

拓扑物理笔记

Hu Yu-Tao

April 28, 2024

一、基础

1. Pauli 矩阵:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

满足

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \quad \{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}\mathbb{I}, \quad \sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad (2)$$

以上式第二式为正交基的代数乘法的代数称为 Clifford 代数。

2. 一般 2×2 Hamiltonian 的性质: 考虑一般的 2×2 厄米矩阵

$$H = d_0\mathbb{I} + \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3)$$

忽略与自旋能量无关的 $d_0\mathbb{I}$ 项, $d = d(\cos\phi\sin\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\theta)$

$$H = \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\sigma} = d \begin{pmatrix} \cos\theta & \cos\phi\sin\theta - i\sin\phi\sin\theta \\ \cos\phi\sin\theta + i\sin\phi\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} = d \begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\phi}\sin\theta \\ e^{i\phi}\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \quad (4)$$

H 的本征态记为 $|\psi_{\pm}\rangle$,

$$H|\psi_{\pm}\rangle = \pm d|\psi_{\pm}\rangle \quad (5)$$

由

$$(H - d\mathbb{I})|\psi_{+}\rangle = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad d \begin{pmatrix} \cos\theta - 1 & e^{-i\phi}\sin\theta \\ e^{i\phi}\sin\theta & -\cos\theta - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{+} \\ b_{+} \end{pmatrix} = 0 \quad (6)$$

得

$$\begin{pmatrix} a_{+} \\ b_{+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (7)$$

这是一种规范, 这种规范在南极点有奇异性, 北极点没有。另一例周期规范为

$$|\psi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\phi}{2}} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\phi}{2}} \end{pmatrix} \quad (8)$$

这种规范在南北极点均有奇异性。另一种规范为

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (9)$$

这种规范在北极点有奇异性，南极点没有。

3. 在上述情况中，任何规范下都至少存在一点有奇异性，若北半球和南半球分别使用上述第一和第三种规范，在赤道处做规范变换，则绕赤道的积分为陈数的 2π 倍。

4. 选择规范使

$$|\psi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\phi} \\ -\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (10)$$

在该规范下，使 H 对角化的么正矩阵 U

$$U = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\phi} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi} & -\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (11)$$

满足 $U = U^\dagger$ ，以及 $UHU^\dagger = \text{diag}(d, -d)$ 。

5. 定义投影算符 $P_\alpha = |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|$ ，它具有 $U(1)$ 对称性：

$$\forall \theta_\alpha \in \mathbb{R}, \quad |\tilde{\psi}_\alpha\rangle = e^{i\theta_\alpha}, \quad \tilde{P}_\alpha = |\tilde{\psi}_\alpha\rangle\langle\tilde{\psi}_\alpha| = P_\alpha \quad (12)$$

直接计算可得

$$P_- = |\psi_{-}\rangle\langle\psi_{-}| = \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\phi} \\ -\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi} & -\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\mathbb{I} - \hat{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (13)$$

其中 $\hat{\mathbf{d}} \equiv \frac{\mathbf{d}}{d}$ 。由正交投影算符的完备归一关系，

$$P_+ = \mathbb{I} - P_- = \frac{1}{2}(\mathbb{I} + \hat{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (14)$$

6. 一个具体模型：

$$H = p_x\sigma_x + x\sigma_z \quad (15)$$

观察到

$$H^2 = (p_x^2 + x^2)\mathbb{I} + p_x x \sigma_x \sigma_z + x p_x \sigma_z \sigma_x = (p_x^2 + x^2)\mathbb{I} + p_x x (-i\sigma_y) + x p_x (i\sigma_y) \quad (16)$$

利用 $[x, p_x] = i(\hbar = 1)$ ，

$$H^2 = (p_x^2 + x^2)\mathbb{I} - \sigma_y \equiv \tilde{H} \quad (17)$$

由于 $[\tilde{H}, \sigma_y] = 0$ ，它们有共同完备本征态集，

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\sigma_y=1} \oplus \tilde{H}_{\sigma_y=-1} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{\sigma_y=1} & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{\sigma_y=-1} \end{pmatrix} \quad (18)$$

其中

$$\tilde{H}_{\sigma_y=1} = p_x^2 + x^2 - 1, \quad \tilde{H}_{\sigma_y=-1} = p_x^2 + x^2 + 1 \quad (19)$$

引入玻色算符

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + ip_x), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - ip_x) \quad (20)$$

或等价地

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger), \quad p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger) \quad (21)$$

代入 (19) 式, 直接计算可得

$$\tilde{H}_{\sigma_y=1} = 2a^\dagger a = 2\hat{n} \quad (22)$$

于是 $\sigma_y = 1$ 的激发的本征能量为

$$\tilde{E}_{n,\sigma_y=1} = 2n, \quad n \geq 0 \quad (23)$$

类似可得

$$\tilde{H}_{\sigma_y=-1} = 2(a^\dagger a + 1) = 2(\hat{n} + 1) \quad (24)$$

于是 $\sigma_y = -1$ 的激发的本征能量为

$$\tilde{E}_{n,\sigma_y=-1} = 2(n + 1), \quad n \geq 0 \quad (25)$$

上面得到的是 $\tilde{H} = H^2$ 的本征谱, H 的本征谱为

$$E_n = \begin{cases} \pm\sqrt{n}, & n \geq 1 \\ 0, & n = 0 \end{cases} \quad (26)$$

7. 手征对称性 (Chiral symmetry): 对系统的哈密顿量 H , 若存在某个算符 C , 使得

$$\{H, C\} = 0 \quad (27)$$

则称 C 为系统的 chiral symmetry 算符。在上一条的模型中, 可以验证:

$$\{H, \sigma_y\} = 0 \quad (28)$$

故 σ_y 为模型的 chiral symmetry 算符。有 chiral symmetry C 的系统, 若存在能量为 E 的能量本征态 $|\psi_E\rangle$, 则必然存在能量为 $-E$ 的能量本征态 $C|\psi_E\rangle = |\psi_{-E}\rangle$, 因为

$$H|\psi_E\rangle = E|\psi_E\rangle \implies HC|\psi_E\rangle = -CH|\psi_E\rangle = -EC|\psi_E\rangle \quad (29)$$

8. 直积的例子: 考虑一个 bilattice 格点模型, 包含 sublattice A 和 B (一般把 sublattice 取为简单晶格), 视为赝自旋, 每个格点的自旋有 \uparrow 和 \downarrow 两种状态, 分别用 σ_i 和 s_j 来描述赝自旋和自旋, 该格点模型的哈密顿量可写为

$$H = \sum_{ij} H_{ij} \sigma_i \otimes s_j, \quad i, j = 0, 1, 2, 3 \quad (30)$$

记 $\Gamma_{ij} = \sigma_i \otimes s_j$ ，它的反对易关系为

$$\{\Gamma_{ij}, \Gamma_{mn}\} = \{\sigma_i \otimes s_j, \sigma_m \otimes s_n\} = (\sigma_i \sigma_m) \otimes (\sigma_m \sigma_i) + (\sigma_m \sigma_i) \otimes (s_n s_j) \quad (31)$$

仅两种情况下，上式为 0:

(a) σ_i, σ_m 对易, s_j, s_n 反对易

(b) 反过来

两两反对易的 Γ 矩阵集中最多只有 5 个元素。

例如: $\{\Gamma_{01}, \Gamma_{02}, \Gamma_{13}, \Gamma_{23}, \Gamma_{33}\}$ 。

9. 一般结果: 考虑 n 个自旋/赝自旋的张量积, $\Gamma_{i_1 \dots i_n} \equiv \sigma_{i_1}^{(1)} \otimes \dots \otimes \sigma_{i_n}^{(n)}$, $i_1, \dots, i_n \in \{0, 1, 2, 3\}$, 两两反对易的 Γ 集中最多只有 $2n + 1$ 个元素。

10. 由上, 可由两两反对易的 $2n + 1$ 个 $2^n \times 2^n$ 矩阵 Γ 矩阵定义 $2n + 1$ 维 Clifford 代数

$$\{\Gamma_i, \Gamma_j\} = 2\delta_{ij}\mathbb{I} \quad (32)$$

11. 一种方便、可行的满足 Clifford 代数的 $2^n \times 2^n \Gamma$ 矩阵的方法, 以 8×8 为例

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \sigma_0 \otimes \sigma_0 \otimes \sigma_x \\ \Gamma_2 &= \sigma_0 \otimes \sigma_0 \otimes \sigma_y \\ \Gamma_3 &= \sigma_0 \otimes \sigma_x \otimes \sigma_z \\ \Gamma_4 &= \sigma_0 \otimes \sigma_y \otimes \sigma_z \\ \Gamma_5 &= \sigma_x \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \\ \Gamma_6 &= \sigma_y \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \\ \Gamma_7 &= \sigma_z \otimes \sigma_z \otimes \sigma_z \end{aligned} \quad (33)$$

12. 作业 2: 对 5 个满足 Clifford 代数的 $4 \times 4 \Gamma_i$ 矩阵, 选定 $\Gamma_1 = \sigma_z \otimes s_0$, 写出一组 $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$, 并证明 $H = d_2 \Gamma_2 + d_3 \Gamma_3 + d_4 \Gamma_4 + d_5 \Gamma_5$ 一定具有形式

$$H = \begin{pmatrix} 0_{2 \times 2} & Q \\ Q^\dagger & 0_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad Q \in GL(2, \mathbb{C}) \quad (34)$$

之后用 \mathbf{d} 表示 Q 。哈密顿量具有这种形式可作为系统有 bipartite sublattice 对称性的定义, bipartite sublattice 对称性即将某一组 sublattice 上的自旋全部翻转时, 系统的能谱及哈密顿量不变。在格点模型中, sublattice 对称性与 chiral 对称性通常是一样的。

13. Dirac 方程的哈密顿量:

$$H = c\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha} + \beta mc^2 \quad (35)$$

其中¹

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \beta^2 = 1 \\ \alpha_i \alpha_j &= -\alpha_j \alpha_i, \quad \text{if } i \neq j \\ \alpha_i \beta &= -\beta \alpha_i\end{aligned}\tag{36}$$

在 $3+1$ 维时空中

$$H = cp_x \alpha_x + cp_y \alpha_y + cp_z \alpha_z + \beta mc^2\tag{37}$$

该哈密顿量存在 chiral symmetry

$$C = \alpha_x \alpha_y \alpha_z \beta\tag{38}$$

若视 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ 为 4 个相互反对易的 Γ 矩阵, 上述 C 即第 5 个 Γ 矩阵, 而 H 又是前 4 个 Γ 矩阵的线性组合, 故显然有 $\{H, C\} = 0$, C 是 H 的 chiral symmetry。

由 $H^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$, 得能量本征值

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}\tag{39}$$

考虑动量空间 \mathbb{R}^3 , 以及映射

$$f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \Omega \subset S^3, \quad (p_x, p_y, p_z) \mapsto (p_x, p_y, p_z, m) / \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m^2}\tag{40}$$

其中 S^3 为 \mathbb{R}^4 中半径为 1 的三维球面, Ω 为 S^3 的上半 (当 $m > 0$) 或下半球面 (当 $m < 0$)。 f 的 Winding number

$$W_f = 4\pi \int_{\Omega} \frac{1}{d^4} \sum_{abcd} \epsilon^{abcd} d_a \partial_{p_x} d_b \partial_{p_y} d_c \partial_{p_z} d_d \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} = \frac{1}{2} \text{sgn}(m)\tag{41}$$

其中 $\frac{1}{d^4} \sum_{abcd} \epsilon^{abcd} d_a \partial_{p_x} d_b \partial_{p_y} d_c \partial_{p_z} d_d d^3 p$ 正比于 $\Omega \in S^3$ 的微元体积 (差个系数)。绕数, 顾名思义, 是指绕某一点的“圈”数, W_f 为半整数而不是整数的原因是 Ω 为封闭曲面 S^3 的一半, 只绕了原点半“圈”。使 W_f 变为整数的一个方法是将映射 f 改写为

$$f: \mathbb{R}^3 \rightarrow S^3, \quad (p_x, p_y, p_z) \mapsto (p_x, p_y, p_z, m - p^2) / \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + (m - p^2)^2}\tag{42}$$

