

凝聚态中的二次量子化方法

张天乙

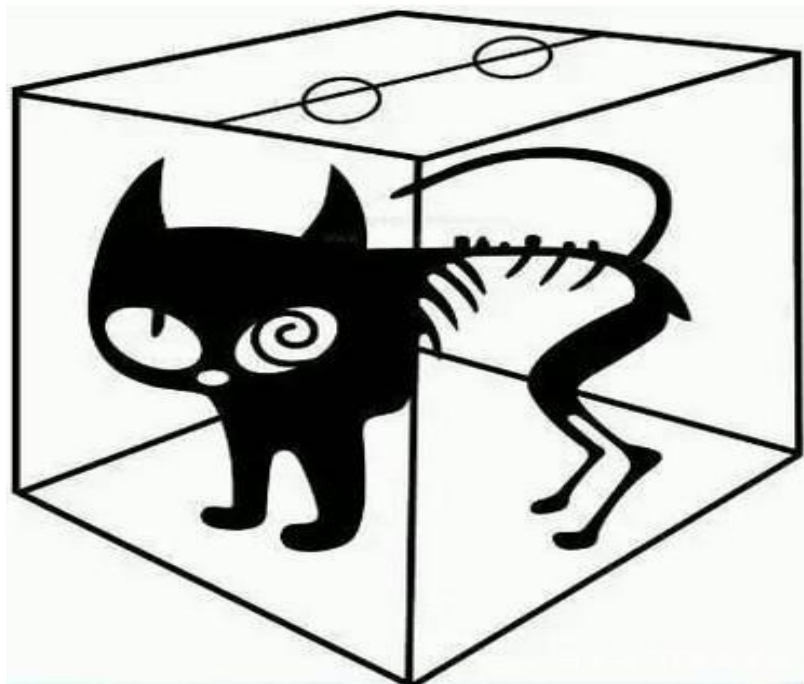
凝聚态物理专业

2022年4月3日

1. 二次量子化的起源
 - “一次”量子化
 - 二次量子化的原因
2. 二次量子化的步骤与范式
 - 建立全同粒子体系的基矢
 - 写出粒子的产生湮灭算符
 - 用产生湮灭算符去表示哈密顿算符
 - 根据哈密顿算符分析系统的物理性质
3. 二次量子化在凝聚态物理中的应用
 - Tight-bonding模型
 - Heisenberg模型
 - Hubbard模型

“一次”量子化

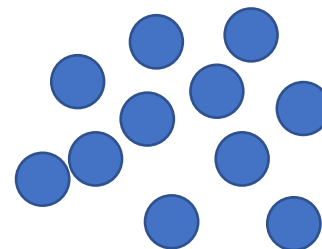
- “一次”量子化是把经典理论加以改变，使之成为量子理论的手续。



二次量子化的原因



$N=1$



$N \sim 10^{23}$

- 一次量子化关注**单体运动**，重点计算波函数，计算一个粒子出现在哪里的概率。
- 二次量子化则关注**多体系统**，重点计算体系的状态，采用粒子在不同态的占据数来表示系统，计算系统处于不同粒子占据态的概率。

1. 二次量子化的起源

- “一次”量子化
- 二次量子化的原因

2. 二次量子化的步骤与范式

- 建立全同粒子体系的基矢
- 写出粒子的产生湮灭算符
- 用产生湮灭算符去表示哈密顿算符
- 根据哈密顿算符分析系统的物理性质

3. 二次量子化在凝聚态物理中的应用

- Tight-bonding模型
- Heisenberg模型
- Hubbard模型

二次量子化的具体步骤

(1) 建立全同粒子体系的基矢

设有一个由 n 个全同粒子构成的系统，这个系统的希尔伯特空间和本征矢分别为：

$$R_n = R^{(1)} \otimes R^{(2)} \otimes \dots \otimes R^{(n)}$$

$$|b\rangle = |b^\alpha\rangle_1 |b^\beta\rangle_2 \dots |b^\gamma\rangle_n$$

式中 $R^{(i)}$ 为第 i 个粒子的希尔伯特空间， $|b^\alpha\rangle_i$ 为第 i 个粒子的 α 态

二次量子化的具体步骤

由于量子力学基本原理的限制，体系的波函数写为：

$$|n; b^\alpha b^\beta \dots b^\gamma \rangle = \frac{1}{n!} \sum_P \varepsilon^p P |b^\alpha \rangle_1 |b^\beta \rangle_2 \dots |b^\gamma \rangle_n$$

