$ 表示在已有的态函数 $|\Psi\rangle$ 中添加一个粒子且该粒子态为 $|\psi_i\rangle$, 且要求增加后的态函数对称化. 可以总结出 $\hat{A}_\pm$ 和 $\hat{D}_\pm$ 将具有

1. 线性性: $\begin{cases} |\psi_i\rangle\hat{A}_\pm(a|\Psi\rangle + b|\Phi\rangle) = a|\psi_i\rangle\hat{A}_\pm|\Psi\rangle + b|\psi_i\rangle\hat{A}_\pm|\Phi\rangle \\ |\psi_i\rangle\hat{D}_\pm(a|\Psi\rangle + b|\Phi\rangle) = a|\psi_i\rangle\hat{D}_\pm|\Psi\rangle + b|\psi_i\rangle\hat{D}_\pm|\Phi\rangle \end{cases}$
2. 真空态: $|\psi_i\rangle\hat{A}_\pm|0\rangle = |\psi_i\rangle, \quad |\psi_i\rangle\hat{D}_\pm|0\rangle = 0$
3. 直积展开: $\begin{cases} |\psi_i\rangle\hat{A}_\pm|\psi_j\rangle\otimes|\Psi\rangle = |\psi_i\rangle\otimes|\psi_j\rangle\otimes|\Psi\rangle \pm |\psi_j\rangle\otimes(|\psi_i\rangle\hat{A}_\pm|\Psi\rangle) \\ |\psi_i\rangle\hat{D}_\pm|\psi_j\rangle\otimes|\Psi\rangle = \langle\psi_i|\psi_j\rangle|\Psi\rangle \pm |\psi_j\rangle\otimes(|\psi_i\rangle\hat{D}_\pm|\Psi\rangle) \end{cases}$

0.1.7 玻色子的产生湮灭算符

1. 玻色产生算符 $b_\alpha^\dagger$, 即在 $|\alpha\rangle$ 上添加一个玻色子, 占据数 $n_\alpha \to n_\alpha + 1$. 因为在 $N+1$ 个位置对称添加 $|\alpha\rangle$, 所以有

$$b_\alpha^\dagger|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}}|\alpha\rangle \hat{A}_+|\Psi\rangle$$

2. 玻色湮灭算符 b_α, 即在 $|\alpha\rangle$ 上移除一个玻色子, 占据数 $n_\alpha \to n_\alpha - 1$. 因为在 N 个位置对称移除 $|\alpha\rangle$, 所以有

$$b_\alpha|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}|\alpha\rangle \hat{D}_-|\Psi\rangle$$

玻色产生湮灭算符对 Fock 态的作用:

1. 单模 Fock 态:

$$\begin{aligned} b_\alpha^\dagger|n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha+1}}|\alpha\rangle \hat{A}_+|\alpha\rangle^{\otimes n_\alpha} = \frac{n_\alpha+1}{\sqrt{n_\alpha+1}}|\alpha\rangle^{\otimes(n_\alpha+1)} = \sqrt{n_\alpha+1}|n_\alpha+1\rangle \\ b_\alpha|n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha}}|\alpha\rangle \hat{D}_+|\alpha\rangle^{\otimes n_\alpha} = \frac{n_\alpha}{\sqrt{n_\alpha}}|\alpha\rangle^{\otimes(n_\alpha-1)} = \sqrt{n_\alpha}|n_\alpha-1\rangle \end{aligned}$$

   对于真空态即有 $b_\alpha^\dagger|0_\alpha\rangle = |1_\alpha\rangle, b_\alpha|0_\alpha\rangle = 0$. 观察到玻色子的粒子数算符 $b_\alpha^\dagger b_\alpha|\alpha\rangle = n_\alpha|n_\alpha\rangle$

   单模 Fock 态可以用产生算符 $b_\alpha^\dagger$ 作用于真空态得到: $|n_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\left(b_\alpha^\dagger\right)^{n_\alpha}|0_\alpha\rangle$

2. 一般 Fock 态:

$$\begin{aligned} b_\alpha^\dagger|\cdots, n_\beta, n_\alpha, n_\gamma, \cdots\rangle_B &= \sqrt{n_\alpha+1}|\cdots, n_\beta, n_\alpha+1, n_\gamma, \cdots\rangle_B \\ b_\alpha|\cdots, n_\beta, n_\alpha, n_\gamma, \cdots\rangle_B &= \sqrt{n_\alpha}|\cdots, n_\beta, n_\alpha-1, n_\gamma, \cdots\rangle_B \end{aligned}$$

   上述定义可求得对易关系 $\left[b_\alpha^\dagger, b_\beta^\dagger\right] = [b_\alpha, b_\beta] = 0, \left[b_\alpha, b_\beta^\dagger\right] = \delta_{\alpha\beta}$.

