重生之每天坚持学不会从入学到入土
组内自用手搓讲义

阿毛

2024 年 4 月 19 日

第 1 章　二次量子化

二次量子化的形式可以从高量角度理解，也可以直接从场论出发，由于未学习场论，本章采用高量的语言。

1.1　速通本章

波函数语言在描述量子体系的时候是自洽的，但是在多体系统中，通常会出现 $\sum_N \int \Psi_N^\dagger(r)\Psi_N(r)d(\vec{r})$ 的情况，共有 $N! \times N!$ 项，计算量巨大。相较之下，粒子数表示的表达非常简洁，且也能在多体系统中描述体系的变化（粒子的产生与湮灭）。无论是费米子系统还是玻色子系统，都可以从波函数表示转化为粒子数表示，这就是所谓的二次 (历史上时间的第二次) 量子化。

单体力学量算符 $\hat{F}$（例如动量）在粒子数表象下可表示为：

$$\hat{F} = \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta,$$

其中

$$f_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{f} | \psi_\beta \rangle = \int dq \psi_\alpha^*(q)\hat{f}(q)\psi_\beta(q),$$

而两体力学量算符

$$\hat{G} = \sum_{a<b} \hat{g}(a,b) \tag{1.1}$$

例如:

$$V(q_1, q_2, q_N) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{1.2}$$

在粒子数表象中可以写为如下形式:

$$\hat{G} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\beta'}\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\hat{a}_{\alpha'}^\dagger \hat{\alpha}_{\beta'}^\dagger \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha \tag{1.3}$$

其中

$$g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} = \int dq_1 dq_2 \varphi_{\alpha'}^*(q_1)\varphi_(^*q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2). \tag{1.4}$$

波函数 Ψ 则可以表示为粒子数的态 $|n\rangle$，其中 n 是某个态的粒子数。关于产生湮灭算符的作用，后面会提到，需要注意力学量作用在态上时，需要遵循火车到站的规则（老田的课里有），即算符作用后，存在一个置换的关系。

1.2 数学准备

首先明确本讲义目标：快速上手理解课题组工作中涉及的概念，如需要完整学习，详情参考 B 站田光善老师高等量子力学课程。网页链接

1.2.1 置换群

群论在物理学中的应用很广泛，但此处并不深入讨论，只需要把群操作视为一种算符，以方便理解。如群的定义，群的性质等，此处不说明。

置换定义如下:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ P(1) & P(2) & P(3) & \dots & P(N) \end{pmatrix} \tag{1.5}$$

举例

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 1 & 2 & 5 & 3 \end{pmatrix} \tag{1.6}$$

可以表示为 $P(1) = 4, P(2) = 1$。

对换 (特殊的置换):

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & j & \dots & k & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & k & \dots & j & \dots & N \end{pmatrix} \tag{1.7}$$

我们将这种特殊的置换记作 (j,k)，当 k=j+1 时，对换 (j,j + 1) 也被称为相邻对换或轮换。

全同粒子波函数，可以写为 $\Psi_{(k_1,k_2,k_3,\dots,k_N)}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N)$ 其中 k_N 为允许粒子存在的态，q_N 为粒子的自由度。

1.2.2 全同粒子波函数-以费米系统为例

在全同粒子体系中，以两粒子体系为例，如果假设相互作用势为 0，其哈密顿量可以写为如下形式

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \frac{\hat{P}_2^2}{2m} \tag{1.8}$$

对于一个单粒子，$\psi_k(\vec{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi(s)$ 如果把自由度 s 理解为自旋（分别取两个态自旋向上，向下），双粒子体系可以写为如下形式

$$\psi_{k_1,k_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k_1}\cdot\vec{r_1}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k_2}\cdot\vec{r_2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.9}$$

但此时波函数并没有满足费米统计规律，于是需要构造 (凑) 费米波函数：

$$\Psi^A_{\vec{k_1},\vec{k_2}}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \psi_{k_1,k_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) - \psi_{k_2,k_1}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \tag{1.10}$$