这时

$$\lim_{p \rightarrow \infty} f(\mathbf{p}) = (0, 0, 0, -1)\tag{43}$$

\mathbb{R}^3 中的所有无穷远点被映至一点, f 将 \mathbb{R}^3 映至紧致流形 S^3 , 此时当 f 遍历定义域时, $f(\mathbf{p})$ 的取值遍历 S^3 , 绕了原点一“圈”, W_f 为整数 1 (取值范围为紧致流形的映射的绕数通常为整数), 此时

$$W_f = 4\pi \int_{S^3} \frac{1}{d^4} \sum_{abcd} \epsilon^{abcd} d_a \partial_{p_x} d_b \partial_{p_y} d_c \partial_{p_z} d_d \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} = \text{sgn}(m)\tag{44}$$

¹ $\alpha_i \equiv \gamma^0 \gamma^i, \quad \beta \equiv \gamma^0, \quad \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = g^{\mu\nu} := \text{diag}(1, -1, -1, -1)$, 详见量子力学笔记。

二、 电子结构理论回顾

1. 考虑能量量级为 eV 的系统，该能标下主导的哈密顿量为

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n} \quad (45)$$

其中 $T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ 为电子动能， $T_n = \sum_I \frac{p_I^2}{2m}$ 为核的动能， $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ ，为电子间库伦相互作用，其中已取 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ， $V_{n-e} = - \sum_{iI} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$ 为电子-核库伦相互作用， Z_I 为核的有效电荷数， $V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$ 为核间库伦相互作用。

2. 绝热近似¹：电子哈密顿量近似为

$$H_{\text{elec}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (46)$$

3. 密度泛函理论 (Density Functional Theory (DFT)): Hohenberg-Kohn: 多体基态数是基态电子密度的泛函:

$$H_{\text{KS}} = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{KS}}^{[n]}(\mathbf{r}), \quad \text{KS 指 Kohn, Sham} \quad (47)$$

其中

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}}^{[n]}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}^{[n]}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \\ V_{\text{Hartree}}^{[n]}(\mathbf{r}) &= e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \\ V_{\text{XC}} &= \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad \text{XC 指 exchange-correlation} \\ E_{\text{XC}} &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \end{aligned} \quad (48)$$

V_{XC} 取到极小值时的 H_{KS} 对应 DFT 预言的能谱 (不知道为什么)，以此为目标迭代:

任取一个 $n(\mathbf{r})$ ，求出 $\epsilon_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]E_{\text{XC}}, H_{\text{KS}}, \psi_i(\mathbf{r})$ ，并由 $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ 算出 $n(\mathbf{r})$ ，代回 $\epsilon_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ 中， $V_{\text{XC}} = 0$ ， H_{KS} 取到极小值时的哈密顿量是 DFT 预言的哈密顿量。

4. 考虑有非中心对称的自旋耦合的系统， $E_+ \neq E_-$ ，Kohn-Sham 方程:

$$\begin{cases} \left(\frac{p^2}{2m} + V_{\text{KS}}^{[n]} \right) |\psi_+\rangle = E_+ |\psi_+\rangle \\ \left(\frac{p^2}{2m} + V_{\text{KS}}^{[n]} \right) |\psi_-\rangle = E_- |\psi_-\rangle \end{cases} \quad (49)$$

写在一起，

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{XC}} + \mathbf{W}_{\text{XC}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + h_{\text{SOC}} \right] \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} |\psi_{i\uparrow}\rangle \\ c_{i\downarrow} |\psi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} |\psi_{i\uparrow}\rangle \\ c_{i\downarrow} |\psi_{i\downarrow}\rangle \end{pmatrix} \quad (50)$$

Spin-orbit coupling term Hamiltonian in Dirac equation is

$$h_{\text{SOC}} \propto \mathbf{s} \cdot (\mathbf{E} \times (\mathbf{p} - e\mathbf{A})) \quad (51)$$

¹绝热定理 (Adiabatic theorem): 若系统处于与其它能级间有能隙的能级上，(对哈密顿量的) 足够慢的微扰不会使系统跃迁至其它能级。

consider a non-central symmetric electric field $V(\mathbf{r}) = Ez$, and no magnetic field

$$h_{\text{SOC}} \propto \boldsymbol{\sigma} \cdot (E\hat{z} \times \mathbf{p}) \quad (52)$$

which is not central symmetric. This SOC term is called Rashbar interaction term.

5. Bloch 定理：见固体物理笔记。

6. 记晶格基矢为 $\boldsymbol{\alpha}_1, \boldsymbol{\alpha}_2, \boldsymbol{\alpha}_3$ ，及对应的平移算符 $T_{\boldsymbol{\alpha}_1}, T_{\boldsymbol{\alpha}_2}, T_{\boldsymbol{\alpha}_3}$ ，在无磁场时， $[T_{\boldsymbol{\alpha}_i}, T_{\boldsymbol{\alpha}_j}] = 0$ ，但在有磁场时可不为零：考虑 $i \neq j$ ，

$$[T_{\boldsymbol{\alpha}_i}, T_{\boldsymbol{\alpha}_j}] = 0 \iff T_{\boldsymbol{\alpha}_i} T_{\boldsymbol{\alpha}_j} = T_{\boldsymbol{\alpha}_j} T_{\boldsymbol{\alpha}_i} \iff T_{\boldsymbol{\alpha}_i} T_{\boldsymbol{\alpha}_j} T_{\boldsymbol{\alpha}_i}^{-1} T_{\boldsymbol{\alpha}_j}^{-1} = I \quad (53)$$

上式最后一式左边表示绕 $\boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_j$ 张成的平行四边形一圈，当磁通不为 0 时， $T_{\boldsymbol{\alpha}_i} T_{\boldsymbol{\alpha}_j} T_{\boldsymbol{\alpha}_i}^{-1} T_{\boldsymbol{\alpha}_j}^{-1} = e^{iq\Phi/\hbar}$ ， Φ 为此平行四边形的磁通。

7. 例：哈密顿量

$$H = \cos k_x \sigma_z + \sin k_x \sigma_x \quad (54)$$

本征能量 $E = \pm 1$ 。可以验证， $E = -1$ 的本征态为

$$\psi_{k_x} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{k_x}{2} \\ \cos \frac{k_x}{2} \end{pmatrix} \quad (55)$$

但这是反周期规范： k_x 从 0 到 2π 时，波函数前多一负号。周期规范下的本征态为

$$\psi_{k_x} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{k_x}{2} \\ \cos \frac{k_x}{2} \end{pmatrix} e^{i\frac{k_x}{2}} \quad (56)$$

8. 例：Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型：由两组 sublattice 组成的一维链，记原胞总数为 N ，最多填 $2N$ 个电子，哈密顿量

$$H = v \sum_{n=1}^N |n, B\rangle \langle n, A| + w \sum_{n=1}^N |n+1, A\rangle \langle n, B| + \text{h.c.} \quad (57)$$

where v is the energy required to hop from a site A to B inside the unit cell, and w is the energy required to hop between unit cells. SSH 模型的本征能量为

$$E_{vw} = \pm \sqrt{v^2 + w^2 + 2vw \cos k} \quad (58)$$

能带可想而知。

9. 可以证明，实空间的电子密度

$$n(\mathbf{r}) \equiv \langle c_{\mathbf{r}}^\dagger c_{\mathbf{r}} = \dots \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad \text{其中 } f_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)/k_B T}} \text{ 是分布函数} \quad (59)$$

1、紧束缚模型，紧束缚模型的二次量子化，紧束缚模型的能谱求解一般方法

2、紧束缚近似

紧束缚近似假设价电子被束缚在某个原子附近，以该原子的某个电子能级的波函数为零级近似，周期势场与该原子所引起势能的差为微扰，用简并微扰的范式算出结果。通常在此之后还会考虑仅相邻原子的束缚电子的波函数有交叠，做进一步的近似。下面来看具体的。

考虑简单晶格，每个原子都等价。记格点 $\mathbf{R}_n = n_1\boldsymbol{\alpha}_1 + n_2\boldsymbol{\alpha}_2 + n_3\boldsymbol{\alpha}_3$ 处的原子的第 i 个能级 ϵ_i 对应的束缚态为 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ ，格点 \mathbf{R}_n 处原子引起的势场为 $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ ， $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 满足的定态 Schrodinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (60)$$

对任意格点 \mathbf{R}_n ， $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 的能量应该相同，均为 ϵ_i ，无法使用无简并微扰方法。现使用简并微扰的方法，并记简并微扰修正后的某个能级波函数和能量为 $\psi^{(i)}(\mathbf{r})$ 和 E_i ，它满足定态 Schrodinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi^{(i)}(\mathbf{r}) = E_i \psi^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (61)$$

其中 $U(\mathbf{r})$ 是晶体的势场。这里对 $\forall n \in \mathbb{Z}^3$ ，总存在 \mathbf{R}_n 的邻域，使邻域中 $U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 是小量，可视作微扰，而这邻域恰恰是 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 非零的区域（紧束缚近似）。设 $\psi^{(i)}(\mathbf{r})$ 是 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 的线性组合，

$$\psi^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (62)$$

将上式代入 (61) 式得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (63)$$

考虑不同格点的束缚态 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 与 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 间的交叠很小，取近似

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \simeq \delta_{mn} \quad (64)$$

这相当于认为不同格点的同能级单原子束缚态间的交叠为零。进一步地，考虑到同格点不同能级单原子束缚态间相互正交，上式可写成

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \simeq \delta_{mn} \delta_{ij} \quad (65)$$

将 (63) 式左乘 $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 并对 \mathbf{r} 积分, 利用 (60) 式和近似 (64) 得

$$\begin{aligned}
& \sum_m a_m \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i \sum_m a_m \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\
\Rightarrow & \sum_m a_m \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i \sum_m a_m \delta_{nm} \\
\Rightarrow & \sum_m a_m \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [\epsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i a_n \\
\Rightarrow & \epsilon_i a_n + \sum_m a_m \int d\mathbf{r} [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i a_n
\end{aligned} \tag{66}$$

对指标为 m 的求和项引入积分变数 $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_m$, 上式改写为

$$\sum_m a_m \int d\boldsymbol{\xi} [U(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{R}_m) - V(\boldsymbol{\xi})] \varphi_i^*(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\boldsymbol{\xi}) = (E_i - \epsilon_i) a_n \tag{67}$$

由于 U 有晶格周期性, 上式可写成

$$\sum_m a_m \int d\boldsymbol{\xi} [U(\boldsymbol{\xi}) - V(\boldsymbol{\xi})] \varphi_i^*(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\boldsymbol{\xi}) = (E_i - \epsilon_i) a_n \tag{68}$$

上式左边的积分结果仅与 $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ 有关, 将其记为

$$-J^{(i)}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \equiv \int d\boldsymbol{\xi} [U(\boldsymbol{\xi}) - V(\boldsymbol{\xi})] \varphi_i^*(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\boldsymbol{\xi}) \tag{69}$$

于是 (68) 是简写为

$$-\sum_m a_m J^{(i)}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = (E_i - \epsilon_i) a_n \tag{70}$$

用两种方式改写上式

$$\begin{aligned}
& -\sum_m \frac{a_m}{a_n} J^{(i)}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = E_i - \epsilon_i, \quad \forall n \in \mathbb{Z}^3 \\
& -\sum_{m-n} \frac{a_{m-n}}{a_0} J^{(i)}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = E_i - \epsilon_i, \quad \forall n \in \mathbb{Z}^3
\end{aligned} \tag{71}$$

比较上面两式得

$$\frac{a_m}{a_n} = \frac{a_{m-n}}{a_0} \implies a_m = C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}, \quad C \in \mathbb{C}, \quad \mathbf{k} \in \mathbb{C}^3 \tag{72}$$

于是 (70) 式可写为

$$-\sum_m C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} J^{(i)}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = (E_i - \epsilon_i) C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \tag{73}$$

可以看出, E_i 依赖 \mathbf{k} , 记为 $E_i(\mathbf{k})$, 有

$$E_i(\mathbf{k}) = \epsilon_i - \sum_s e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} J^{(i)}(\mathbf{R}_s) \quad (74)$$

此式是非常重要的结果。由 (69) 式的形式可见, $J^{(i)}$ 的 kernel, $[U(\xi) - V(\xi)]$ 有无穷自由度, 这意味着通过微调 $(U - V)$, 可以让 \mathbf{R}_s 不同的交叠积分 $J^{(i)}(\mathbf{R}_s)$ 有任意结果。即: 仅由交叠积分引起的能级变化 (在二次量子化形式中为任意两点 hopping-term) 都是近自由的 (即可用有效势场描述的)。但当有非局域的非零交叠积分时, 从 (69) 的形式可以看出, 这将需要 $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ 在远离 $\mathbf{0}$ 处极高频震荡并同时趋于零 (紧束缚近似的要求), 并且 $U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})$ 的同频傅里叶系数也较大时才可能实现。这种怪异的图像是否成立是待考究的。