0.1.8 费米子的产生湮灭算符

1. 费米产生算符 $c_\alpha^\dagger$, 在单粒子态 $|\alpha\rangle$ 上添加一个费米子, 占据数 $n_\alpha \to n_\alpha + 1$(因此 $n_\alpha = 0$). 因为在 $N+1$ 个位置反对称添加 $|\alpha\rangle$, 所以有

$$c_\alpha^\dagger|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}}|\alpha\rangle \hat{A}_-|\Psi\rangle$$

2. 费米湮灭算符 c_α, 在单粒子态 $|\alpha\rangle$ 上移除一个费米子, 占据数 $n_\alpha \to n_\alpha - 1$(因此 $n_\alpha = 1$). 因为在 N 个位置反对称移除 $|\alpha\rangle$, 所以有

$$c_\alpha|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}|\alpha\rangle \hat{D}_-|\Psi\rangle$$

玻色产生湮灭算符对 Fock 态的作用:

1. 单模 Fock 态:

$$\begin{aligned} &c_\alpha^\dagger|0_\alpha\rangle = |\alpha\rangle \hat{A}_- \mathbb{I} = |\alpha\rangle = |1_\alpha\rangle \\ &c_\alpha^\dagger|1_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\rangle \hat{A}_-|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle \otimes |\alpha\rangle - |\alpha\rangle \otimes |\alpha\rangle) = 0 \\ &c_\alpha|0_\alpha\rangle = 0 \\ &c_\alpha|1_\alpha\rangle = |\alpha\rangle \hat{D}_-|\alpha\rangle = |0_\alpha\rangle \end{aligned}$$

   总结为 $c_\alpha^\dagger|n_\alpha\rangle = \sqrt{1-n_\alpha}|1-n_\alpha\rangle, \quad c_\alpha|n_\alpha\rangle = \sqrt{n_\alpha}|1-n_\alpha\rangle$. 观察到费米子的粒子数算符 $c_\alpha^\dagger c_\alpha|n_\alpha\rangle = n_\alpha|n_\alpha\rangle$.

   单模 Fock 态可以用产生算符 $c_\alpha^\dagger$ 作用于真空态得到: $|n_\alpha\rangle = \left(c_\alpha^\dagger\right)^{n_\alpha}|0_\alpha\rangle$

2. 一般 Fock 态:

$$c_\alpha^\dagger|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle_F=(-)^{\sum\limits_{\beta<\alpha}n_\beta}\sqrt{1-n_\alpha}|\cdots,n_\beta,1-n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle_F$$
$$c_\alpha|\cdots,n_\beta,n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle_F=(-)^{\sum\limits_{\beta<\alpha}n_\beta}\sqrt{n_\alpha}|\cdots,n_\beta,1-n_\alpha,n_\gamma,\cdots\rangle_F$$

上述定义可求得反对易关系 $\left\{c_\alpha^\dagger,c_\beta^\dagger\right\}=\{c_\alpha,c_\beta\}=0,\left\{c_\alpha,c_\beta^\dagger\right\}=\delta_{\alpha\beta}$

可以看出玻色子和费米子的(反)对易关系非常相似, 引入 $[a,b]_{-\zeta}=ab-\zeta ba$ 统一 $[a,b]$ 和 $\{a,b\}$:

$$\left[a_\alpha^\dagger,a_\beta^\dagger\right]_{-\zeta}=[a_\alpha,a_\beta]_{-\zeta}=0,\quad\left[a_\alpha,a_\beta^\dagger\right]_{-\zeta}=\delta_{\alpha\beta},\quad\zeta=\begin{cases}1,&\text{Boson}\\-1,&\text{Fermion}\end{cases}$$