此时才满足

$$\Psi^{A}_{\vec{k}_1,\vec{k}_2}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = -\Psi^{A}_{\vec{k}_1,\vec{k}_2}(\vec{r_2},\vec{r_1}) \tag{1.11}$$

即交换粒子位置，波函数多出一个负号。

初量的知识可知,全同粒子体系波函数 $\psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\sum_l C_l\psi_l(q_1,q_2,\cdots,q_N)$，$\psi_l$ 满足

（1）正交归一

（2）体现体系由 N 个单粒子组成

（3）满足全同粒子体系的统计规律

对于费米子，可以定义

$$\begin{aligned}
& \psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \qquad (1.12)\\
= \;& \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)\\
= \;& D\sum_P(-1)^P\hat{P}\left(\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}q_2\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)\\
= \;& D\sum_P(-1)^P\varphi_{k_1}\left(q_{P(1)}\right)\cdots\cdots\varphi_{k_N}\left(q_{P(N)}\right)
\end{aligned}$$

其中 D 为归一化系数，可以由排列组合得到，假设存在 N 个态，每个态存在 n_{k_N} 个粒子。（注：能自己推可以尝试理解）

在费米体系中

$$\tilde{D}=\sqrt{\frac{n_{k_1}!n_{k_2}!\cdots\cdots n_{k_N}!}{N!}}=\frac{1}{\sqrt{N!}} \tag{1.13}$$

且在上述波函数中，$k_1\neq k_2\neq\cdots\neq k_N$。（完整证明见高量讲义 1-P10）

对该费米体系波函数作用一个对换

$$\begin{aligned}
& (i,j)\psi_{k_1,\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N) \qquad (1.14)\\
= \;& \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}(i,j)\hat{P}(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N))\\
= \;& \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}+1}(-1)[(i,j)\hat{P}](\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N))
\end{aligned}$$

令 $(i,j)\hat{P}=\hat{P}'$, 对换后 $\hat{P}$ 和 $\hat{P}'$ 必定具有不同的奇偶性。因此 $(-1)^{\hat{P}'}=(-1)^{\hat{P+1}}$，上式可转化为

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}'}(-1)^{\hat{P}'}(-1)\hat{P}'(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)) \qquad (1.15)\\
= \;& -\psi_{k_1,\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)
\end{aligned}$$

即多粒子体系，对换后体系的奇偶性改变，与两粒子一样成立。对于这样的波函数，我们称其满足 Dirac-Fermi 统计规律。

而满足 Dirac-Fermi 统计规律的多体波函数可以写为如下形式：

$$\psi_{k_1,\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_2}(q_1) & \cdots & \phi_{k_N}(q_1)\\ \phi_{k_1}(q_2) & \phi_{k_2}(q_2) & \cdots & \phi_{k_N}(q_2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \phi_{k_1}(q_N) & \phi_{k_2}(q_N) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix} \tag{1.16}$$

该表达式被称为 Slater 行列式。

1.3 粒子数表象

1.3.1 态指标的转化

我们注意到，在任意基向量 $\psi_{k_1,\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 中，最重要的是单粒子态 $k_1,\cdots,k_N$ 出现的次数，于是我们引入记号

$$|n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}\rangle \tag{1.17}$$

来表示上述的态。注意对于玻色子情况，$|n_{k_1},n_{k_2}\rangle=|n_{k_2},n_{k_1}\rangle$，而费米子则不是。即，波函数语言到粒子数语言，是一一对应的，而粒子数语言倒回去却不是。

为了解决该问题，我们引入真空态 $|vac\rangle\equiv|0\rangle$ 且要求真空态 $\langle 0|0\rangle=1$, $\langle 0|n_k=1\rangle=0$, 即与坐标表象一致，满足正交归一。

（1）定义产生算符 $\hat{a}_k^\dagger|0\rangle=|n_k=1\rangle$，同时要求 $\langle n_k=1|n_k=1\rangle=1$。