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (75)$$

其中已将 C 取为 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 以归一化。将上式变形为

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \quad (76)$$

$\psi_{\mathbf{k}}$ 的平方可积性要求上式 $[]$ 中的级数必须收敛, 故必有晶格周期性, 且必有 $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^3$ (除非 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的发散速度与 $e^{r/\xi}$ 相同, 但这是不可能的)。于是 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}$ 符合布洛赫函数的形式, \mathbf{k} 的意义为简约波矢, 在周期性边界条件下的取值范围为

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad l_i = 1, 2, \dots, N_i \quad (77)$$

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 恰好有 $N_1 N_2 N_3 = N$ 个, 与 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 个数相同, 从 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 到 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r})$ 相当于做了表象变换。由不同束缚态之间的正交归一性 (64) 可得 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}$ 间的正交归一性,

$$\begin{aligned} \int \psi_{\mathbf{k}'}^{(i)*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} &= \frac{1}{N} \int \sum_{mn} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_m + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_m + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \delta_{mn} = \frac{1}{N} \sum_n e^{i\mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (78)$$

通常, 考虑到 (69) 式 $-J^i$ 的形式, 只有 \mathbf{R}_m 和 \mathbf{R}_n 为相邻格点时 $\varphi_i^*(\xi + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$ 与 $\varphi_i(\xi)$ 有交叠, $-J^i$ 非零, 可将 (74) 式进一步化简为

$$E_i(\mathbf{k}) = \epsilon_i - J_0^{(i)} - \sum_{\langle s\mathbf{0} \rangle} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} J^{(i)}(\mathbf{R}_s) \quad (79)$$

其中 $J_0^{(i)} \equiv J^{(i)}(\mathbf{0})$, $\langle s\mathbf{0} \rangle$ 表示 \mathbf{R}_s 和 $\mathbf{0}$ 互为最近邻格点。从 (74) 式或 (79) 式可以看出准连续的 \mathbf{k} 将使 $E_i(\mathbf{k})$ 分布在 $\epsilon_i - J_0^{(i)}$ 附近, 形成一条准连续的能带。

从 (69) 式 $-J^{(i)}$ 的形式还可以看出, 能级越高的电子波函数交叠越多, 相邻原子间 $-J^{(i)}$ 的值越大, 能带越宽; 能级越低的电子波函数交叠越少, 能带越窄。此外, 由于 $V(\xi)$ 表示由 $\xi = \mathbf{0}$ 处的原子实引起的势能, 在 $\xi = \mathbf{0}$ 附近 $U(\xi) - V(\xi)$ 的值较小, 故 $J_0^{(i)}$ 的值不大, 不是主导项。

上面的论述仅适用于能带之间没有交叠且相互作用可忽略的情况，此时根据无简并微扰的一般结果，不同能级间能量相差大，对能级的修正小，可忽略。当能带间的影响不可忽略时，需要将相互影响的能带的布洛赫和加在一起作为待求波函数的形式求解。所谓布洛赫和，是指如 (75) 式右边形式的求和式。这将在 3.6 节中详细介绍。

现回到能带间没有交叠且相互作用可忽略的情形。在科研中，更常碰到的是二次量子化后的哈密顿量。与上文中将单电子作为研究的系统不同，二次量子化后的哈密顿量描述晶体中所有电子组成的开放系统。紧束缚模型在二次量子化后的哈密顿量为（这里二次量子化的介绍是阉割版的，只对近独立系统/单体哈密顿量有效，最好不要这么写，用一般的方法去写比较好，以后有空可以把这段重写，写在理论那一节之后）

$$H = \sum_i \sum_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) c_{i,\mathbf{k}}^\dagger c_{i,\mathbf{k}} \quad (80)$$

其中 $c_{i,\mathbf{k}}^\dagger, c_{i,\mathbf{k}}$ 分别为第 i 条能带中动量为 \mathbf{k} 的电子的产生、湮灭算符， $c_{i,\mathbf{k}}^\dagger c_{i,\mathbf{k}}$ 为相应的粒子数算符。记 $|i, \mathbf{k}\rangle$ 为 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r})$ 所表示的态， $|i, n\rangle$ 为 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 所表示的态，同时，记处于 $|i, n\rangle$ 态的粒子数为 $N_{i,n}$ ， $\forall(i, n)$ 的态为 $|\prod_{i,n} N_{i,n}\rangle$ ，有

$$|0 \cdots 0 (N_{i,n} = 1) 0 \cdots 0\rangle = |i, n\rangle \quad (81)$$

类似地，记处于 $|i, \mathbf{k}\rangle$ 态的粒子数为 $N_{i,\mathbf{k}}$ ， $\forall(i, \mathbf{k})$ 的态为 $|\prod_{i,\mathbf{k}} N_{i,\mathbf{k}}\rangle$ ，有

$$|0 \cdots 0 (N_{i,\mathbf{k}} = 1) 0 \cdots 0\rangle = |i, \mathbf{k}\rangle \quad (82)$$

在 $|i, \mathbf{k}\rangle$ 左边插入 Fock 空间中的单位算符

$$\mathbb{I} = \sum_{\{N_{j,n}\}} \left| \prod_{j,n} N_{j,n} \right\rangle \left\langle \prod_{j,n} N_{j,n} \right| \quad (83)$$

得

$$\begin{aligned} |i, \mathbf{k}\rangle &= \sum_{\{N_{j,n}\}} \left| \prod_{j,n} N_{j,n} \right\rangle \left\langle \prod_{j,n} N_{j,n} \right| |i, \mathbf{k}\rangle = \sum_j \sum_n |j, n\rangle \langle j, n | i, \mathbf{k}\rangle \\ &\iff c_{i,\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle = \sum_j \sum_n \langle j, n | i, \mathbf{k}\rangle c_{j,n}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (84)$$

上式第二个等号用到了单粒子态仅可能与单粒子态内积非零的事实。由于 c_{anything} 与 $c_{\text{anything}}^\dagger$ 引起的电荷变化不同，电荷守恒禁止 $c_{i,\mathbf{k}}^\dagger$ 的线性分解中含有 $\forall c_{\text{anything}}$ ，故由上式可写

$$c_{i,\mathbf{k}}^\dagger = \sum_j \sum_n \langle j, n | i, \mathbf{k}\rangle c_{j,n}^\dagger \quad (85)$$

利用 (75) 和 (65) 式, 上式可写为

$$\begin{aligned}
c_{i,\mathbf{k}}^\dagger &= \sum_j \sum_n \int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) c_{j,n}^\dagger \\
&= \sum_j \sum_n \int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \sum_m \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) c_{j,n}^\dagger \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{nm} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \delta_{nm} \delta_{ij} c_{j,n}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{i,n}^\dagger \\
\Longleftrightarrow c_{i,\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{i,n}
\end{aligned} \tag{86}$$

于是哈密顿量可写为

$$\begin{aligned}
H &= \sum_i \sum_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) c_{i,\mathbf{k}}^\dagger c_{i,\mathbf{k}} = \sum_i \sum_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) \frac{1}{N} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} c_{i,m}^\dagger \sum_n e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{i,n} \\
&= \sum_i \sum_{mn} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} c_{i,m}^\dagger c_{i,n} \equiv \sum_i \sum_{mn} t_{i,mn} c_{i,m}^\dagger c_{i,n}
\end{aligned} \tag{87}$$

其中

$$t_{i,mn} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \tag{88}$$

将 (74) 式代入上式得

$$\begin{aligned}
t_{i,mn} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(\epsilon_i - \sum_s e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} J^{(i)}(\mathbf{R}_s) \right) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \\
&= \frac{1}{N} \epsilon_i \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} - \frac{1}{N} \sum_s \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_s)} J^{(i)}(\mathbf{R}_s) \\
&= \frac{1}{N} \epsilon_i N \delta_{mn} - \frac{1}{N} \sum_s N \delta_{n-m,s} J^{(i)}(\mathbf{R}_s) = \epsilon_i \delta_{mn} - J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m})
\end{aligned} \tag{89}$$

将上式代入 (87) 式得

$$\begin{aligned}
H &= \sum_i \sum_{mn} \left(\epsilon_i \delta_{mn} - J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m}) \right) c_{i,m}^\dagger c_{i,n} \\
&= \sum_i \sum_n \epsilon_i c_{i,n}^\dagger c_{i,n} - \sum_i \sum_{mn} J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m}) c_{i,m}^\dagger c_{i,n}
\end{aligned} \tag{90}$$

取与 (79) 式相同的近似, 即忽略 \mathbf{R}_{n-m} 非 $\mathbf{0}$ 或 $\mathbf{0}$ 的最近邻格点外的 $J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m})$, 于是上式进一步简化为

$$H = \sum_i \sum_n (\epsilon_i - J_0^{(i)}) c_{i,n}^\dagger c_{i,n} - \sum_i \sum_{\langle mn \rangle} J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m}) c_{i,m}^\dagger c_{i,n} \tag{91}$$

在零温且电子数给定时, 电子仅占据费米面以下的能级, 上式第一项为常数, 常忽略不写, 此时哈密顿

量写为

$$H = - \sum_i \sum_{\langle mn \rangle} J^{(i)}(\mathbf{R}_{n-m}) c_{i,m}^\dagger c_{i,n} \quad (92)$$

若电子仅占据第一条能带上的能级，则哈密顿量进一步简化为

$$H = - \sum_{\langle mn \rangle} J^{(1)}(\mathbf{R}_{n-m}) c_{1,m}^\dagger c_{1,n} \quad (93)$$

在 $\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n$ 为最近邻格点时， \mathbf{R}_{n-m} 实际上为晶格基矢或负的晶格基矢。当各方向晶格基矢被 $J^{(1)}$ 映射到的值相同时，若记 $t = J^{(1)}(\mathbf{R}_{n-m})/2$ ，上式写为

$$H = -t \sum_{\langle mn \rangle} (c_m^\dagger c_n + c_n^\dagger c_m) \quad (94)$$

其中已将表示第一条能带的下标 1 省略，将求和项拆成两个的目的大概是使 m, n 看起来更对称，在我看来这完全没必要。再考虑到电子自旋的两种不同极化态，但不考虑自旋翻转，

$$H = -t \sum_{\langle mn \rangle} \sum_{a=\pm} (c_{ma}^\dagger c_{na} + c_{na}^\dagger c_{ma}) \quad (95)$$

这便是很多地方直接给出的二次量子化形式的紧束缚模型，但如前所述，这其实是在零温、电子数给定、只有第一条能带有电子填充、各方向晶格基矢对应的 $J^{(1)}$ 相同、不考虑自旋翻转这些条件下才有的结果。

将 (95) 式的哈密顿量变换回动量空间，将得到比 (80) 式更简单的形式。记指向最近邻格点的晶格矢量为 $\mathbf{R}_\delta \in \{\mathbf{R}_{\delta_1}, \dots, \mathbf{R}_{\delta_q}\}$ ， q 为配位数，则 (95) 式的哈密顿量可改写为

$$H = -t \sum_n \sum_\delta \sum_{a=\pm} (c_{na}^\dagger c_{(n+\delta)a} + c_{(n+\delta)a}^\dagger c_{na}) \quad (96)$$

将 (83)-(86) 式中 \mathbf{k} 与 n 的身份对调可得

$$c_{i,n}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{i,\mathbf{k}}^\dagger, \quad c_{i,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{i,\mathbf{k}} \quad (97)$$

考虑 $i = 1$ 的情形并略去下标 1，考虑 $a = \pm$ ，有

$$c_{na}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{\mathbf{k}a}^\dagger, \quad c_{na} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{\mathbf{k}a} \quad (98)$$

代入 (96) 式得

$$\begin{aligned}
H &= -t \sum_n \sum_{a=\pm} \sum_{\delta} \frac{1}{N} \left(\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{\mathbf{k}a}^\dagger \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{n+\delta}} c_{\mathbf{k}'a} + \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n+\delta}} c_{\mathbf{k}a}^\dagger \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} c_{\mathbf{k}'a} \right) \\
&= -t \sum_{a=\pm} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\delta} \left(\sum_n e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_\delta} c_{\mathbf{k}a} c_{\mathbf{k}'a} + \sum_n e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta} c_{\mathbf{k}a}^\dagger c_{\mathbf{k}'a} \right) \\
&= -t \sum_{a=\pm} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\delta} \left(N \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_\delta} c_{\mathbf{k}a}^\dagger c_{\mathbf{k}'a} + N \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta} c_{\mathbf{k}a} c_{\mathbf{k}'a} \right) \\
&= -t \sum_{a=\pm} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta}) c_{\mathbf{k}a}^\dagger c_{\mathbf{k}a} = -2t \sum_{a=\pm} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta) c_{\mathbf{k}a}^\dagger c_{\mathbf{k}a}
\end{aligned} \tag{99}$$