式中P算符的作用是对粒子编号取一个排列，p表示置换次数， $\varepsilon=1$ (玻色子) 或 -1 (费米子)。

二次量子化的具体步骤

(2) 写出粒子的产生湮灭算符

- 位置表象

$$\hat{\psi}^\dagger(x)|n; x^\alpha x^\beta \dots x^\gamma > = \sqrt{n+1}|n+1; x x^\alpha x^\beta \dots x^\gamma >$$

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(x)|n; x^\alpha x^\beta \dots x^\gamma > = & \frac{1}{\sqrt{n!}} [\delta(x - x^\alpha) |n-1; x^\beta \dots x^\gamma > \\ & + \varepsilon \delta(x - x^\beta) |n-1; x^\alpha \dots x^\gamma > \\ & + \dots \\ & + \varepsilon^{n-1} \delta(x - x^\gamma) |n-1; x^\alpha x^\beta \dots >]\end{aligned}$$

二次量子化的具体步骤

- 不同表象之间产生湮灭算符的关系

$$\hat{\Psi}^\dagger(x) = \sum_b \hat{C}^\dagger(b) \langle b|x \rangle, \quad \hat{\Psi}(x) = \sum_b \hat{C}(b) \langle x|b \rangle$$

例如：

布洛赫表象 $\hat{\Psi}(x) = \sum_k \sum_\sigma \hat{C}_{k,\sigma} \cdot \psi_{k,\sigma}(x)$

瓦尼尔表象 $\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_l \sum_\sigma \hat{C}_{l,\sigma} \cdot a_\sigma(\vec{r} - \vec{R}_l)$

二次量子化的具体步骤

(3) 用这些算符去表示哈密顿算符

- 位置表象

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \hat{U}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)}$$

二次量子化的具体步骤

- 单体算符

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(1)} &= \sum_i \hat{h}(x_i) \\ &= \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{h}(x) \hat{\psi}(x) dx\end{aligned}$$

- 两体算符

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(2)} &= \sum_{i,j} \hat{U}(x_i - x_j) \\ &= \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{U}(x - x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) dx dx'\end{aligned}$$

二次量子化的具体步骤

- 位置表象下全同粒子体系的哈密顿量的二次量子化表示

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{h}(x) \hat{\psi}(x) dx \\ & + \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{U}(x-x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) dx dx'\end{aligned}$$

二次量子化的具体步骤

- 根据研究的物理过程以及物理量，选择合适的表象，并利用产生湮灭算符的表象变换规则得到对应表象下全同粒子体系的哈密顿量的二次量子化表示

例如：

倒空间：布洛赫表象

实空间：瓦尼尔表象

二次量子化的范式

1. 确定全同粒子系统哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \hat{U}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