0.1.9 产生湮灭算符的表象变换规律

已知单位算符 $\mathbb{I}=\sum\limits_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|$, 基矢变换 $|\widetilde{\alpha}\rangle=\sum\limits_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle$, 真空态涨落 $|\alpha\rangle=a_\alpha^\dagger|0\rangle,\quad|\widetilde{\alpha}\rangle=a_{\widetilde{\alpha}}^\dagger|0\rangle$, 得到产生湮灭算符的基矢变换规律

$$a_{\widetilde{\alpha}}^\dagger=\sum_\alpha\langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle a_\alpha^\dagger,\quad a_{\widetilde{\alpha}}=\sum_\alpha\langle\widetilde{\alpha}|\alpha\rangle a_\alpha$$

这对玻色子和费米子都成立. 比如计算坐标表象 $|x\rangle$ 下的产生湮灭算符, 此时它被称为场算符:

$$\psi^\dagger(x)=\sum_\alpha\langle\alpha|x\rangle a_\alpha^\dagger=\sum_\alpha\phi_\alpha^*(x)a_\alpha^\dagger$$
$$\psi(x)=\sum_\alpha\langle x|\alpha\rangle a_\alpha=\sum_\alpha\phi_\alpha(x)a_\alpha$$

存在逆变换

$$a_\alpha^\dagger=\int\langle x|\alpha\rangle\psi^\dagger(x)\mathrm{d}x=\int\phi_\alpha(x)\psi^\dagger(x)\mathrm{d}x,$$
$$a_\alpha=\int\langle\alpha|x\rangle\psi(x)\mathrm{d}x=\int\phi_\alpha^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$$

场算符的对易关系为

$$\left[\psi^\dagger(x),\psi^\dagger(y)\right]_{-\zeta}=[\psi(x),\psi(y)]_{-\zeta}=0,\quad\left[\psi(x),\psi^\dagger(y)\right]_{-\zeta}=\delta(x-y)$$

如果考虑 α 为动量表象, 那么一维长 L 空间有

$$a_k=\int_0^L\mathrm{d}x\langle k|x\rangle\psi(x),\quad\psi(x)=\sum_k\langle x|k\rangle a_k,\quad\langle k|x\rangle=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-ikx}$$

0.1.10 单体算符的表示

通过产生湮灭算符可能乘积的线性组合来构造任意算符. 对于 N 粒子体系, 希尔伯特空间 $\mathcal{F}^N$ 中的单体算符 $\hat{U}$ 具有形式 $\hat{U}=\sum\limits_{i=1}^N\hat{U}_i$, 比如动能算符 $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ 和势能算符 $\hat{v}\left(\vec{x}_i\right)$.

考虑 $\hat{U}$ 表象(即选择其本征矢 $|\lambda\rangle$ 为基矢, 此时 $\hat{U}_i$ 将自动对角化为对角矩阵 Diag $\{U_\lambda\}$), 即 $\hat{U}=\sum\limits_{i=1}^N\sum\limits_\lambda U_\lambda|\lambda\rangle_i\langle\lambda|_i$, 其中 $U_\lambda=\langle\lambda|U_i|\lambda\rangle$, 在占据数表象下的矩阵元将是

$$
\begin{aligned}
\langle n_1', n_2', \cdots |\hat{U}| n_1, n_2, \cdots \rangle &= \sum_\lambda U_\lambda \langle n_1', n_2', \cdots | \left(\sum_{i=1}^N |\lambda\rangle\langle\lambda| \right) | n_1, n_2, \cdots \rangle \\
&= \sum_\lambda U_\lambda \langle n_1', n_2', \cdots | n_\lambda | n_1, n_2, \cdots \rangle \\
&= \langle n_1', n_2', \cdots | \sum_\lambda U_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda | n_1, n_2, \cdots \rangle
\end{aligned}
$$