此式是实对称系数最近邻跃迁项在动量表象下的形式， $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta)$ 是它的能谱，当 $\mathbf{k} = 0$ 时，该项有最小能量 $-2t$ 。

3、Wannier 函数

对任意一条给定能带（不一定要是紧束缚模型的）上的一组 Bloch 波函数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ，定义 Wannier 函数

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{100}$$

其中 \mathbf{R} 是任意晶格矢量， $\sum_{\mathbf{k}}$ 取遍 Brillouin 区。对紧束缚模型，Wannier 函数就是单原子束缚态轨道波函数。由不同波矢的 Bloch 函数的正交归一性

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tag{101}$$

可得 Wannier 函数的正交归一性

$$\begin{aligned}
\int \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}'} \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}')} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}
\end{aligned} \tag{102}$$

正交归一关系的形式暗示 Wannier 函数对应的态是局域在原胞 \mathbf{R} 附近的态。由于 Wannier 函数满足

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') \tag{103}$$

其取值只依赖于 $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ ，故 Wannier 函数也常记为

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) := \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \tag{104}$$

4、紧束缚近似的复式晶格推广与内部自由度

对 Bloch 波函数，在 (60)(61) 中， i 是能级指标，现将其含义推广至原胞内电子束缚态的任意好量子数指标（例如能级、sublattice 指标、自旋磁量子数、轨道角动量（磁）量子数等），同时，由于 sublattice

指标与空间位置有关, 将 \mathbf{R}_n 替换为 $\mathbf{R}_{n,i}$, 重复简单晶格情形的推导, 可得与 (75) 形式上完全相同的结, 即

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{m,i}} \varphi_{\mathbf{R}_{m,i}}(\mathbf{r}) \quad (105)$$

其中

$$\varphi_{\mathbf{R}_{m,i}}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{m,i}) \quad (106)$$

是 sublattice $\mathbf{R}_{m,i} \equiv \mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_i$ 上的束缚态。在复式晶格中, 通常有相互耦合的束缚态轨道 $\varphi_{\mathbf{R}_{m,i}}$, 它们的布洛赫和 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}$ 也相互耦合, 并非能量本征态。此时为求出能级, 需在相互耦合的 $\psi_{\mathbf{k}}^{(i)}$ 张成的子空间中重新选择基底, 对 H 做对角化。为使符号 ψ 仍表示能量本征态, 现改记 φ_i 的布洛赫和为

$$\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) \equiv \sum_m \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{m,i}} \varphi_{\mathbf{R}_{m,i}}(\mathbf{r}) \quad (107)$$

能量本征态为耦合布洛赫和 $\{\chi_{\mathbf{k}}^{(i)} | i \text{ 相互耦合} \}$ 的线性组合

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i C_i^{n\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (108)$$

其中 n 用于标记耦合子空间 $\text{span}\{\chi_{\mathbf{k}}^{(i)} | i \text{ 相互耦合} \}$ 中的能级。不同 \mathbf{k} 的态之间是无耦合的, 耦合子空间通常仅由不同 i 的布洛赫和 $\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}$ 张成, 这种情况下哈密顿量可写成

$$H = \sum_{\mathbf{k}} H^{\mathbf{k}} \quad (109)$$

记波函数 $\cdot(\mathbf{r})$ 对应的态为 $|\cdot\rangle$ 。在 $|\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle$ 基底下, H 的表示矩阵分量为

$$\begin{aligned} H_{ij}^{\mathbf{k}} &:= \langle \chi_{\mathbf{k}}^{(i)} | H | \chi_{\mathbf{k}}^{(j)} \rangle = \langle \chi_{\mathbf{k}}^{(i)} | H^{\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{k}}^{(j)} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{n,j} - \mathbf{R}_{m,i})} \langle \varphi_{\mathbf{R}_{m,i}} | H | \varphi_{\mathbf{R}_{n,j}} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_j - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\tau}_i)} H_{ij}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m), \quad \text{其中 } H_{ij}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \equiv \langle \varphi_{\mathbf{R}_{m,i}} | H | \varphi_{\mathbf{R}_{n,j}} \rangle \end{aligned} \quad (110)$$

注意到上式求和号中的项只与 $\mathbf{R}_{n-m} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 有关, 且 m, n 的求和取值范围为 $(-\infty^3, \infty^3)$, 上式可改写为

$$H_{ij}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{ns} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_s + \boldsymbol{\tau}_j - \boldsymbol{\tau}_i)} H_{ij}(\mathbf{R}_s) = \sum_s e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_s + \boldsymbol{\tau}_j - \boldsymbol{\tau}_i)} H_{ij}(\mathbf{R}_s) \quad (111)$$

下面考虑 H 的本征值问题, 设 $H|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$, 考虑到 $H^{\mathbf{k}'}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = 0$, 当 $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$, 本征方程等价于

$$H^{\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (112)$$

将 (108) 式代入上式, 得

$$H^{\mathbf{k}} \sum_j C_j^{n\mathbf{k}} |\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle = E_{n\mathbf{k}} \sum_j C_j^{n\mathbf{k}} |\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle \quad (113)$$

在 $\{\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}|i\}$ 表象下, 上式的矩阵形式为

$$\sum_j H_{ij}^{\mathbf{k}} C_j^{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} C_i^{n\mathbf{k}} \iff H^{\mathbf{k}} C^{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} C^{n\mathbf{k}} \quad (114)$$

求矩阵 $H_{ij}^{\mathbf{k}}$ 的本征值即可求得能级 $E_{n\mathbf{k}}$ 。

在计算能谱 $E_{n\mathbf{k}}$ 时, 可以使用一组更易于计算的布洛赫和

$$|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\varphi_{\mathbf{R}_{m,j}}\rangle \quad (115)$$

来代替 $|\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle$ 作为基底。以这组布洛赫和为基底时, 哈密顿量表示矩阵的能谱不变, 本征态的展开系数差一个相位 (但这并不影响求得的本征态, 只不过是换了一组基而已), 下面证明这一点:

设耦合子空间内的能量本征态

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_j \tilde{C}_j^{n\mathbf{k}} |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle = \sum_j C_j^{n\mathbf{k}} |\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle \quad (116)$$

由 (107)(115) 式知

$$|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_j} |\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle \quad (117)$$

$\{|\chi_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle\} \mapsto \{|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}\rangle\}$ 是么正基底变换, 仅此而已。上式代入 (116) 式得

$$\tilde{C}_j^{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_j} C_j^{n\mathbf{k}} \quad (118)$$

本征态的展开系数差了一个相位。 H 的表示矩阵元

$$\tilde{H}_{ij}^{\mathbf{k}} = \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(i)} | H | \tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_i - \boldsymbol{\tau}_j)} H_{ij}^{\mathbf{k}} = \sum_s e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} H_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_s) \quad (119)$$

(此式是最方便计算的) 其中最后一个等号用了 (111) 式。上述矩阵的本征方程为

$$\sum_j \tilde{H}_{ij}^{\mathbf{k}} \tilde{C}_j^{n\mathbf{k}} = \tilde{E}_{n\mathbf{k}} \tilde{C}_i^{n\mathbf{k}} \quad (120)$$

直接计算可得上式等价于

$$\sum_j H_{ij}^{\mathbf{k}} C_j^{n\mathbf{k}} = \tilde{E}_{n\mathbf{k}} C_i^{n\mathbf{k}} \quad (121)$$

这说明 $\tilde{E}_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}$ 。证毕。

基底变换 (117) 式是么正变换, 故是可逆变换。一般地, 矩阵在可逆变换下本征谱不变:

$$\det(VAV^{-1} - \lambda I) = 0 \iff \det(V(A - \lambda I)V^{-1}) = 0 \iff \det(V)\det(A - \lambda I)\det(V^{-1}) = 0 \iff \det(A - \lambda I) = 0 \quad (122)$$

需要注意的是，从始至终只有一个哈密顿量，只是有两种矩阵表示，

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} |\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle H_{ij}^{\mathbf{k}} \langle \chi_{\mathbf{k}}^{(j)}| = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_i} |\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_j)} H_{ij}^{\mathbf{k}} \langle \chi_{\mathbf{k}}^{(j)}| e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_j} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle \tilde{H}_{ij}^{\mathbf{k}} \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}| \quad (123)$$

5、二次量子化一般理论

2.5.1 引言

二次量子化只是表象变换，无它。历史上将波函数当作场做第二次量子化的理解是错误的，波函数不是湮灭算符，它们只有恰好在独立粒子体系中具有相同的含时演化规则。从单粒子波函数到多粒子波函数的推广是自然的，并不需要二次量子化来做到。产生湮灭算符的诞生是最为关键的一环，在有了产生湮灭算符后，所谓的二次量子化形式就可以自然地推出了。

2.5.2 （反）对称化希尔伯特空间，Fock 空间与产生湮灭算符

见我的笔记《全同粒子与二次量子化》。

2.5.3 多体算符

设多体算符

$$G = g^{(1)} + g^{(2)} + g^{(3)} + \cdots = \sum_i g_i^{(1)} + \sum_{ij} g_{ij}^{(2)} + \sum_{ijk} g_{ijk}^{(3)} + \cdots \quad (124)$$

其中 i, j, \cdots 是粒子指标， $g^{(\alpha)}$ 是 α 体项。事实上，这一形式假定了粒子数不同的态之间无耦合，并不是所有算符都有这种性质，例如，BCS 理论中的超导能隙项¹

$$-\Delta \sum_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \right) \quad (125)$$

就将粒子数相差 2 的态耦合起来（这是由仅有相同粒子的态耦合的哈密顿量做近似后得到的结果）。

例 1: n 体哈密顿量

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + H^{(3)} = \sum_{i=1}^n H_i^{(1)} + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n H_{ij}^{(2)} + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n H_{ijk}^{(3)} + \cdots \quad (126)$$

例 2: n 粒子总角动量二阶卡西米尔算符 L^2

$$L^2 = \sum_{n=1}^n \left(L_{ix} \mathbf{e}_x + L_{iy} \mathbf{e}_y + L_{iz} \mathbf{e}_z \right) \cdot \sum_{j=1}^n \left(L_{jx} \mathbf{e}_x + L_{jy} \mathbf{e}_y + L_{jz} \mathbf{e}_z \right) \quad (127)$$

¹详见《固体理论》李正中 (6.4.6) 式。

将 $\sum_{j=1}^n = \sum_{j=i} + \sum_{j \neq i}$ 代入上式得

$$\begin{aligned}
 L^2 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=i} \left(L_{ix} L_{jx} + L_{iy} L_{jy} + L_{iz} L_{jz} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \left(L_{ix} L_{jx} + L_{iy} L_{jy} + L_{iz} L_{jz} \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \left(L_{ix}^2 + L_{iy}^2 + L_{iz}^2 \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \left(L_{ix} L_{jx} + L_{iy} L_{jy} + L_{iz} L_{jz} \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n g_i^{(1)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n g_{ij}^{(2)} = g^{(1)} + g^{(2)}
 \end{aligned} \tag{128}$$

一般地¹，记 $\{|\alpha\rangle\}$ 为一组正交归一单粒子态， $\int d\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = I_1$ 为单粒子 Hilbert 空间 \mathcal{H}_1 中的单位算符，同时也是 Fock 空间到 \mathcal{H}_1 的投影算符； $\{|\alpha\beta\rangle\}$ 为一组正交归一双粒子态， $\iint d\alpha d\beta |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\beta| = I_2$ 为双粒子（反）对称 Hilbert 空间 \mathcal{H}_2 中的单位算符，同时也是 Fock 空间到 \mathcal{H}_2 的投影算符；依此类推，则 G 的二次量子化形式为

$$\begin{aligned}
 G &= g^{(1)} + g^{(2)} + g^{(3)} + \dots \\
 &= \iint d\alpha' d\alpha a_{\alpha'}^\dagger \langle\alpha'|g^{(1)}|\alpha\rangle a_\alpha + \iint d\alpha' d\alpha \iint d\beta' d\beta a_{\alpha'}^\dagger a_{\beta'}^\dagger \langle\alpha'\beta'|g^{(2)}|\alpha\beta\rangle a_\beta a_\alpha \\
 &\quad + \iint d\alpha' d\alpha \iint d\beta' d\beta \iint d\gamma' d\gamma a_{\alpha'}^\dagger a_{\beta'}^\dagger a_{\gamma'}^\dagger \langle\alpha'\beta'\gamma'|g^{(3)}|\alpha\beta\gamma\rangle a_\gamma a_\beta a_\alpha
 \end{aligned} \tag{129}$$