（2）定义湮灭算符 $\hat{a}_k|0\rangle=0,\hat{a}_k|n_k=1\rangle=|0\rangle$。

如果满足恒等式

$$\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle=\langle\hat{A}^\dagger\psi_1|\psi_2\rangle \tag{1.18}$$

则我们认为算符 $\hat{A},\hat{A}^\dagger$ 是共轭的，可以证明，上述产生湮灭算符也是共轭的。

对于费米子体系，我们用 $\hat{C}_k^\dagger$ 和 $\hat{C}_k$ 来表示费米子的产生湮灭。

（1）同一个单粒子态上，不能有超过一个费米子，即：

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k^\dagger|0\rangle=\hat{C}_k^\dagger|n_k=1\rangle=0 \tag{1.19}$$

因此我们要求

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k^\dagger=0 \tag{1.20}$$

同时因为算符是共轭的，因此 $(\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k^\dagger)^\dagger=\hat{C}_k\hat{C}_k=0$

(2) 导出对易关系

定义

$$\left\{\hat{C}_k,\hat{C}_k^\dagger\right\}=\hat{C}_k\hat{C}_k^\dagger+\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k \tag{1.21}$$

将其作用在 $|0\rangle$ 上

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k|0\rangle+\hat{C}_k\hat{C}_k^\dagger|0\rangle=\hat{I}|0\rangle \tag{1.22}$$

将其作用在 $|n_k=1\rangle$ 上

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_k|n_k=1\rangle+\hat{C}_k\hat{C}_k^\dagger|n_k=1\rangle=\hat{I}|n_k=1\rangle \tag{1.23}$$

即该对易算子作用在任意态上，其本征值都是单位矩阵，故此其对易关系等于单位矩阵

$$\left\{\hat{C}_k,\hat{C}_k^\dagger\right\}=\hat{I} \tag{1.24}$$

(3) 不同算符的对易关系

考虑算符 $\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_{k'}^\dagger+\hat{C}_{k'}^\dagger\hat{C}_k^\dagger$，定义

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_{k'}^\dagger|0\rangle=|n_k=1,n_{k'}=1\rangle \tag{1.25}$$

因此有

$$\begin{aligned}\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_{k'}^\dagger|0\rangle+\hat{C}_{k'}^\dagger\hat{C}_k^\dagger|0\rangle &= |n_k=1,n_{k'}=1\rangle+|n_{k'}=1,n_k=1\rangle \\ &= |n_k=1,n_{k'}=1\rangle-|n_k=1,n_{k'}=1\rangle \\ &= 0\end{aligned} \tag{1.26}$$

即

$$\hat{C}_k^\dagger\hat{C}_{k'}^\dagger+\hat{C}_{k'}^\dagger\hat{C}_k^\dagger=\left\{\hat{C}_k^\dagger,\hat{C}_{k'}^\dagger\right\}=0 \tag{1.27}$$

同样我们可以得到 $\left\{\hat{C}_k^\dagger,\hat{C}_{k'}\right\}=0$

1.3.2 单体算符

对于一个多体量子体系，力学量可以写成如下形式

$$\hat{F}=\sum_{i=1}^{N}\hat{f}(q_i) \tag{1.28}$$

对于可以如上展开的算符，当我们对其作内积，存在等式

$$(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\hat{F}\psi_{n'_{k_1}\cdots n_{k_N}})=N(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\hat{f}(q_1)\psi_{n'_{k_1}\cdots n_{k_N}}) \tag{1.29}$$

其证明过程见田光善讲义 1-p18

由于 $\hat{F}$ 是单体算符，初态和末态最多相差一个单粒子态，否则矩阵元为零，上述矩阵元可以写为如下形式

$$\begin{aligned}& N\frac{1}{N!}\sum_{\hat{P}}\sum_{\hat{P}'}(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}\int dq_1\cdots dq_N \\ \times\ & \hat{P}(\cdots\varphi_{k_j}^*(q_j)\cdots)\hat{f}(q_1)\hat{P}'(\cdots\varphi_{k_k}(q_k)\cdots)\end{aligned} \tag{1.30}$$