因此 $\hat{U} = \sum_\lambda U_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda = \sum_\lambda \langle\lambda|\hat{U}_i|\lambda\rangle a_\lambda^\dagger a_\lambda$. 使用表象变换 $a_{\widetilde{\alpha}}^\dagger = \sum_\alpha \langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle a_\alpha^\dagger, \quad a_{\widetilde{\alpha}} = \sum_\alpha \langle\widetilde{\alpha}|\alpha\rangle a_\alpha$:

$$
\begin{aligned}
\hat{U} &= \sum_\lambda U_\lambda \left(\sum_\mu \langle\mu|\lambda\rangle a_\mu^\dagger \right) \left(\sum_\nu \langle\lambda|\nu\rangle a_\nu \right) \\
&= \sum_{\mu\nu} \langle\mu| \left(\sum_\lambda |\lambda\rangle U_\lambda \langle\lambda| \right) |\nu\rangle a_\mu^\dagger a_\nu \\
&= \sum_{\mu\nu} \langle\mu|\hat{U}_i|\nu\rangle a_\mu^\dagger a_\nu
\end{aligned}
$$

几个单体算符的例子:

1. $\vec{x}$ 表象下的粒子数密度: $\hat{n}(\vec{x}) = \psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x})$
2. $\vec{x}$ 和 $\vec{k}$ 表象下的总粒子数: $\hat{N} = \int \psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x})\mathrm{d}\vec{x} = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}}$
3. $\vec{x}$ 和 $\vec{k}$ 表象下的动能算符: $\hat{T} = -\frac{1}{2}\int \psi^\dagger(\vec{x}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi(\vec{x})\mathrm{d}\vec{x} = \sum_{\vec{k}} \frac{k^2}{2} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}}$
4. $\vec{x}$ 和 $\vec{k}$ 表象下的势能算符: $\hat{V} = \int \psi^\dagger(\vec{x}) v(\vec{x})\psi(\vec{x})\mathrm{d}\vec{x} = \sum_{\vec{k},\vec{q}} v(\vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}}$, 其中

$$
v(\vec{x}) = \sum_{\vec{q}} v(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} v(\vec{q}) = \frac{1}{V}\int v(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}}\mathrm{d}\vec{x}
$$

0.1.11 两体及以上多体算符的表示

考虑一般性的两体算符, 在其对角表象下

$$
\hat{\mathcal{O}} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \hat{\mathcal{O}}_{i,j} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{\alpha,\beta} \mathcal{O}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle_i |\beta\rangle_j \langle\alpha|_i \langle\beta|_j, \quad \mathcal{O}_{\alpha\beta} = \langle\alpha\beta|\hat{\mathcal{O}}_{i,j}|\alpha\beta\rangle
$$

那么该两体算符在占据数表象下的矩阵元为

$$
\begin{aligned}
\langle n_1', n_2', \cdots |\hat{O}| n_1, n_2, \cdots \rangle &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \mathcal{O}_{\alpha\beta} \langle n_1', n_2', \cdots | \sum_{i\neq j} (|\alpha\rangle_i |\beta\rangle_j \langle\alpha|_i \langle\beta|_j) | n_1, n_2, \cdots \rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \mathcal{O}_{\alpha\beta} \langle n_1', n_2', \cdots | \hat{N}_{\alpha\beta} | n_1, n_2, \cdots \rangle \\
&= \langle n_1', n_2', \cdots | \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \mathcal{O}_{\alpha\beta} \hat{N}_{\alpha\beta} | n_1, n_2, \cdots \rangle
\end{aligned}
$$

其中 $\sum_{i\neq j}(|\alpha\rangle_i|\beta\rangle_j\langle\alpha|_i\langle\beta|_j)|n_1,n_2,\cdots\rangle = \hat{N}_{\alpha\beta}|n_1,n_2,\cdots\rangle = (\hat{n}_\alpha\hat{n}_\beta - \delta_{\alpha\beta}\hat{n}_\alpha)|n_1,n_2,\cdots\rangle$

$= a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\beta a_\alpha|n_1,n_2,\cdots\rangle$

因此

$$\hat{\mathcal{O}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mathcal{O}_{\alpha\beta}\hat{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\langle\alpha\beta|\mathcal{O}_{ij}|\alpha\beta\rangle a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\beta a_\alpha$$

使用表象变换, 得到一般表象下的两体算符

$$\hat{\mathcal{O}} = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu\nu\rho}\langle\lambda\mu|\mathcal{O}_{ij}|\nu\rho\rangle a_\lambda^\dagger a_\mu^\dagger a_\nu a_\rho$$