在离散情形，积分换求和即可。

一般形式 G 的二次量子化形式为

$$G = \int \dots \int d\alpha^{(1)} \dots d\alpha^{(m)} \int \dots \int d\beta^{(1)} \dots d\beta^{(n)} a_{\alpha^{(1)}}^\dagger \dots a_{\alpha^{(m)}}^\dagger \langle\alpha^{(1)} \dots \alpha^{(m)}|G|\beta^{(1)} \dots \beta^{(n)}\rangle a_{\beta^{(n)}} \dots a_{\beta^{(1)}} \tag{130}$$

粒子数不同的态之间可以有耦合。

例 1 续：考虑非相对论情形，哈密顿量的单体部分 $H_i^{(1)}$ 描述单粒子态的运动，就是 Schrödinger 方程中的哈密顿量，

$$\langle\mathbf{r}|H_i^{(1)}|\psi\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \langle\mathbf{r}|\psi\rangle \tag{131}$$

于是，

$$\langle\mathbf{r}'|H_i^{(1)}|\mathbf{r}\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{132}$$

代入 (129) 式，得

$$\begin{aligned}
 H^{(1)} &= \sum_{i=1}^n H_i^{(1)} = \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{(1)}(\mathbf{r}) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \\
 &= n \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{(1)}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{133}$$

¹ 见《高等量子力学》喀兴林 (31.35) 式

其中 $\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r})$ 是位置本征态 $|\mathbf{r}\rangle$ 的产生湮灭算符。类似地, $H^{(2)}$ 写为

$$H^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n H_{ij}^{(2)} = \frac{1}{2!} \iiint \iiint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} d\mathbf{s}' d\mathbf{s} \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \Psi^\dagger(\mathbf{s}') \langle \mathbf{r}' \mathbf{s}' | H_{ij}^{(2)} | \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle \Psi(\mathbf{s}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (134)$$

当 $H_{ij}^{(2)}$ 中只有与位置相关的势能项时, 即两粒子位置本征态 $|\mathbf{r} \mathbf{s}\rangle$ 是 $H_{ij}^{(2)}$ 的本征态, $\forall i, j$, 则

$$H^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \iiint \iiint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} d\mathbf{s}' d\mathbf{s} \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \Psi^\dagger(\mathbf{s}') H_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \frac{1}{2!} \left(\epsilon^0 \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{s}) + \epsilon^1 \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{s}) \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{s}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (135)$$

其中

$$\epsilon \equiv \begin{cases} 1, & \text{玻色子情形} \\ -1, & \text{费米子情形} \end{cases}, \quad H_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \langle \mathbf{r} \mathbf{s} | H_{ij}^{(2)} | \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle \quad (136)$$

(135) 式的计算使用了 (反) 对称化多粒子位置本征态的正交归一关系, 一般地,

$$\langle n; x^{\alpha'} x^{\beta'} \cdots x^{\nu'} | n; x^\alpha x^\beta \cdots x^\nu \rangle = \frac{1}{n!} \sum_{P \in S_n} \epsilon^{a(P)} \delta^{(n)} \left((x^{\alpha'}, x^{\beta'}, \cdots, x^{\nu'}) - P(x^\alpha, x^\beta, \cdots, x^\nu) \right) \quad (137)$$

其中 S_n 是 n 体置换群, 当 P 为偶置换时, $a(P) = 1$, 当 P 为奇置换时, $a(P) = -1$ 。对 (135) 式: 在玻色子情形, 两项正负号相同, $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ 和 $\Psi^\dagger(\mathbf{s})$ 顺序相反, $[\Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{s})] = 0$, 综合考虑后两项相同; 在费米子情形, 两项正负号相反, $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ 和 $\Psi^\dagger(\mathbf{s})$ 顺序相反, $\{\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{s})\} = 0$, 综合考虑后两项相同。实际上, (137) 给出的正交归一关系中, 只要 $\{x^{\alpha'}, x^{\beta'}, \cdots, x^{\nu'}\}$ 和 $\{x^\alpha, x^\beta, \cdots, x^\nu\}$ 相同, 则它们的内积为 ± 1 ; 当且仅当费米子情形下, $(x^{\alpha'}, x^{\beta'}, \cdots, x^{\nu'}) = P(x^\alpha, x^\beta, \cdots, x^\nu)$, $a(P) = -1$ 时取 -1 , 其余时候均为 1 。

综合上述考虑后得

$$H^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \iint d\mathbf{r} d\mathbf{s} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{s}) H_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \Psi(\mathbf{s}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (138)$$

对 $H^{(3)}$ 的讨论类似。

从 (123) 式的形式中可以看出它是单体哈密顿量。在 n 电子系统中, (123) 式实际上是 $H_i^{(1)}$, $i = 1, \cdots, n$ 中的任一个, 与前面的认知一致。利用 (129) 式将 (123) 式写成二次量子化形式

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} |\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle H_{ij}^{\mathbf{k}} \langle \chi_{\mathbf{k}}^{(j)}| = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} c_{\mathbf{k},i}^\dagger H_{ij}^{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},j} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle \tilde{H}_{ij}^{\mathbf{k}} \langle \tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(j)}| = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \tilde{H}_{ij}^{\mathbf{k}} \tilde{c}_{\mathbf{k},j} \quad (139)$$

其中 $c_{\mathbf{k},i}^\dagger, c_{\mathbf{k},i}$ 是 $|\chi_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle$ 的产生湮灭算符, $\tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger, \tilde{c}_{\mathbf{k},i}$ 是 $|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{(i)}\rangle$ 的产生湮灭算符。

可以看到, 对用 Dirac 括号的外积和形式的单体哈密顿量, 将外积的右矢和左矢分别改为对应的产生和湮灭算符就可得到二次量子化形式的哈密顿量。

类似地，选用位置本征态作为基底，

$$H = \sum_{mn} \sum_{ij} |m, i\rangle \langle m, i| H |n, j\rangle \langle n, j| = \sum_{mn} \sum_{ij} c_{m,i}^\dagger \langle m, i| H |n, j\rangle c_{n,j} = \sum_{mn} \sum_{ij} c_{m,i}^\dagger H_{ij}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) c_{n,j} \quad (140)$$

上式第二式是在 H 左右两边分别插入单粒子希尔伯特空间的单位算符，第三式使用了离散版的 (129) 式。

事实上，

$$\begin{aligned} c_i^\dagger &= |i\rangle \langle 0| + \sum_j \sqrt{1 + \delta_{ij}} |ij\rangle \langle j| + \sum_{jl} \sqrt{1 + \delta_{ij} + \delta_{il}} |ijl\rangle \langle jl| + \cdots \\ c_i &= |0\rangle \langle i| + \sum_j \sqrt{1 + \delta_{ij}} |j\rangle \langle ij| + \sum_{jl} \sqrt{1 + \delta_{ij} + \delta_{il}} |jl\rangle \langle ijl| + \cdots \end{aligned} \quad (141)$$

由此可写

$$c_{i+1}^\dagger c_i = |i+1\rangle \langle i| + \sum_j \sqrt{(1 + \delta_{i+1,j}) \cdot (1 + \delta_{ij})} |i+1, j\rangle \langle ij| + \sum_{jl} \sqrt{(1 + \delta_{i+1,j} + \delta_{i+1,l}) \cdot (1 + \delta_{ij} + \delta_{il})} |i+1, jl\rangle \langle ijl| + \cdots \quad (142)$$

当考虑单体系统时，两粒子及以上的态均为 0，自然有

$$c_{i+1}^\dagger c_i = |i+1\rangle \langle i| \quad (143)$$

将 $i, i+1$ 换成其它单体厄米算符的本征值指标时，上面的讨论形式不变。

在理论研究中，模型的起点常常是位置表象下的哈密顿量¹。

若所计算的系统是热力学极限下的晶体，则在写模型时通常将 m, n 看成不对等的指标，将 H 写成

$$H = \sum_m \sum_{ij} c_{m,i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) \right) c_{j,n} \quad (144)$$

的形式，其中已将 $\sum_{n=-\infty}^{+\infty}$ 替换成 $\sum_{n-m=-\infty}^{+\infty}$ ，这在热力学极限下是合理的，因为平移有限值 m 对无穷求和无影响。 \sum_m 是对原胞的求和，故只要写出每个原胞的 hopping term，即 $\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m})$, $\forall i, j$,

¹有些文章、书会不区分哈密顿量的表示矩阵和哈密顿量，直接以位置表象下哈密顿量的表示矩阵作为起点，这糟糕透了。

即可由 (144) 式写出 H 。我们对 H 进行变形,

$$\begin{aligned}
H &= \sum_m \sum_{ij} c_{m,i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) \right) c_{n,j} \\
&= \sum_m \sum_{ij} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) \right) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} \tilde{c}_{\mathbf{k}',j} \\
&= \sum_m \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{N} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) \right) e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_m} \tilde{c}_{\mathbf{k}',j} \\
&= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{ij} \frac{1}{N} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{n-m}} \right) N \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \tilde{c}_{\mathbf{k}',j} \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \left(\sum_{n-m} H_{ij}(\mathbf{R}_{n-m}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n-m}} \right) \tilde{c}_{\mathbf{k},j} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} \tilde{c}_{\mathbf{k},i}^\dagger \tilde{H}_{ij}(\mathbf{k}) \tilde{c}_{\mathbf{k},j}
\end{aligned} \tag{145}$$

其中最后一个等号用了 (119) 式。这就是二次量子化形式下 $[\tilde{H}(\mathbf{k})]$ 的含义: $\tilde{c}_{\mathbf{k},j}$ 为基底时, H 的表示矩阵。

下面给一个例子: SSH model (又称 Rice-Mele model): 如图 1 所示一维链,

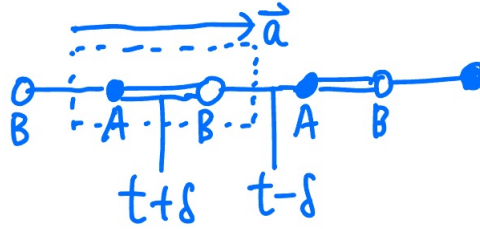


Figure 1

A 点在位势 $E_p + \Delta$, B 点在位势 $E_p - \Delta$, 忆及 $\langle \varphi_{\mathbf{R}_{m,i}} | H | \varphi_{\mathbf{R}_{n,j}} \rangle$, 有

$$\begin{aligned}
[H_{ij}(\mathbf{0} - \mathbf{0})] &= \begin{pmatrix} E_p + \Delta & t + \delta \\ t + \delta & E_p - \Delta \end{pmatrix}, \quad [H_{ij}(\mathbf{a} - \mathbf{0})] = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t - \delta & 0 \end{pmatrix} \\
[H_{ij}(-\mathbf{a} - \mathbf{0})] &= \begin{pmatrix} 0 & t - \delta \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad [H_{ij}(\mathbf{R} | |\mathbf{R}| > |\mathbf{a}|)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{146}$$

其中 $[H(\mathbf{R})]$ 指矩阵元 $H_{ij}(\mathbf{R})$ 构成的矩阵。使用 (119) 式, 得

$$[\tilde{H}_{ij}(\mathbf{k})] = \sum_s e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} [H_{ij}(\mathbf{R}_s)] = \begin{pmatrix} E_p + \Delta & t + \delta + (t - \delta)e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \\ t + \delta + (t - \delta)e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} & E_p - \Delta \end{pmatrix} \tag{147}$$

能量本征值为

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_p \pm \sqrt{(t + \delta)^2 + (t - \delta)^2 + 2(t^2 - \delta^2)\cos ka + \Delta^2} \tag{148}$$

$\{E_+(\mathbf{k}) | \mathbf{k} \in \text{BZ}\}$ 和 $\{E_-(\mathbf{k}) | \mathbf{k} \in \text{BZ}\}$ 分别组成两条能带, BZ 是 Brillouin Zone 的缩写。

$$E_+ - E_- \geq 2|\Delta|,$$

若 $|\Delta| > 0$, 对所有 k , 两条能带不相交, 我们称这能谱是有能隙的;

若 $|\Delta| = 0, \delta \neq 0$, 仍是有能隙的;

若 $|\Delta| = 0, \delta = 0$, 则在 $k = \frac{\pi}{a}$ 处, 两能带相交, 我们称此时能隙关闭。

6、实对称系数最近邻 hopping term 是动能项

将薛定谔方程中的动能项 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 离散化, 微分变差分后, 将得到交叠积分为 $t = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ 的对称最近邻 hopping term。