其中非零项有

$$\begin{aligned}
& \int dq_1\cdots dq_N\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi^*_{k_j}(q_1)\cdots\boxed{\varphi^*_{k_k}}\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda)\hat{f}(q_1) \\
\times\ & \varphi_{k_1}(q_\alpha)\cdots\boxed{\varphi_{k_j}}\cdots\varphi_{k_k}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_\lambda) \\
=\ & \int dq_1\varphi^*_{k_j}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_k}(q_1)\equiv f_{jk}
\end{aligned} \tag{1.31}$$

此时，还需要确定置换 P 与 P'，我们有：

$$(-1)^{\hat{P}'}=(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1}} \tag{1.32}$$

证明过程见讲义 1-p29

在固定 j,k 之后（j 的初态没有粒子，k 的初态有粒子，依然剩余 N-1 个粒子）体系剩余自由度可以进行配对的全排列，即 $(N-1)!$ 因此最后有

$$\begin{aligned}
& \left(\psi_{\cdots,1_j,\cdots,0_k,\cdots},\hat{F}\psi_{\cdots,0_j,\cdots,1_k,\cdots}\right) \\
=\ & N\frac{1}{N!}(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1}n_i}f_{jk}=(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1}}f_{jk}
\end{aligned} \tag{1.33}$$

在粒子数表象中

$$\begin{aligned}
& \langle\cdots,n_k=0,\cdots,n_j=1,\cdots|\hat{F}|\cdots,n_j=1,\cdots,n_k=1,\cdots\rangle \\
=\ & \sum_{\alpha\beta}f_{\alpha\beta}\langle\cdots,n_k=0,\cdots,n_j=1,\cdots|\hat{C}^\dagger_\alpha\underbrace{\hat{C}_\beta|\cdots,n_j=1,\cdots,n_k=1}\cdots\rangle \\
=\ & \sum_{\alpha\beta}f_{\alpha\beta}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}\delta_{\beta k}\langle\cdots,n_k=0,\cdots,n_j=1,\cdots|\underbrace{\hat{C}^\dagger_\alpha|\cdots,n_j=1},\cdots,n_k=0,\cdots\rangle \\
=\ & \sum_{\alpha\beta}f_{\alpha\beta}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}\delta_{\beta k}(-1)^{\sum_{i=1}^{j-1}n_i}\delta_{\alpha j} \\
=\ & f_{jk}(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1}n_i}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

两种语言给出的结果一致。

1.3.3　两体算符

当讨论粒子的相互作用势时，我们会遇到两体算符

$$\hat{G}=\sum_{a<b}\hat{g}(a,b) \tag{1.35}$$

我们首先考虑对角元的情况

$$\begin{aligned}
& (\psi_{\cdots0_i\cdots0_j\cdots1_k\cdots1_l,\cdots},\hat{G}\psi_{\cdots1_i\cdots1_j\cdots0_k\cdots0_l,\cdots}) \\
=\ & C_N^2(\psi_{\cdots0_i\cdots0_j\cdots1_k\cdots1_l,\cdots},\hat{g}(q_1,q_2)\psi_{\cdots1_i\cdots1_j\cdots0_k\cdots0_l,\cdots}) \\
=\ & \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}\sum_P\sum_{P'}(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}\int dq_1\cdots dq_N \\
\times\ & \hat{P}\left(\varphi^*_{k_1}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_N)\right)g(q_1,q_2)\hat{P}'\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)
\end{aligned} \tag{1.36}$$

非零的项为

$$\begin{aligned}&\int dq_1\cdots dq_N\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi^*_{k_k}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_s}(q_2)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda)\\ \times\ &g(q_1,q_2)\varphi_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi_{k_k}(q_1)\cdots\varphi_{k_s}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_\lambda)\end{aligned}\tag{1.37}$$