推广至 N 体算符, 有

$$\hat{R} = \frac{1}{N!}\sum_{\lambda_1\cdots\lambda_N}\sum_{\mu_1\cdots\mu_N}\langle\lambda_1\cdots\lambda_N|R|\mu_1\cdots\mu_N\rangle a_{\lambda_1}^\dagger\cdots a_{\lambda_N}^\dagger a_{\mu_N}\cdots a_{\mu_1}$$

$\vec{x}$ 表象下的库伦势是典型的两体算符:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma\sigma'}\iint\psi_\sigma^\dagger(\vec{x}_1)\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{\sigma'}(\vec{x}_2)\psi_\sigma(\vec{x}_1)\mathrm{d}\vec{x}_1\mathrm{d}\vec{x}_2$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2V}\sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}}\sum_{\sigma\sigma'}\frac{4\pi^2}{q^2}c_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma}^\dagger c_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}_2,\sigma'}c_{\vec{k}_1,\sigma}$$

0.1.12 相互作用电子系统紧束缚模型的一般导出

0.1.12.1 Bloch 表象和 Wannier 表象

0.1.12.2 紧束缚模型

0.1.13 运动方程

0.1.14 理想气体

0.1.15 巨正则系综

0.1.16 理想费米气体

0.1.17 理想玻色气体

0.1.18 平均场近似

0.1.18.1 稀薄玻色气体的 BEC

0.1.18.2 Hartree-Fock 近似

将之前讨论的 Hatree-Fock 近似使用二次量子化体系重新表述:

1. 单体算符: $F = \sum_{\mu\nu}\langle\mu|f|\nu\rangle a_\mu^\dagger a_\nu$
2. 两体算符: $V = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu\nu\rho}\langle\lambda\mu|v|\nu\rho\rangle a_\lambda^\dagger a_\mu^\dagger a_\rho a_\nu$

3. HF 波函数: $|\psi_{\text{HF}}\rangle = \prod_{\alpha=1}^{N} a_\alpha^\dagger |0\rangle$

那么

$$
\begin{aligned}
\langle \psi_{\text{HF}} | a_\mu^\dagger a_\nu | \psi_{\text{HF}} \rangle &= \delta_{\mu\nu} \\
\langle \psi_{\text{HF}} | a_\lambda^\dagger a_\mu^\dagger a_\rho a_\nu | \psi_{\text{HF}} \rangle &= \delta_{\lambda\nu}\delta_{\mu\rho} - \delta_{\lambda\rho}\delta_{\mu\nu}
\end{aligned}
$$

所以

$$
E_{\text{HF}} = \sum_\mu \langle \mu | f | \mu \rangle + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} \left(\langle \mu\nu | b | \mu\nu \rangle - \langle \mu\nu | v | \nu\mu \rangle \right)
$$

更一般性地, 考虑包含单体或两体算符, 形式为 $H = A^\dagger B + C^\dagger D^\dagger E F$ 的哈密顿量, 则 Hatree-Fock 的思想是将其平均为

$$
H_{\text{HF}} = A^\dagger B + \langle C^\dagger F \rangle D^\dagger E + \langle D^\dagger E \rangle C^\dagger F - \langle C^\dagger E \rangle D^\dagger F - \langle D^\dagger F \rangle C^\dagger E + \text{Const}
$$

接下来计算的步骤为

1. 对角化 Hatree-Fock 平均场哈密顿量: $H_{\text{HF}} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha a^\dagger a_\alpha$, 构造 Hatree-Fock 基态波函数 $|\psi_{\text{HF}}\rangle = \prod_{\varepsilon_\alpha < 0} a_\alpha^\dagger |0\rangle$
2. 计算平均场参数 $\langle C^\dagger F \rangle, \langle D^\dagger E \rangle, \langle C^\dagger E \rangle, \langle D^\dagger F \rangle$, 重复以上计算直至收敛.
3. 或者计算基态能量 $\langle \psi_{\text{HF}} | H | \psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{\varepsilon_\alpha < 0} \varepsilon_\alpha - \langle C^\dagger F \rangle \langle D^\dagger E \rangle + \langle C^\dagger E \rangle \langle D^\dagger F \rangle$
4. 在平均场参数空间极小化基态能量