↓

ing Energy

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(r) = E\psi(r)$$

$\nabla \mapsto \nabla_a$ 离散化变中心差分

$$\begin{aligned} H\psi(r) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi'(r+\frac{a}{2}) - \psi'(r-\frac{a}{2})}{a} + V(r)\psi(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi(r+a) - 2\psi(r) + \psi(r-a)}{a^2} + V(r)\psi(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi(r-a) + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V(r)\right)\psi(r) - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi(r+a) \end{aligned}$$

$\Leftrightarrow \langle r|H|\psi\rangle = \langle r-a|-\frac{\hbar^2}{2ma^2}|\psi\rangle + \langle r|\frac{\hbar^2}{ma^2} + V(r)|\psi\rangle + \langle r+a|-\frac{\hbar^2}{2ma^2}|\psi\rangle, \forall |\psi\rangle, \forall r$

$\Leftrightarrow H|r\rangle = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}|r-a\rangle + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V(r)\right)|r\rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2}|r+a\rangle, \forall r$

更标准记法: $H|i\rangle = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}|i-1\rangle + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i\right)|i\rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2}|i+1\rangle, \forall i$

$$\Leftrightarrow H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2}|i-1\rangle + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i\right)|i\rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2}|i+1\rangle \right) \langle i|$$

这是个单体哈密顿量, 其二次量子化表达式为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{ijk} \psi_j^\dagger \langle \psi_j | H | \psi_k \rangle \psi_k \\ &= \sum_{ijk} \psi_j^\dagger \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i-1} + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i\right) \delta_{ji} - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i+1} \right) \delta_{ik} \psi_k \\ &= \sum_{ij} \psi_j^\dagger \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i-1} + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i\right) \delta_{ji} - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i+1} \right) \psi_i \\ &\Rightarrow \frac{\hbar^2}{2ma^2} (\psi_i^\dagger \psi_{i-1} + \psi_{i+1}^\dagger \psi_i) + \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i\right) \psi_i^\dagger \psi_i - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi_i^\dagger \psi_i \end{aligned}$$

$\Leftrightarrow \langle r | H | \psi \rangle = \langle r | -\frac{\hbar^2}{2ma^2} | \psi \rangle + \langle r | \frac{\hbar^2}{ma^2} + V(r) | \psi \rangle + \langle r | a | -\frac{\hbar^2}{2ma^2} | \psi \rangle, \forall i$
 $\Leftrightarrow H | r \rangle = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} | r \rangle + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) | r \rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2} | r+1 \rangle, \forall i$
 更标准记: $H | i \rangle = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} | i-1 \rangle + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) | i \rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2} | i+1 \rangle$

$\Leftrightarrow H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} | i-1 \rangle + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) | i \rangle - \frac{\hbar^2}{2ma^2} | i+1 \rangle \right) \langle i |$
 这是个单体哈密顿量, 其二次量子化形式为

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{j,k} \psi_j^\dagger \langle \psi_j | H | \psi_k \rangle \psi_k \\
 &= \sum_{i,j,k} \psi_j^\dagger \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i-1} + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) \delta_{ji} - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i+1} \right) \delta_{ik} \psi_k \\
 &= \sum_{i,j} \psi_j^\dagger \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i-1} + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) \delta_{ji} - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \delta_{j,i+1} \right) \psi_i \\
 &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi_{i-1}^\dagger \psi_i + (\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i) \psi_i^\dagger \psi_i - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi_{i+1}^\dagger \psi_i \right) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \sum_i \left(\psi_i^\dagger \psi_{i+1} + \psi_{i+1}^\dagger \psi_i \right) + \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} + V_i \right) \psi_i^\dagger \psi_i
 \end{aligned}$$

TB model: \Uparrow

$$H = -t \sum_i (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1}) + \sum_i c_i^\dagger c_i \mu_i$$

三、对称性

1、对称性与对称变换

系统的对称性一般由群来描述, 群通过群表示作用在系统的希尔伯特空间 \mathcal{H} 上, \mathcal{H} 是群表示的表示空间, 每个群元对应一个表示矩阵。对群 G 和其以 \mathcal{H} 为表示空间的忠实表示 φ ,

- (1) 若 $\forall g \in G, [H, \varphi(g)] = 0$, 则称系统的哈密顿量具有 G -对称性;
- (2) 若纯态 $|\phi\rangle$ 满足 $\forall g \in G, \varphi(g)|\psi\rangle = |\psi\rangle$, 则称态 $|\psi\rangle$ 具有 G -对称性;
- (3) 若混态 ρ 满足 $\forall g \in G, [\rho, \varphi(g)] = 0$, 则称态 ρ 具有 G -对称性。

其中 $[O, \varphi(g)] = 0$ 也可写为 $Ad(\varphi(g))O \equiv \varphi(g)O\varphi(g^{-1}) = 0$ 。对不同的语境, $\varphi(g)$ 或 $Ad(\varphi(g))$ 即称为对称变换。

2、常见分类

- (1) 空间-非空间对称性
- (2) 连续-离散对称性
- (3) 么正-反么正对称性。反么正算符只有粒子-空穴互换算符和时间反演算符

3、时间反演对称性 (Time-Reversal Symmetry, TRS)

3.3.1 定义

$T: \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}, t \rightarrow -t$, 从而 $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, $[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i\hbar \rightarrow [\mathbf{r}, -\mathbf{p}] = -i\hbar$, 即 $i \rightarrow -i$

量子力学中的对称变换要么用线性么正算符表示, 要么用反线性反么正算符表示, 其中反线性指

$$TiT^{-1} = -i \quad (149)$$

反么正指¹

$$\langle \Psi_1 | T^{-1} T | \Psi_2 \rangle = \langle T \Psi_1 | T \Psi_2 \rangle^* = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \quad (150)$$

或更直观地

$$T = UK \quad (151)$$

其中 U 是线性么正算符, K 是向右作用的复共轭算符。

3.3.2 复共轭算符 K 的性质

\forall 算符 O , $KO = O^*$ 。由 \forall 算符 O , $KKO = O \Rightarrow KK = I \Rightarrow K = K^{-1}$, K 可逆, 规定 $K^\dagger \equiv K^{-1}$ 。

3.3.3 写法 $T = UK$ 的合法性验证

反线性:

$$UKa(UK)^{-1} = UKak^\dagger U^\dagger = UKaKU^\dagger = Ua^*(U^\dagger)^{**} = Ua^*U^\dagger = a^* \quad (152)$$

反么正²:

$$\langle \Psi_1 | (UK)^{-1} UK | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | KU^\dagger UK | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1^* | \Psi_2^* \rangle^* = \langle K \Psi_1 | K \Psi_2 \rangle^* = \langle UK \Psi_1 | UK \Psi_2 \rangle^* \quad (153)$$

¹注意: 在写法 $\langle T \Psi_1 | T \Psi_2 \rangle$ 中, $\langle T \Psi_1 |$ 中的 T 只作用在 $\langle \Psi_1 |$ 上。

²注意: 在写法 $\langle K \Psi_1 | K \Psi_2 \rangle$ 中, $\langle K \Psi_1 |$ 中的 K 只作用在 $\langle \Psi_1 |$ 上。

3.3.4 物理对 TR 的限制（单粒子情形）

物理上要求 $T^2 = e^{i\phi} I$, 或 $T^2|\psi\rangle = e^{i\phi}|\psi\rangle$, 即做两次时间反演后, 系统最多多出一个整体相位, 这对 T 做出更多限制:

$$e^{i\phi} I = T^2 = UKUK = UU^* = U(U^T)^\dagger = U(U^T)^{-1} \quad (154)$$

$$\Rightarrow U = e^{i\phi} U^T \iff U^T = e^{i\phi} U \iff U = e^{-i\phi} U^T \quad (155)$$

(155) 式第一式和第三式要求

$$e^{i\phi} = e^{-i\phi} \iff \phi = \begin{cases} 0 + 2k\pi \iff T^2 = I \iff U = U^T \\ \pi + 2k\pi \iff T^2 = -I \iff U = -U^T \end{cases} \quad (156)$$

即只有两种情况:

- (1) $\phi = 0$, $T^2 = I$, $U = U^T$, U 为对称矩阵 (例如 σ_x, σ_z)¹
- (2) $\phi = \pi$, $T^2 = -I$, $U = -U^T$, U 为反对称矩阵 (例如 σ_y), 这种 TRS 称为 spinful TRS²。

3.3.5 Spinful TRS 与 Kramers 简并

设 $H|u\rangle = E|u\rangle$, 若系统存在 TRS, $[H, T] = 0$, 则

$$HT|u\rangle = TH|u\rangle = TE|u\rangle = E^*T|u\rangle = ET|u\rangle \quad (157)$$

$T|u\rangle$ 也是 H 的本征态, 有两种情况:

- (1) $T|u\rangle = e^{i\theta}|u\rangle$, TRS 不导致能级简并
- (2) $\langle u|Tu\rangle = 0$, TRS 导致能级简并, 称为 Kramers 简并

下面证明, $T^2 = -I$ 的 TRS 一定导致 Kramers 简并: 由 $U = -U^T$,

$$\langle u|Tu\rangle = \langle u|UK|u\rangle = \sum_{\alpha\beta} u_\alpha^* U_{\alpha\beta} K u_\beta = \sum_{\alpha\beta} u_\alpha^* U_{\alpha\beta} u_\beta^* = \sum_{\alpha\beta} u_\beta^* (-U_{\beta\alpha}) u_\alpha^* = -\langle u|UK|u\rangle \Rightarrow \langle u|Tu\rangle = 0 \quad (158)$$

$|u\rangle$ 与 $|Tu\rangle$ 正交, 又因为 T 可逆, 不可能将非 0 态 $|u\rangle$ 映射至 0, $|Tu\rangle$ 是非 0 态, $|u\rangle$ 和 $|Tu\rangle$ 能量简并。

3.3.6 二次量子化语言下的 TRS

考虑近独立体系, 一般的系统的哈密顿量为

$$H = \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} H_{ij;\alpha\beta} c_{i,\alpha}^\dagger c_{j,\beta} \quad (159)$$

¹注意这里的 Pauli 矩阵并不一定正比于系统中的某个自旋, 也可能描述其他赝自旋自由度

²我没搞清楚这里叫 spinful 的目的是什么。

其中英文字母 i, j 是原胞位置指标, 希腊字母 α, β 是原胞内部自由度指标。记一般的位置在 \mathbf{R}_j 的状态的湮灭算符 $c_{j,\alpha}$ 在 T 作用下的变换为

$$T c_{j,\alpha} T^{-1} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} c_{j,\beta} \quad (160)$$

TR 不改变位置, 但可能改变内部自由度¹, A 是 T 的么正伴随表示矩阵。要求 TR 不改变反正则对易子 $\{c_{i,\alpha}, c_{j,\beta}^\dagger\}$ 可得出 $c_{j,\beta}^\dagger$ 在 TR 下的变换关系:

设 $T c_{j,\beta}^\dagger = \sum_{\sigma} \bar{A}_{\beta\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger$, $\forall i, j, \alpha, \beta$

$$\begin{aligned} T \{c_{i,\alpha}, c_{j,\beta}^\dagger\} T^{-1} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \\ \iff \{T c_{i,\alpha} T^{-1}, T c_{j,\beta}^\dagger T^{-1}\} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \\ \iff \left\{ \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} c_{i,\gamma}, \sum_{\sigma} \bar{A}_{\beta\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger \right\} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \\ \iff \sum_{\gamma\sigma} A_{\alpha\gamma} \bar{A}_{\beta\sigma} \delta_{ij} \delta_{\gamma\sigma} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \\ \iff \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} \bar{A}_{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} &\iff \bar{A}_{\beta\gamma} = (A^\dagger)_{\gamma\beta} \end{aligned} \quad (161)$$

这和令 $T^\dagger \equiv T^{-1}$ 并对 (160) 式取厄米共轭的结果相同:

$$T c_{j,\alpha}^\dagger T^{-1} = \sum_{\beta} c_{j,\beta}^\dagger A_{\beta\alpha}^\dagger \quad (162)$$

故可自洽地令 $T^\dagger \equiv T^{-1}$ 。

至此我们已经写完了 TR 在二次量子化中的形式, 至于系统是否有 TRS 那是哈密顿量的事, 与自由度无关。但需要注意, 且很神奇的是: 与经典物理中不同, **Hilbert** 空间不能唯一地确定 TR 的形式, 即 A 的形式不唯一。