2. 带入坐标表象下哈密顿量的二次量子化公式

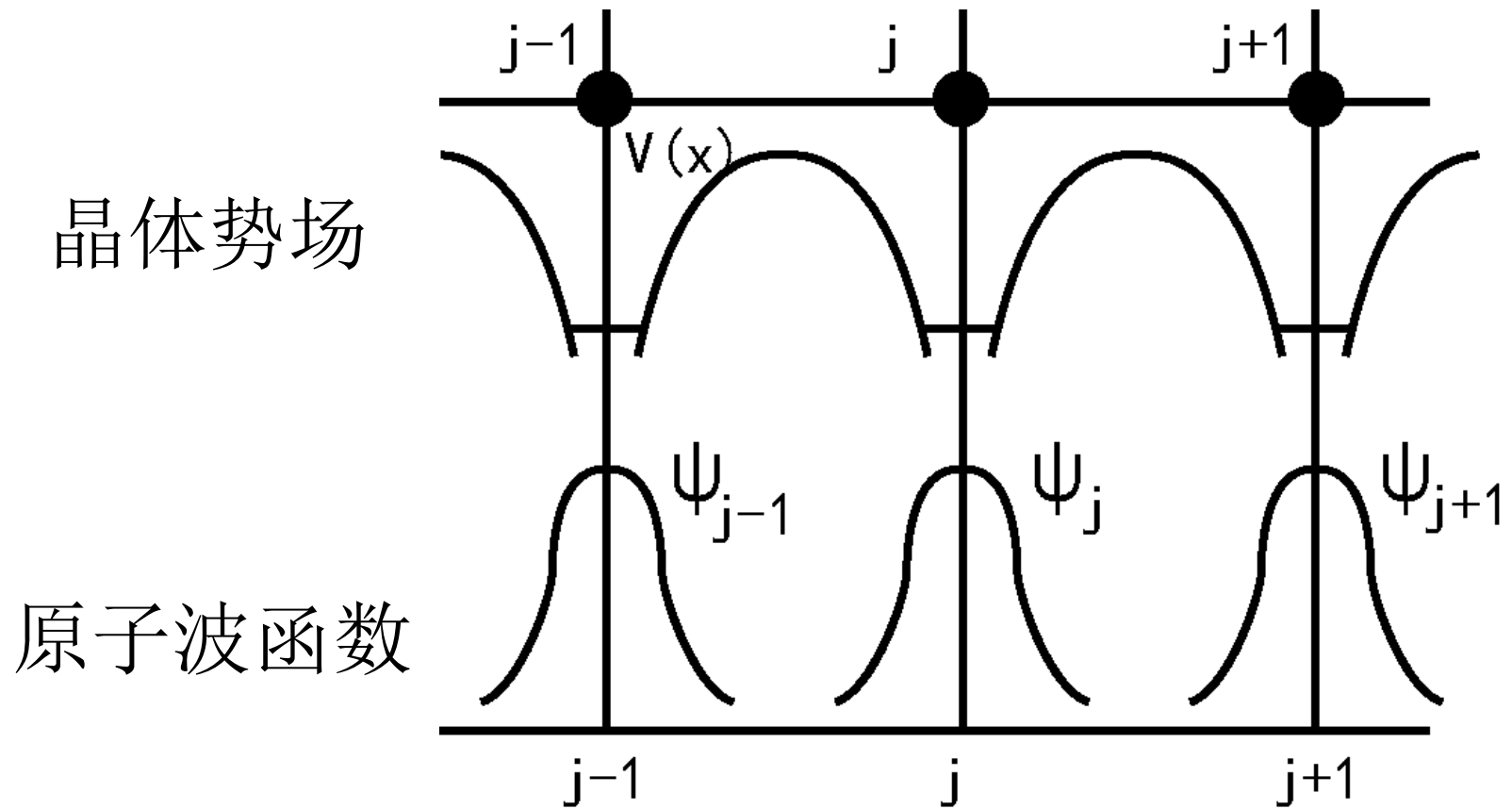
$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \iint \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{U}(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned}$$

3. 选择合适的表象，将 $\hat{\Psi}(\vec{r})$ 和 $\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})$ 展开
4. 考虑限制条件
5. 计算得到哈密顿量的二次量子化表示

1. 二次量子化的起源
 - “一次”量子化
 - 二次量子化的原因
2. 二次量子化的步骤与范式
 - 建立全同粒子体系的基矢
 - 写出粒子的产生湮灭算符
 - 用产生湮灭算符去表示哈密顿算符
 - 根据哈密顿算符分析系统的物理性质
3. 二次量子化在凝聚态物理中的应用
 - Tight-bonding模型
 - Heisenberg模型
 - Hubbard模型

Tight-bonding模型

物理模型：



1. 系统哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(\vec{r}_i) = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right]$$