0.1.18.2.1　Hubbard 模型的 Hartree-Fock 近似　Hubbard 模型哈密顿量为

$$
H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i \underbrace{c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow}}_{n_{i\uparrow}} \underbrace{c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}}_{n_{i\downarrow}}
$$

在第二项中由于已经确定自旋表象, 所以可以互换 $c_{i\uparrow}$ 和 $c_{i\downarrow}^\dagger$ 位置从而形成粒子数算符. 那么考虑两格点模型, 且选定矩阵基矢为

$$
c = \begin{pmatrix} c_{1\uparrow} \\ c_{1\downarrow} \\ c_{2\uparrow} \\ c_{2\downarrow} \end{pmatrix}, \quad c^\dagger = \begin{pmatrix} c_{1\uparrow}^\dagger & c_{1\downarrow}^\dagger & c_{2\uparrow}^\dagger & c_{2\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}
$$

于是 Hatree-Fock 近似下的哈密顿量可以改写为矩阵形式

$$
H_{\text{MF}} = \begin{pmatrix} c_{1\uparrow}^\dagger & c_{1\downarrow}^\dagger & c_{2\uparrow}^\dagger & c_{2\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U\langle n_{1\downarrow} \rangle & -U\langle S_1^- \rangle & -t & \\ -U\langle S_1^+ \rangle & U\langle n_{1\downarrow} \rangle & & -t \\ -t & & U\langle n_{2\downarrow} \rangle & -U\langle S_2^- \rangle \\ & -t & -U\langle S_2^+ \rangle & U\langle n_{2\uparrow} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1\uparrow} \\ c_{1\downarrow} \\ c_{2\uparrow} \\ c_{2\downarrow} \end{pmatrix} + U \sum_i \left(\langle S_i^+ \rangle \langle S_i^- \rangle - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \right)
$$

禁用自旋翻转项 $c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}$ 与 $c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}$, 矩阵进一步简化为

$$
H_{\text{MF}} = c^\dagger \begin{pmatrix} U\langle n_{1\downarrow} \rangle & & -t & \\ & U\langle n_{1\uparrow} \rangle & & -t \\ -t & & U\langle n_{2\downarrow} \rangle & \\ & -t & & U\langle n_{2\uparrow} \rangle \end{pmatrix} c - U \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle
$$

1. $\langle n_{i\sigma}\rangle = \dfrac{1}{2}$ 作为初始值. 则矩阵变为

$$
\begin{pmatrix} U/2 & & -t & \\ & U/2 & & -t \\ -t & & U/2 & \\ & -t & & U/2 \end{pmatrix} = VDV^{-1},
$$

$$
V = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} & 1 & & -1 \\ 1 & & -1 & \\ & 1 & & 1 \\ 1 & & 1 & \end{pmatrix},\quad D = \begin{pmatrix} -t+U/2 & & & \\ & -t+U/2 & & \\ & & t+U/2 & \\ & & & t+U/2 \end{pmatrix}
$$

注意对角矩阵 D 的对角线上能量本征值是升序排列的, 这是为了方便观察基态的能量出现在基矢的什么位置. 根据对角分解有 $H = c^\dagger VDV^{-1}c$, 合并 $V^{-1}c$ 为 γ, 即得到矩阵的新基矢为 $\gamma \equiv V^{-1}c$. 同样的, $c = V\gamma$, 或者写作求和约定 $c_\alpha = \sum_i V_{\alpha i}\gamma_i$. 基态被定义为占据最低能量的态, 而根据对角矩阵可以发现最低能量是二重简并的, 是新基矢 γ 的第 $1,2$ 分量给出的, 因此基态使用产生算符 $\times|0\rangle$ 写出的话将会是 $\prod_{\varepsilon_i<\varepsilon_F}\gamma_i^\dagger|0\rangle = \gamma_1^\dagger\gamma_2^\dagger|0\rangle$. 那么各粒子数平均值为

$$
\begin{aligned}
\langle n_{1\uparrow}\rangle &= \langle c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}\rangle = \sum_{i,j} V_{1\uparrow,i}^\dagger V_{1\uparrow,j}\langle\gamma_i^\dagger\gamma_j\rangle \\
&= \sum_{i,j} V_{1\uparrow,i}^\dagger V_{1\uparrow,j}\delta_{ij} = \sum_i V_{1\uparrow,i}^\dagger V_{1\uparrow,i} = V_{1\uparrow,1}^\dagger V_{1\uparrow,1} + V_{1\uparrow,2}^\dagger V_{1\uparrow,2} \\
&= \frac{1}{2}
\end{aligned}
$$