当切换到动量表象时, 我们希望 TR 使动量反号, 这样才自洽。对 $c_{j,\alpha}$ 做 Fourier 变换 (忽略 sublattice 细节版)

$$T c_{j,\alpha} T^{-1} = T \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \right) T^{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} T \tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha} T^{-1} T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} T^{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} (T \tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha} T^{-1}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (163)$$

又

$$T c_{j,\alpha} T^{-1} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} c_{j,\beta} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{c}_{\mathbf{k},\beta} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\beta} \right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{j,\alpha}} \quad (164)$$

其中最后一个等号要求 \mathbf{k} 的取值范围关于原点对称 (在 PBC 下总是可这样选的)。对比 (163)(164) 式得

$$T \tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha} T^{-1} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\beta} \quad (165)$$

¹这里似乎需要假设内部自由度与空间位置无耦合, TR 对内部自由度的影响与空间位置无关。

对上式取厄米共轭得

$$T\tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger T^{-1} = \sum_{\beta} c_{-\mathbf{k},\beta}^\dagger A_{\beta\alpha}^\dagger \quad (166)$$

至此我们写出了 \mathbf{k} 表象下 TR 的形式。下面来看 H 在 TR 下的变换。使用 \mathbf{k} 表象，二次量子化形式，忆及 (145) 式（注意彼处 i, j 是原胞内部自由度指标，这里替换为希腊字母 α, β ），

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} \tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger \tilde{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{c}_{\mathbf{k},\beta} \equiv \sum_{\mathbf{k}} H(\mathbf{k}) \quad (167)$$

H 在 TR 变换后为

$$\begin{aligned} THT^{-1} &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} T\tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger T^{-1} T\tilde{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) T^{-1} T\tilde{c}_{\mathbf{k},\beta} T^{-1} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\gamma}^\dagger A_{\gamma\alpha}^\dagger \tilde{H}_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}) \sum_{\sigma} A_{\beta\sigma} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\gamma}^\dagger \left(A^\dagger [\tilde{H}^*(\mathbf{k})] A \right)_{\gamma\sigma} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\sigma} \end{aligned} \quad (168)$$

其中 $[\tilde{H}^*(\mathbf{k})]$ 是矩阵元为 $\tilde{H}_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k})$ 的方阵。而

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} \tilde{c}_{\mathbf{k},\gamma}^\dagger \tilde{H}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}) \tilde{c}_{\mathbf{k},\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} \tilde{c}_{-\mathbf{k},\gamma} \tilde{H}_{\gamma\sigma}(-\mathbf{k}) \tilde{c}_{-\mathbf{k},\sigma} \quad (169)$$

若系统有 TRS，即

$$THT^{-1} = H \quad (170)$$

则比较 (168)(169) 式得

$$A^\dagger [\tilde{H}^*(\mathbf{k})] A = [\tilde{H}(-\mathbf{k})] \quad (171)$$

利用向右作用的复共轭算符 K ，上式可写成

$$A^\dagger K [\tilde{H}(\mathbf{k})] K A = [\tilde{H}(-\mathbf{k})] \quad (172)$$

即在动量为 \mathbf{k} 的子空间中， $T = UK$ 中 U 的表示矩阵为

$$[U] = A^\dagger \quad (173)$$

上式对 $\forall \mathbf{k}$ 成立。实际上，如前所述，在 Hilbert 空间给定时，TR 就确定了，TR 只与自由度有关，与哈密顿量无关。

为书写简便，从此处开始，若不做特别说明， $[H(\mathbf{k})]$ 或 $[H(\mathbf{R})]$ 表示前面的 $[\tilde{H}(\mathbf{k})]$ 或 $[\tilde{H}(\mathbf{R})]$ ， $c_{\mathbf{R},\alpha}$ 或 $c_{\mathbf{k},\alpha}$ 表示前面的 $\tilde{c}_{\mathbf{R},\alpha}$ 或 $\tilde{c}_{\mathbf{k},\alpha}$ 。

为方便起见，这里重写一遍忽略 \sim 后的 TRS 判别式：

$$A^\dagger K [H(\mathbf{k})] K A = [H(-\mathbf{k})] \quad (174)$$

3.3.7 物理对 TR 的限制（多粒子情形）

(156) 式曾推出单粒子情形有两种可能的 T ，结合 (173) 式知这两种可能分别为

$$\begin{cases} T^2 = 1, & U = U^T & \Longleftrightarrow & A^\dagger = A^* \\ T^2 = -1, & U = -U^T & \Longleftrightarrow & A^\dagger = -A^* \end{cases} \quad (175)$$

现考虑 N 粒子态 $|\Psi\rangle$ （费米子是没有直积态的，但当然可以写成单粒子直积态的叠加，这里需要充分相信量子力学的线性才行），

$$T^2|\Psi\rangle = (\pm 1)^N I|\Psi\rangle \quad (176)$$

即

$$T^2 = (\pm 1)^{\hat{N}}, \quad \text{分别当 } U = \pm U^T \Longleftrightarrow A^\dagger = \pm A^* \text{ 时} \quad (177)$$

也就是说，当且仅当 $U = -U^T$ ，且系统具有奇数个粒子时， $T^2 = -1$ ，其余情况下 $T^2 = +1$ 。

接下来看产生湮灭算符在两次 TR 下的变换：

$$\begin{aligned} T^2 c_{i,\alpha} T^{-2} &= T \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} c_{i,\beta} T^{-1} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^* \sum_{\gamma} A_{\beta\gamma} c_{i,\gamma} = \sum_{\gamma} (A^* A)_{\alpha\gamma} c_{i,\gamma} \\ &= \sum_{\gamma} (\pm A^\dagger A)_{\alpha\gamma} c_{i,\gamma} = \sum_{\gamma} (\pm I)_{\alpha\gamma} c_{i,\gamma} = \pm c_{i,\alpha} \\ T^2 c_{i,\alpha}^\dagger T^{-2} &= T \sum_{\beta} c_{i,\beta}^\dagger (A^\dagger)_{\beta\alpha} T^{-1} = \sum_{\beta} \sum_{\gamma} c_{i,\gamma}^\dagger (A^\dagger)_{\gamma\beta} (A^T)_{\beta\alpha} = \sum_{\gamma} c_{i,\gamma}^\dagger (A^\dagger A^T)_{\gamma\alpha} \\ &= \sum_{\gamma} c_{i,\gamma}^\dagger (\pm A^* A^T)_{\gamma\alpha} = \sum_{\gamma} c_{i,\gamma}^\dagger (\pm I)_{\gamma\alpha} = \pm c_{i,\alpha}^\dagger \end{aligned} \quad (178)$$

对 n 个产生湮灭算符的乘积 O ，

$$T^2 O T^{-2} = (\pm 1)^n O \quad (179)$$

例如：

$$T^2 c_{i,\alpha} c_{j,\beta}^\dagger T^{-2} = T^2 c_{i,\alpha} T^{-2} T^2 c_{j,\beta}^\dagger T^{-2} = (\pm c_{i,\alpha}) (\pm c_{j,\beta}^\dagger) = (\pm)^2 O \quad (180)$$

当多粒子系统的哈密顿量中仅含有偶数个产生湮灭算符的乘积项时，系统的含时演化不改变态的粒子数的奇偶性， T^2 始终不变。

3.3.8 例：SSH model（或 Rice-Mele Model）的 TR 和 TRS

忆及 (147) 式，

$$\begin{aligned} [H(k)] &= E_p \sigma_0 + \begin{pmatrix} \Delta & t + \delta + (t - \delta)e^{-ika} \\ t + \delta + (t - \delta)e^{ika} & -\Delta \end{pmatrix} \\ &= E_p \sigma_0 + \Delta \sigma_z + [t + \delta + (t - \delta)\cos ka] \sigma_x + (t - \delta)\sin ka \sigma_y \end{aligned} \quad (181)$$

原胞内部自由度为 sublattice 指标 A, B (注意区分 sublattice 指标 A 和 T 的伴随表示矩阵 A), TR 不改变 sublattice 指标, 故

$$T c_{j,\alpha} T^{-1} = c_{j,\alpha} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} c_{j,\beta}, \quad \forall \alpha \iff A = \sigma_0 \quad (182)$$

利用 (174) 式判断系统是否具有 TRS: 直接计算可得

$$A^\dagger K [H(\mathbf{k})] K A = [H(-\mathbf{k})] \quad (183)$$

系统具有 TRS。

3.3.9 自旋系统的 TR

自旋系统中的定轴转动变换如下:

$$e^{-i\lambda S_y/\hbar} S_x e^{i\lambda S_y/\hbar} = e^{-i\lambda S_y/\hbar} S_x e^{i\lambda S_y/\hbar} = [S_x, S_y] = -S_z$$

←

Baker-Hausdorff lemma: $Ad(e^{-i\lambda S_y/\hbar})$ 使 S_x, S_z 反号, $Ad(k)$ 使 S_y 反号 $S_y e^{i\lambda S_y/\hbar} = S_y$

$$e^{iG\lambda} A e^{-iG\lambda} = A + i\lambda [G, A] + \frac{(i\lambda)^2}{2!} [G, [G, A]] + \dots$$

高维的谐振子
力学上

$$+ \frac{(i\lambda)^n}{n!} [G, [G, [G, \dots [G, A]]] \dots] + \dots$$

$$e^{iS_z\phi/\hbar} S_x e^{-iS_z\phi/\hbar} = S_x + \frac{i\phi}{\hbar} [S_z, S_x] + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 [S_z, [S_z, S_x]] + \dots$$

$$= S_x + \frac{i\phi}{\hbar} i\hbar S_y + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 [S_z, i\hbar S_y] + \dots$$

$$= S_x - \phi S_y + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 (i\hbar)^2 (-S_x) + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^3 (i\hbar)^2 [S_z, -S_x] + \dots$$

$$= S_x - \phi S_y - \frac{1}{2!} \phi^2 S_x + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^3 (i\hbar)^2 (-i\hbar S_y) + \dots$$

$$= S_x - \phi S_y - \frac{1}{2!} \phi^2 S_x + \frac{1}{3!} \phi^3 S_y + \dots$$

$$= S_x \left(1 - \frac{1}{2!} \phi^2 + \dots\right) - S_y \left(\phi - \frac{1}{3!} \phi^3 + \dots\right)$$

$$= S_x \cos \phi - S_y \sin \phi = S_x \cos(-\phi) + S_y \sin(-\phi)$$

类似地, $e^{-iS_z\phi/\hbar} S_x e^{iS_z\phi/\hbar} = S_x \cos \phi + S_y \sin \phi \dots \textcircled{1}$

若记 $aS_x + bS_y := \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, 则 $\textcircled{1}$ 可写成

$$Ad(e^{-iS_z\phi/\hbar}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} \Rightarrow Ad(e^{-iS_z\phi/\hbar}) = \begin{pmatrix} \cos \phi & ? \\ \sin \phi & ? \end{pmatrix}$$

其中 Ad 是 $SO(2) := \{e^{-iS_z\phi/\hbar} | \phi \in [0, 4\pi)\}$ 的伴随表示

Note: $e^{-iS_z 2\pi/\hbar} = e^{-i\frac{\hbar}{2} G_z \frac{4\pi}{\hbar}} = e^{-i\pi(1-1)} = e^{(-i\pi)1} = (e^{-i\pi} e^{i\pi}) = -I$

$$e^{-iS_z 4\pi/\hbar} = e^{(-2i\pi)2} = \begin{pmatrix} e^{-2i\pi} & \\ & e^{2i\pi} \end{pmatrix} = I$$

正负号, $iS_z\phi/\hbar, -iS_z\phi/\hbar$ 与 Ad 的 $e^{-iS_z\phi/\hbar}$

$$\begin{aligned}
 & e^{-iS_z \phi / \hbar} = e^{-i \frac{2\pi}{2\pi} \phi} = e^{-i \phi} \\
 & \text{再考虑 } e^{iS_z \phi / \hbar} S_y e^{-iS_z \phi / \hbar}, \text{ 补完 } Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar}) \\
 & e^{iS_z \phi / \hbar} S_y e^{-iS_z \phi / \hbar} = S_y + \frac{i\phi}{\hbar} [S_z, S_y] + \dots \\
 & = S_y + \frac{i\phi}{\hbar} (-i\hbar S_x) + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 [S_z, -i\hbar S_x] + \dots \\
 & = S_y + \phi S_x + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2 (-i\hbar)^2 S_y + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^3 [S_z, -i\hbar^2 S_y] + \dots \\
 & = S_y + \phi S_x - \frac{1}{2!} \phi^2 S_y + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^3 \hbar^2 (-i\hbar S_x) + \dots \\
 & = S_y + \phi S_x - \frac{1}{2!} \phi^2 S_y - \frac{1}{3!} \phi^3 S_x + \dots \\
 & = S_y \left(1 - \frac{1}{2!} \phi^2 + \dots\right) + S_x \left(\phi - \frac{1}{3!} \phi^3 + \dots\right) \\
 & = S_y \cos \phi + S_x \sin \phi = S_y \cos(-\phi) - S_x \sin(-\phi) \\
 & \Leftrightarrow e^{-iS_z \phi / \hbar} S_y e^{iS_z \phi / \hbar} = S_y \cos \phi - S_x \sin \phi \\
 & \Rightarrow Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \end{pmatrix} \Rightarrow Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar}) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \\
 & \{Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar}) | \phi \in [0, 2\pi)\} \simeq SO(2) := \{e^{-iS_z \phi / \hbar} | \phi \in [0, 4\pi)\} \quad ②
 \end{aligned}$$