2. 带入坐标表象下哈密顿量的二次量子化公式

$$\hat{H} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r}$$

3. 选取瓦尼尔表象 $\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_l \hat{C}_l a(\vec{r} - \vec{R}_l)$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \int \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \sum_{l,l'} \hat{C}_l^\dagger a^*(\vec{r} - \vec{R}_l) \hat{h}(\vec{r}) \hat{C}_{l'} a(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) d\vec{r} \\ &= \sum_{l,l'} \hat{C}_l^\dagger \hat{C}_{l'} J_{ll'}\end{aligned}$$

式中 $J_{ll'} = \int a^*(\vec{r} - \vec{R}_l) \hat{h}(\vec{r}) a(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) d\vec{r}$

4. 只考虑最近邻（限制条件： $\vec{l} = \vec{l}'$ 或 $\vec{l} + \vec{\rho} = \vec{l}'$ ）

$$\hat{H} = \varepsilon(0) \sum_l \hat{n}_l - J \sum_{l,\rho} \hat{C}_l^\dagger \hat{C}_{l+\rho}$$

计算色散关系，转换为布洛赫表象

$$\hat{C}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \hat{C}_k$$

$$\hat{H} = \varepsilon(0) \sum_l \hat{n}_l - J \sum_k \sum_{\rho} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \hat{C}_k^{\dagger} \hat{C}_k$$

$$= \sum_k \left(\varepsilon(0) - J \sum_{\rho} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \right) \hat{C}_k^{\dagger} \hat{C}_k$$

$$= \sum_k E(\vec{k}) \cdot \hat{n}_k$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon(0) - J \sum_{\rho} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}}$$

物理模型：

交换积分 <0 ：



交换积分 >0 ：



1. 电子之间的库伦势

$$\hat{H}_c = \sum_{i,j} \hat{U}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

2. 带入坐标表象下哈密顿量的二次量子化公式

$$\hat{H}_c = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \iint \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}, s) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}', s') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\Psi}(\vec{r}', s') \hat{\Psi}(\vec{r}, s) d\vec{r} d\vec{r}'$$

3. 选取瓦尼尔表象

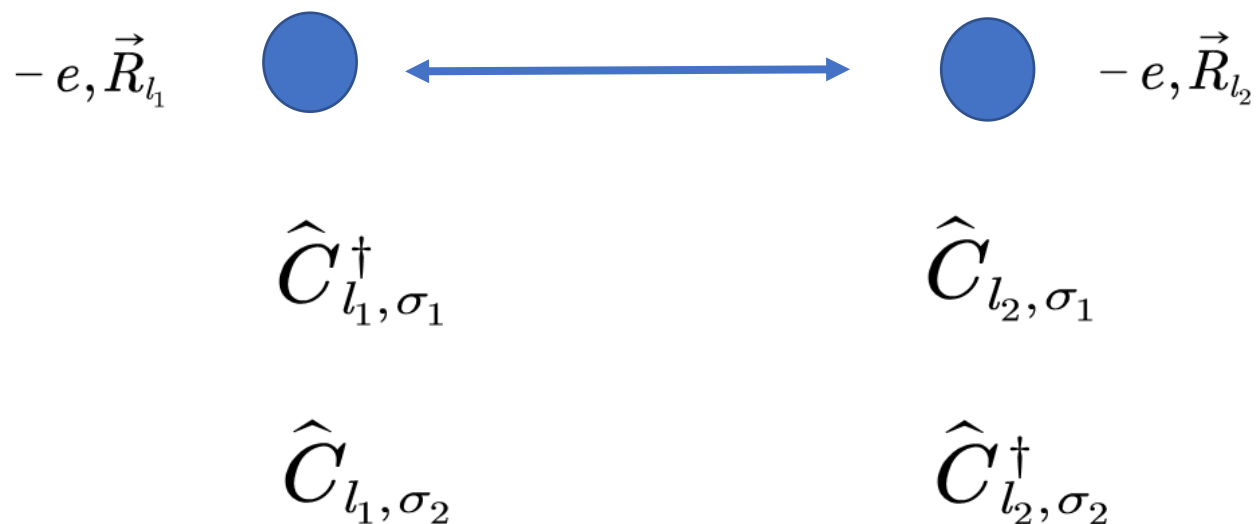
$$\hat{\Psi}(\vec{r}, s) = \sum_l \sum_{\sigma} a(\vec{r} - \vec{R}_l) \chi_{\sigma}(s) \hat{C}_{l, \sigma}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_c &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_1}) a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_2}) \hat{U}(\vec{r} - \vec{r}') \\ &\quad \cdot a(\vec{r}' - \vec{R}_{l_3}) a(\vec{r} - \vec{R}_{l_4}) d\vec{r} d\vec{r}' \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^{\dagger} \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^{\dagger} \hat{C}_{l_3, \sigma_2} \hat{C}_{l_4, \sigma_1} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^{\dagger} \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^{\dagger} \hat{C}_{l_3, \sigma_2} \hat{C}_{l_4, \sigma_1} \end{aligned}$$