同理计算得到 $\langle n_{1\downarrow}\rangle = \langle n_{2\uparrow}\rangle = \langle n_{2\downarrow}\rangle = \dfrac{1}{2}$. 这是顺磁态, 能量为

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{HF}} &= \sum_{\varepsilon_\alpha<0}\varepsilon_\alpha - U\cdot\frac{1}{2}\frac{1}{2}\times 2 = \left(-t+\frac{U}{2}\right)\times 2 - \frac{U}{2} \\
&= -2t + \frac{U}{2}
\end{aligned}
$$

2. $\langle n_{1\uparrow}\rangle = \langle n_{2\uparrow}\rangle = 1, \langle n_{1\downarrow}\rangle = \langle n_{2\downarrow}\rangle = 0$ 作为初始值. 那么

$$
\begin{pmatrix} & & -t & \\ & U & & -t \\ -t & & & \\ & -t & & U \end{pmatrix} = VDV^{-1},
$$

$$
V = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & -1 & & \\ & & 1 & -1 \\ 1 & 1 & & \\ & & 1 & 1 \end{pmatrix},\quad D = \begin{pmatrix} -t & & & \\ & t & & \\ & & -t+U & \\ & & & t+U \end{pmatrix}
$$

(a) $-t+U<t$, 则能量最低态将由新矩阵基矢 γ 的 $1,3$ 分量给出, 那么产生算符 $\times|0\rangle$ 将会是 $|\psi_{\mathrm{HF}}\rangle = \gamma_1^\dagger\gamma_3^\dagger|0\rangle$, 粒子数平均值为

$$
\begin{aligned}
\langle n_{1\uparrow}\rangle &= \sum_{i,j} V_{1\uparrow,i}^\dagger V_{1\uparrow,j}\langle\gamma_i^\dagger\gamma_j\rangle \\
&= V_{1\uparrow,1}^\dagger V_{1\uparrow,1} + V_{1\uparrow,3}^\dagger V_{1\uparrow,3} \\
&= \frac{1}{2} \\
\langle n_{1\downarrow}\rangle &= \langle n_{2\uparrow}\rangle = \langle n_{2\downarrow}\rangle = \frac{1}{2}
\end{aligned}
$$

因此仍处于顺磁态, 即

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{MF}} &= \sum_{\varepsilon_\alpha}\epsilon_\alpha - U\sum_i\langle n_{i\uparrow}\rangle\langle n_{i\downarrow}\rangle = -t+(-t+U)+U\cdot\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times 2 \\ &= -2t+\frac{U}{2}\end{aligned}$$

(b) $-t+U>t$, 则能量最低态将由新矩阵基矢的 $1,2$ 分量给出, 那么产生算符 $\times|0\rangle$ 将会是 $|\psi_{\mathrm{HF}}\rangle=\gamma_1^\dagger\gamma_2^\dagger|0\rangle$, 粒子数平均值为

$$\begin{aligned}\langle n_{1\uparrow}\rangle &= \sum_{i,j}V^\dagger_{1\uparrow,i}V_{1\uparrow,j}\langle\gamma_i^\dagger\gamma_j\rangle \\ &= V^\dagger_{1\uparrow,1}V_{1\uparrow,1}+V^\dagger_{1\uparrow,2}V_{1\uparrow,2} \\ &= 1 \\ \langle n_{1\uparrow}\rangle &= \langle n_{2\uparrow}\rangle = 1,\quad \langle n_{1\downarrow}\rangle=\langle n_{2\downarrow}\rangle=0\end{aligned}$$

和初始的假设值一致(即”收敛”). 此时自旋方向相同, 得到铁磁态解. 平均场能量为

$$E_{\mathrm{MF}}=\sum_{\varepsilon_\alpha}\varepsilon_\alpha - U\sum_i\langle n_{i\uparrow}\rangle\langle n_{i\downarrow}\rangle = -t+t+U(0\cdot 1+0\cdot 1)=0$$

(c)

0.1.18.2.2 Hubbard 模型在动量空间的平均场