或者

$$\begin{aligned}&\int dq_1\cdots dq_N\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi^*_{k_k}(q_2)\cdots\varphi^*_{k_s}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda)\\ \times\ &g(q_1,q_2)\varphi_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi_{k_k}(q_1)\cdots\varphi_{k_s}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_\lambda)\end{aligned}\tag{1.38}$$

前者记为

$$g_{ks,ks}\equiv\int dq_1dq_2\varphi^*_{k_k}(q_1)\varphi^*_{k_s}(q_2)g(q_1,q_2)\varphi_{k_k}(q_1)\varphi_{k_s}(q_2)\tag{1.39}$$

后者以同样形式可以记为 $g_{ks,sk}=g_{sk,ks}$，前者被称为直接积分，后者被称为交换积分。对于前者，因为轮换的次数完全相同，即 $\hat{P}=\hat{P}'$，后者轮换次数多一个 -1，由此可得

$$\begin{aligned}\hat{G}&=\frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}\sum_{g\neq 0}2[g_{ks,ks}-g_{sk,ks}]n_{k_k}\cdot n_{s_k}\\&=\frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}(N-2)!2[g_{ks,ks}-g_{sk,ks}]n_{k_k}\cdot n_{s_k}\end{aligned}\tag{1.40}$$

上式中若态 φ_{k_k} 和 φ_{k_s} 不出现在态 $\varphi_{n_{k_1},n_{k_2}\cdots}$ 时，该项贡献为 0，此时

$$\hat{G}=\sum_{k,s}n_{k_k}n_{k_s}(g_{ks,ks}-g_{ks,sk})\tag{1.41}$$

在粒子数表象中进行验证

$$\begin{aligned}&\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{G}|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\\
=\ &\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{\alpha'\beta'}g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\\
=\ &\frac{1}{2}\sum_{\alpha'\neq\beta'}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\delta_{\beta\beta'}\delta_{\alpha\alpha'}\\
&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha'\neq\beta'}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'}\\
=\ &\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\\
&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\\
=\ &\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\alpha\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\\
&\boxed{-}\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\end{aligned}\tag{1.42}$$

到这一步，态指标内的算符可以转为粒子数算符 $\hat{N}_\alpha\hat{N}_\beta$，于是我们有

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}(g_{\alpha\beta,\alpha\beta}-g_{\alpha\beta,\beta\alpha})n_\alpha n_\beta \\ =&\sum_{(\alpha,\beta)}(g_{\alpha\beta,\alpha\beta}-g_{\alpha\beta,\beta\alpha})n_\alpha n_\beta\end{aligned}\tag{1.43}$$

与波函数语言结果一致

在两体算符中还存在如下非对角元

$$\begin{aligned}&(\psi_{\cdots 0_i\cdots 0_j\cdots 1_k\cdots 1_l,\cdots},\hat{G}\psi_{\cdots 1_i\cdots 1_j\cdots 0_k\cdots 0_l,\cdots}) \\ =&C_N^2(\psi_{\cdots 0_i\cdots 0_j\cdots 1_k\cdots 1_l,\cdots},\hat{g}(q_1,q_2)\psi_{\cdots 1_i\cdots 1_j\cdots 0_k\cdots 0_l,\cdots}) \\ =&\frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}\sum_P\sum_{P'}(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}\int dq_1\cdots dq_N \\ \times&\hat{P}\left(\varphi^*_{k_1}(q_1)\cdots\boxed{\varphi^*_{k_i}}\cdots\boxed{\varphi^*_{k_j}}\cdots\varphi^*_{k_k}(q_k)\cdots\varphi^*_{k_l}(q_l)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_N)\right) \\ \times&g(q_1,q_2)\hat{P}'\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_i}(q_i)\cdots\varphi_{k_j}(q_j)\cdots\boxed{\varphi_{k_k}}\cdots\boxed{\varphi_{k_l}}\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)\end{aligned}\tag{1.44}$$