$$\langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle = \iint a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_1}) a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_2}) \hat{U}(\vec{r} - \vec{r}') a(\vec{r}' - \vec{R}_{l_3}) a(\vec{r} - \vec{R}_{l_4}) d\vec{r} d\vec{r}'$$

Heisenberg模型

$$\frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^\dagger \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^\dagger \hat{C}_{l_3, \sigma_2} \hat{C}_{l_4, \sigma_1}$$



4. 限制条件：只考虑电子的交换 ($\vec{l}_1 = \vec{l}_3, \vec{l}_2 = \vec{l}_4$)

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2}' \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_1 l_2 \rangle \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^\dagger \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^\dagger \hat{C}_{l_1, \sigma_2} \hat{C}_{l_2, \sigma_1} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ll'}' \sum_{\sigma\sigma'} U_{ll'} \cdot \hat{C}_{l\sigma}^\dagger \hat{C}_{l\sigma'} \cdot \hat{C}_{l'\sigma'}^\dagger \hat{C}_{l'\sigma} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ll'}' U_{ll'} \cdot \left(\hat{C}_{l\uparrow}^\dagger \hat{C}_{l\uparrow} \cdot \hat{C}_{l'\uparrow}^\dagger \hat{C}_{l'\uparrow} + \hat{C}_{l\uparrow}^\dagger \hat{C}_{l\downarrow} \cdot \hat{C}_{l'\downarrow}^\dagger \hat{C}_{l'\uparrow} \right. \\
 &\quad \left. + \hat{C}_{l\downarrow}^\dagger \hat{C}_{l\uparrow} \cdot \hat{C}_{l'\uparrow}^\dagger \hat{C}_{l'\downarrow} + \hat{C}_{l\downarrow}^\dagger \hat{C}_{l\downarrow} \cdot \hat{C}_{l'\downarrow}^\dagger \hat{C}_{l'\downarrow} \right)
 \end{aligned}$$

记自旋朝上对应态为 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 自旋朝下对应态为 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\hat{C}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{C}_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{C}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{C}_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{C}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{C}_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{C}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{C}_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