非对角元的计算量较大，这里不详细证明，可以参考田光善讲义 1-P32，同样的，非对角元形式依然能与粒子数语言一一对应。

第 2 章　紧束缚模型

紧束缚近似是研究固体中电子结构常用的理论模型，该模型假设在材料中大部分的电子都紧紧的束缚在原子核周围，只有少部分的电荷可以自由的在格点之间跳跃，紧束缚这个名词也是由此而来。在该近似图象下，晶格自身的势能被视为一个场，我们可以用化学势 μ 以及场算符来表示，而电子之间的跃迁则用跳跃项来描述，即通常情况下，我们可以将总的哈密顿量写为这两部分的和，下面给出式子：

$$\mathbf{H} = -\mathbf{t_{ij}} \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle, \sigma} (\mathbf{C}^{\dagger}_{\mathbf{i}\sigma} \mathbf{C}_{\mathbf{j}\sigma} + \mathbf{h.c.}) + \mu \sum_{i,\sigma} C^{\dagger}_{i\sigma} C_{i\sigma}, \tag{2.1}$$

其中 $C^{\dagger}_{i\sigma}$ 表示在格点 i 的位置产生一个自旋为 σ 的电子，$C_{j\sigma}$ 表示在格点 j 的位置湮灭一个自旋为 σ 的电子，这在计算中可以等价为 j 格点上的电子跳跃到了 i 格点，$\mathbf{t}_{ij}$ 表示电子发生跳跃的强度，该强度会受到化学键或者 CDW 流的强度的影响，需要注意的是，一般在计算中，考虑最近邻的跳跃项就能充分描述该体系的物理性质，如果次近邻的子晶格存在较大的干扰或者散射，那么需要额外加上次近邻的跳跃项来完善模型。第二项中，$C^{\dagger}_{i\sigma} C_{i\sigma}$ 又可以看作是粒子数算符 $\hat{N}_{\sigma} = C^{\dagger}_{i\sigma} C_{i\sigma}$，即分别对自旋和粒子数求和，得到总的势能。

2.1　简单晶格中的跳跃项

2.1.1　最近邻项

2.1.2　次近邻项

2.2　蜂窝晶格中的跳跃项

2.3　kagome 晶格中的跳跃项

第 3 章　BCS 超导哈密顿量

3.1　推导过程

3.1.1　玻戈留波夫变换与 BdG 方程

BdG 方程中的 B，指的就是玻戈留波夫 (Bogoliubov)，dG 则指的是 de Genns。该方程用于描述费米子体系下的超导系统, 并通过正则变换，将非对角元的有效哈密顿量对角化。以超导 BCS 哈密顿量为例:

$$\mathbf{H}=\sum_k \varepsilon_k(C_{k\uparrow}^\dagger C_{k\uparrow}+C_{-k\downarrow}^\dagger C_{-k\downarrow})-\sum_k \Delta(C_{k\uparrow}^\dagger C_{-k\downarrow}^\dagger+C_{-k\downarrow}C_{k\uparrow})+\frac{\Delta^2}{V_0}, \tag{3.1}$$

做 Bogoliubov 变换:

$$\begin{aligned}
C_{k\uparrow} =& u_k\alpha_{k\uparrow}+v_k\alpha_{-k\downarrow}^\dagger \\
C_{k\uparrow}^\dagger =& u_k\alpha_{k\uparrow}^\dagger+v_k\alpha_{-k\downarrow} \\
C_{-k\downarrow} =& u_k\alpha_{-k\downarrow}-v_k\alpha_{k\uparrow}^\dagger \\
C_{-k\downarrow}^\dagger =& u_k\alpha_{-k\downarrow}^\dagger+v_k\alpha_{k\uparrow},
\end{aligned} \tag{3.2}$$

将式3.2代入式3.1，展开后化简可得

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}=&\sum_k\left\{\left[\varepsilon_k\left(u_k^2-v_k^2\right)+2\Delta u_k v_k\right]\alpha_{k\uparrow}^\dagger\alpha_{k\uparrow}+\left[\varepsilon_k\left(u_k^2-v_k^2\right)+2\Delta u_k v_K\right]\alpha_{-k\downarrow}^\dagger\alpha_{k\uparrow}\right\} \\
&+\sum_k\left\{\left[2\varepsilon_k u_k v_k-\Delta\left(u_k^2-v_k^2\right)\right]\alpha_{k\uparrow}^\dagger\alpha_{-k\downarrow}+\left[2\varepsilon_k u_k v_k-\Delta\left(u_k^2-v_k^2\right)\right]\alpha_{-k\downarrow}\right\} \\
&+2\sum_k\varepsilon_k v_k^2-2\Delta\sum_k u_k v_k+\frac{\Delta^2}{V_0},
\end{aligned} \tag{3.3}$$

这里要求非对角项的系数为零，即 $2\varepsilon_k u_k v_k-\Delta(u_k^2-v_k^2)=0$。又因为费米系统中算符存在反对易关系，如下所示:

$$\begin{aligned}
\left\{a_{k\uparrow},a_{k'\uparrow}^\dagger\right\} =& u_k u_{k'}\left\{C_{k\uparrow},C_{k'\uparrow}^\dagger\right\}+v_k v_{k'}\left\{C_{-k\downarrow}^\dagger,C_{-k'\downarrow}\right\} \\
=&\delta_{kk'}\left(u_k^2+v_k^2\right) \\
=&\delta_{kk'},
\end{aligned} \tag{3.4}$$

所以要求 $u_k^2+v_k^2=1$, 根据这两个条件可以解出:

$$u_k^2=\frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right),\quad v_k^2=\frac{1}{2}\left(1-\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right), \tag{3.5}$$

其中 $E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2}$，最终可以解得哈密顿量：

$$\mathbf{H} = \sum_k E_k \left(\alpha_{k\uparrow}^{\dagger}\alpha_{k\uparrow} + \alpha_{-k\downarrow}^{\dagger}\alpha_{-k\downarrow}\right) + E_s(0), \tag{3.6}$$

其中 $E_s(0) = 2\sum_k \varepsilon_k v_k^2 - 2\Delta \sum_k u_k v_k + \frac{\Delta^2}{V_0}$。

3.1.2　南部表示与格林函数

南部表示是二次量子化方法中常用的一种表示方法，该表示下，上述的 BdG 方程可以整理为很简洁的矩阵形式。依然以 BCS 超导哈密顿量为例，如下所示:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \sum_k \varepsilon_k (C_{k\uparrow}^{\dagger}C_{k\uparrow} + C_{-k\downarrow}^{\dagger}C_{-k\downarrow}) - \sum_k \Delta (C_{k\uparrow}^{\dagger}C_{-k\downarrow}^{\dagger} + C_{-k\downarrow}C_{k\uparrow}) + \frac{\Delta^2}{V_0} \\ &= \sum_k \left[C_{k\uparrow}^{\dagger}, C_{-k\downarrow}\right] \begin{bmatrix} \varepsilon_k & -\Delta \\ -\Delta & -\varepsilon_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{k\uparrow} \\ C_{-k\downarrow}^{\dagger} \end{bmatrix} + \sum_k \varepsilon_k + \frac{\Delta^2}{V_0},\end{aligned} \tag{3.7}$$

定义 $\hat{\psi}_k^{\dagger} = [C_{k\uparrow}^{\dagger}, C_{-k\downarrow}]$，则有 $H = \sum_k \hat{\psi}_k^{\dagger}\hat{H}_k\hat{\psi}_k + \sum_k \varepsilon_k + \frac{\Delta^2}{V_0}$。

南部表示下，时域的松原格林函数为：

$$\hat{G}\,(k, \tau) = -\langle T_\tau \hat{\psi}_k(\tau)\hat{\psi}_0^{\dagger}\,(0)\rangle, \tag{3.8}$$

可以由离散傅里叶变换转到频域的格林函数：

$$\hat{G}(\mathbf{k}, \tau) = \frac{1}{\beta}\sum_n e^{-i\omega_n \tau}\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega_n), \tag{3.9}$$

其中 $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$，是费米子的松原频率。