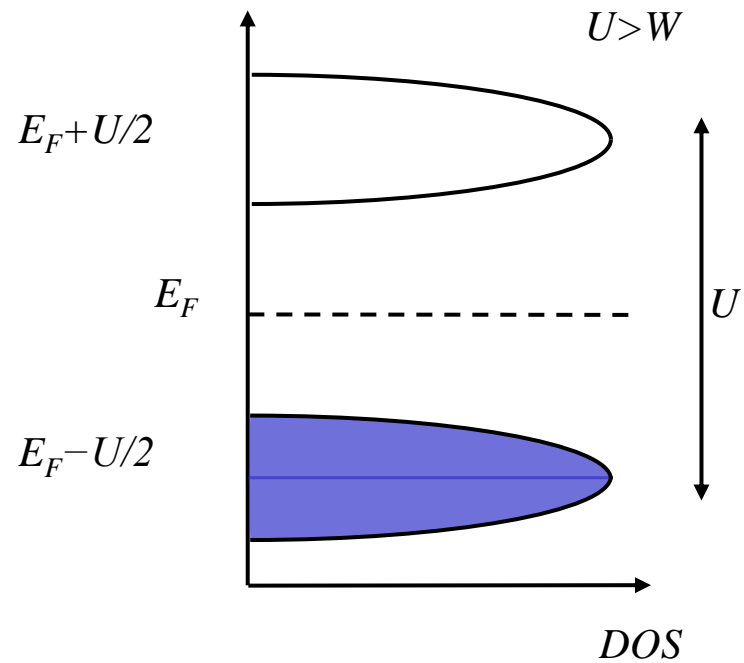
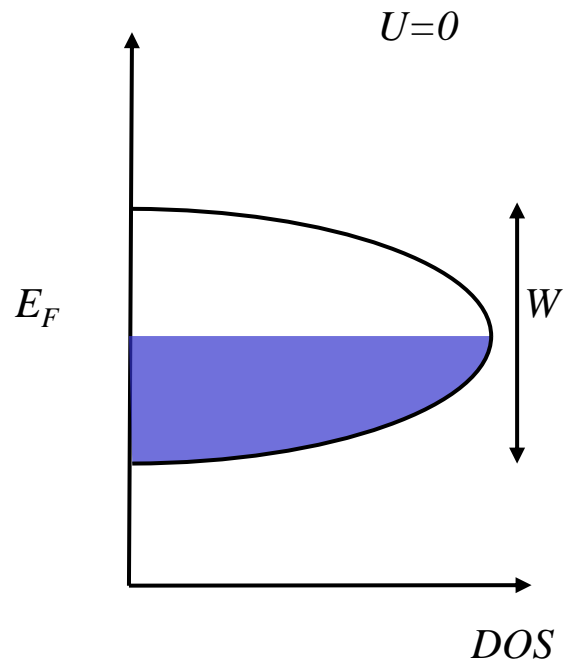
$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{C}_{\uparrow} = \frac{1 + \hat{\sigma}_z}{2}, \hat{C}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{C}_{\downarrow} = \frac{\hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y}{2}, \hat{C}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{C}_{\uparrow} = \frac{\hat{\sigma}_x - i\hat{\sigma}_y}{2}, \hat{C}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{C}_{\downarrow} = \frac{1 - \hat{\sigma}_z}{2}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c &= -\frac{1}{2} \sum_{ll'}' \sum_{\sigma\sigma'} U_{ll'} \cdot \hat{C}_{l\sigma}^\dagger \cdot \hat{C}_{l\sigma'} \cdot \hat{C}_{l'\sigma'}^\dagger \cdot \hat{C}_{l'\sigma}^\dagger \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ll'}' U_{ll'} \left(\frac{1 + \hat{\sigma}_{lz}}{2} \cdot \frac{1 + \hat{\sigma}_{l'z}}{2} + \frac{\hat{\sigma}_{lx} + i\hat{\sigma}_{ly}}{2} \cdot \frac{\hat{\sigma}_{l'x} - i\hat{\sigma}_{l'y}}{2} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\hat{\sigma}_{lx} - i\hat{\sigma}_{ly}}{2} \cdot \frac{\hat{\sigma}_{l'x} + i\hat{\sigma}_{l'y}}{2} + \frac{1 - \hat{\sigma}_{lz}}{2} \cdot \frac{1 - \hat{\sigma}_{l'z}}{2} \right) \\
 &= -\frac{1}{4} \sum_{ll'}' U_{ll'} (\hat{\sigma}_l \cdot \hat{\sigma}_{l'} + 1)
 \end{aligned}$$

Hubbard模型

物理模型：



1. 系统哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{\langle i,j \rangle} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_i \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

2. 带入坐标表象下哈密顿量的二次量子化公式

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \iint \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{U}(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned}$$

3. 选取瓦尼尔表象

$$\hat{\Psi}(\vec{r}, s) = \sum_l \sum_\sigma a_l(\vec{r}) \chi_\sigma(s) \hat{C}_{l\sigma}$$

- 单体项

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{l,l'} \sum_{\sigma} \hat{C}_{l\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l'\sigma} J_{ll'}$$

$$J_{ll'} = \int a^*(\vec{r} - \vec{l}) \hat{h}(\vec{r}) a(\vec{r} - \vec{l}') d\vec{r}$$

- 两体项

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle \hat{C}_{l_1 \sigma_1}^{\dagger} \hat{C}_{l_2 \sigma_2}^{\dagger} \hat{C}_{l_3 \sigma_2} \hat{C}_{l_4 \sigma_1}$$

$$\langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle = \iint a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_1}) a^*(\vec{r} - \vec{R}_{l_2}) \hat{U}(\vec{r} - \vec{r}') a(\vec{r}' - \vec{R}_{l_3}) a(\vec{r} - \vec{R}_{l_4}) d\vec{r} d\vec{r}'$$

4. 限制条件

(1) 对单体项的近似（只记最近邻格点间的电子跃迁）

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(1)} &= \sum_{l,l'} \sum_{\sigma} \hat{C}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l',\sigma} J_{l,l'} \\ &= \varepsilon(0) \sum_l \sum_{\sigma} \hat{C}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l,\sigma} - J \sum_{l,\rho} \sum_{\sigma} \hat{C}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l+\rho,\sigma}\end{aligned}$$

$\vec{\rho}$: 最近邻格点矢量差, $\varepsilon(0) = J_{l,l}$, $J_{l,l+\rho} = -J$

Hubbard模型

$$\frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^\dagger \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^\dagger \hat{C}_{l_3, \sigma_2} \hat{C}_{l_4, \sigma_1}$$



$$\hat{C}_{l, \sigma_1}^\dagger \quad \hat{C}_{l, \sigma_1}$$

$$\hat{C}_{l, \sigma_2}^\dagger \quad \hat{C}_{l, \sigma_2}$$

(2) 对二体项的近似（只记单中心积分的贡献）

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle l_1 l_2 | \hat{U} | l_3 l_4 \rangle \hat{C}_{l_1, \sigma_1}^\dagger \hat{C}_{l_2, \sigma_2}^\dagger \hat{C}_{l_3, \sigma_3} \hat{C}_{l_4, \sigma_4} \\
 &= \frac{U}{2} \sum_l \sum_{\sigma \sigma'} \hat{C}_{l, \sigma}^\dagger \hat{C}_{l, \sigma'}^\dagger \hat{C}_{l, \sigma'} \hat{C}_{l, \sigma} \\
 &= \frac{U}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \hat{C}_{l, \sigma}^\dagger \hat{C}_{l, -\sigma}^\dagger \hat{C}_{l, -\sigma} \hat{C}_{l, \sigma} \\
 &= U \sum_l \hat{C}_{l, \uparrow}^\dagger \hat{C}_{l, \downarrow}^\dagger \hat{C}_{l, \downarrow} \hat{C}_{l, \uparrow} \\
 &= U \sum_l \hat{n}_{l, \uparrow} \hat{n}_{l, \downarrow}
 \end{aligned}$$

$$U = \iint a^*(\vec{r} - \vec{R}_l) a^*(\vec{r} - \vec{R}_l) U(\vec{r} - \vec{r}') a(\vec{r}' - \vec{R}_l) a(\vec{r} - \vec{R}_l) d\vec{r} d\vec{r}'$$

Hubbard模型

$$\hat{H} = \varepsilon(0) \sum_l \sum_{\sigma} \hat{C}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l,\sigma} - J \sum_l \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \hat{C}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{C}_{l+\rho,\sigma} + U \sum_l \hat{n}_{l,\uparrow} \hat{n}_{l,\downarrow}$$

主要物理状态取决于U和t的比值。

$U \gg t \rightarrow$ 金属绝缘体相变

1. 二次量子化是研究全同粒子体系的量子理论
2. 二次量子化计算的范式:
 - (1) 确定全同粒子系统哈密顿量
 - (2) 带入坐标表象二次量子化公式
 - (3) 选择合适的表象
 - (4) 考虑限制条件
 - (5) 计算哈密顿量的二次量子化表示

谢谢！

讲义下载地址：

https://zhangtianyi030.github.io/JiangYi/second_quantization_in_condensed_matter.pdf