Ad 是 $SO(2)$ 的 2:1 投影表示

② 式表示 $Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar})$ 作用于 $S_x \vec{e}_x + S_y \vec{e}_y$ 上的作用是绕 z 轴逆时针旋转 ϕ 。而 $e^{-iS_z \phi / \hbar} S_z e^{iS_z \phi / \hbar} = S_z$, $Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar})$ 作用于 S_z 上是平凡的, 故对 $\vec{S} = S_x \vec{e}_x + S_y \vec{e}_y + S_z \vec{e}_z$, $Ad(e^{-iS_z \phi / \hbar})$ 的作用是绕 z 轴逆时针旋转 ϕ

由于 z 方向是人为选取的, 可改为任意方向, 故 $Ad(e^{-iS_n \phi / \hbar})$ 作用于 \vec{S} 上的作用是使其绕 \vec{e}_n 方向逆时针旋转 ϕ 。

自旋与角动量是相加量，角动量在 TR 下反号，可合理假设自旋在 TR 下反号。首先考虑 $s = \frac{1}{2}$ 情形。取 S_z 表象，即记 c_{\pm} , s.t.

$$c_+^\dagger|0\rangle = |S_z = +\rangle, \quad c_-^\dagger|0\rangle = |S_z = -\rangle \quad (184)$$

有

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha\beta=\pm} c_\alpha^\dagger (\sigma_x)_{\alpha\beta} c_\beta := \frac{\hbar}{2} \sigma_x \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha\beta=\pm} c_\alpha^\dagger (\sigma_y)_{\alpha\beta} c_\beta := \frac{\hbar}{2} \sigma_y \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha\beta=\pm} c_\alpha^\dagger (\sigma_z)_{\alpha\beta} c_\beta := \frac{\hbar}{2} \sigma_z \end{aligned} \quad (185)$$

并不再区分 S_i 与 S_i 的表示矩阵 $\frac{\hbar}{2}\sigma_i$ 。在 S_z 表象下， S_y 的表示矩阵元纯虚，而 S_x, S_z 的纯实，在 K 作用下结果不过。

若视 $\mathbf{S} = S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z$ 为一三维矢量，则 $e^{-i\phi S_n/\hbar} \mathbf{S} e^{i\phi S_n/\hbar}$ 是使 \mathbf{S} 绕 \mathbf{e}_n 旋转 ϕ 的结果，结合 K 可写

$$\begin{aligned} e^{-i\pi S_y/\hbar} K S_x K e^{i\pi S_y/\hbar} &= e^{-i\pi S_y/\hbar} S_x e^{i\pi S_y/\hbar} = [S_x \text{ 绕 } \mathbf{e}_y \text{ 转 } \pi] = -S_x \\ e^{-i\pi S_y/\hbar} K S_x K e^{i\pi S_y/\hbar} &= e^{-i\pi S_y/\hbar} S_z e^{i\pi S_y/\hbar} = [S_x \text{ 绕 } \mathbf{e}_y \text{ 转 } \pi] = -S_z \\ e^{-i\pi S_y/\hbar} K S_y K e^{i\pi S_y/\hbar} &= e^{-i\pi S_y/\hbar} (-S_y) e^{i\pi S_y/\hbar} = -S_y \end{aligned} \quad (186)$$

在 $e^{-i\pi S_y/\hbar} K$ 的伴随作用下 \mathbf{S} 反号，符合 TR 物理上的要求。使用升级版的欧拉公式

$$e^{i\omega \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}} = \cos \omega \sigma_0 + i \sin \omega \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{n}| = 1 \quad (187)$$

可将 T 进一步化简成

$$T = e^{-i\pi S_y/\hbar} K = e^{-i\frac{\pi}{2} \sigma_y} K = \left(\cos \frac{-\pi}{2} \sigma_0 + i \sin \frac{-\pi}{2} \sigma_y \right) K = -i \sigma_y K \quad (188)$$

注意这仅适用 $s = \frac{1}{2}$ 情形。注意：将 $-\pi$ 替换为 π ， \mathbf{S} 绕 y 轴旋转 $-\pi$ ，也会使 \mathbf{S} 反号，此时 $T = i \sigma_y K$ ，这也是自旋系统的 TR。

是绕子轴旋转

由于子

用于子上的作用是使系统 e_n 不因时间而变 $\neq \phi$

对自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的系统, $[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k$, $[S^2, S_i] = 0$, 只要采取此惯例

$$S^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle$$

$$S_{\pm} |s, m\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) \mp m(m \pm 1)} |s, m \pm 1\rangle$$

即令 $S_{\pm} |s, m\rangle$ 在 $\{|s, m\rangle\}$ 表象下的展开系数为正实数, 则

$$S_{\pm} = S_x \pm i S_y \Leftrightarrow S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-), S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$$

知 $S_x |s, m\rangle$ 在 $\{|s, m\rangle\}$ 表象下的展开系数均为实数

$S_y |s, m\rangle$ 在 $\{|s, m\rangle\}$ 表象下的展开系数均为虚数

这等价于在 $\{|s, m\rangle\}$ 表象下, $S_x^* = S_x$, $S_y^* = -S_y$

$Ad(e^{-i\pi S_x/\hbar})$ 使 S_x, S_z 反号, $Ad(k)$ 使 S_y 反号的性质仍成立

$$T = e^{-i\pi S_y/\hbar} K \text{ 是 TRS}$$

$$T^2 = e^{-i\pi S_y/\hbar} K e^{-i\pi S_y/\hbar} K = e^{-2i\pi S_y/\hbar} = e^{-2i\pi U \Lambda_y U^\dagger}$$

其中 $\Lambda_y \equiv \text{diag}(s, s-1, \dots, -s)$, 这里用到了 S_y 的特征谱 $\{s, s-1, \dots, -s\}$

$$T^2 = e^{-2i\pi U \Lambda_y U^\dagger} = \mathbb{I} + (-2i\pi U \Lambda_y U^\dagger) + \frac{1}{2!} (-2i\pi U \Lambda_y U^\dagger)^2 + \dots$$

$$= U U^\dagger + U (-2i\pi \Lambda_y) U^\dagger + U \frac{1}{2!} (-2i\pi \Lambda_y)^2 U^\dagger + \dots$$

$$= U e^{-2i\pi \Lambda_y} U^\dagger = U \text{diag}(e^{-2i\pi s}, e^{-2i\pi(s-1)}, \dots, e^{2i\pi s}) U^\dagger$$

$$= \begin{cases} U \mathbb{I} U^\dagger = \mathbb{I}, & s \text{ 为整数} \\ U(-\mathbb{I}) U^\dagger = -\mathbb{I}, & s \text{ 为半整数} \end{cases}$$

3.3.10 Dirac 哈密顿量中的 TR

在提出/见到一个模型时, 其物理意义并不总是清晰的, 例如 Dirac 哈密顿量表示矩阵 $[H] = m\beta + \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}$ 从 Dirac 方程中来, 而初见 Dirac 方程时我们只知道其内部自由度个数不少于 4, 至于这些自由度的物理意义是什么, 则需要分析得知¹。选定内部自由度个数为 4, 取

$$\beta = \sigma_z \otimes \tau_0, \quad \alpha_1 = \sigma_x \otimes \tau_x, \quad \alpha_2 = \sigma_x \otimes \tau_y, \quad \alpha_3 = \sigma_x \otimes \tau_z \quad (189)$$

这里哈密顿量的本体是 (取 $\hbar = 1$, $\mathbf{p} = \mathbf{k}$)

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i'i} \sum_{\gamma'\gamma} c_{i',\gamma'}^\dagger (m\beta + \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\alpha})_{i'\gamma', i\gamma} c_{i,\gamma} \quad (190)$$

i 和 γ 各有两个取值, 它们的物理意义是什么暂时未知。Dirac 哈密顿量描述自由电子, 自由电子有 TRS, 假如找到唯一的形如 $T = A^\dagger K$ 的反线性反么正算符, 则可以对 i, γ 的物理意义做出限制。

动量为 \mathbf{k} 部分的哈密顿量表示矩阵为

$$[H(\mathbf{k})] = m\sigma_z \otimes \tau_0 + k_x \sigma_x \otimes \tau_x + k_y \sigma_x \otimes \tau_y + k_z \sigma_x \otimes \tau_z \quad (191)$$

利用 (174) 式观察, 找出 $T = A^\dagger K$ 使得

$$A^\dagger K [H(\mathbf{k})] K A = [H(-\mathbf{k})] \quad (192)$$

满足的方阵 A 。显式地写出上式为

$$A^\dagger (m\sigma_z \otimes \tau_0 - k_x \sigma_x \otimes \tau_x + k_y \sigma_x \otimes \tau_y - k_z \sigma_x \otimes \tau_z) A = m\sigma_z \otimes \tau_0 - k_x \sigma_x \otimes \tau_x - k_y \sigma_x \otimes \tau_y - k_z \sigma_x \otimes \tau_z \quad (193)$$

假如限制 A 的形式为 $e^{i\theta} \sigma_\mu \otimes \tau_\nu$, $\mu, \nu = 0, x, y, z$ ($e^{i\theta}$ 不影响变换的结果), 由于 τ_0 与 τ_μ , $\mu = 0, x, y, z$ 对易, $m\sigma_z \otimes \tau_0$ 不反号, A 只能取 $\sigma_z \otimes ?$ 或 $\sigma_0 \otimes ?$ 的形式。继续观察发现 $\sigma_z \otimes \tau_\mu$, $\mu = 0, x, y, z$ 均不满足条件。继续观察发现只有 $\sigma_0 \otimes \tau_y$ 满足条件。一个合理的猜测是 $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$, $e^{i\theta} = \pm i$, $A = \pm i \sigma_0 \otimes \tau_y = \sigma_0 \otimes (\pm i \tau_y)$, γ 是电子自旋的 z 方向分量指标, $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\tau}$, 取 $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ 是为了满足半整数自旋情形下 $T = -1$ 的限制。 i 是在 TR 下不变的某种物理量。实际上, i 是能级正负的指标。

¹从这个角度看, 我们还真是先写哈密顿量的表示矩阵, 再知哈密顿量, 这和哈密顿量是“本体”的想法并不矛盾 (如果把本体定为在表象变换下不变或不变性更高的东西), 因为我们不一定要从“本体”出发来认识其表示, 有时要从表示出发来认识本体。

3.3.11 炒作的假东西：衍生 (Emergent) TRS

例：对 $\frac{1}{2}$ spin- $\frac{1}{2}$ 系统。

$$H(k) = m\sigma_z + k\sigma_x$$

可以发现 $T = \sigma_y$, $T^2 = 1$. an emergent spinless TRS.

结论：分析时间反演对称性时，要考虑 Pauli 矩阵作用自由度的自由度。在操作下， $\sigma_z = A^\dagger = A$ 。所谓 emergent TRS 就是标题党， σ_z 没反号， σ_x 反号， σ_y 反号。

物理意义：TCAT = $\sum_{\beta} (c_{\beta})_{\alpha} c_{\beta}$

Table I: TRS $TCAT^{-1} = C^{\dagger}$, $TCAT^{-1} = -C$

$TH(k)T^{-1} = \sigma_z K m \sigma_z K \sigma_z + \sigma_z K k \sigma_x K \sigma_z$
 $= \sigma_z m \sigma_z \sigma_z + (k)(-\sigma_z \sigma_x \sigma_z) \sigma_z$
 $= m \sigma_z + k \sigma_x$
 由 $\sigma_y T = -i \sigma_x K$ 吗？

$TH(k)T^{-1} = H(-k) \Rightarrow UH(k)U^{-1} = H^{\dagger}(-k)$

自旋空间中 $T := \sigma_z K$ 根本就不是 TR。

3.3.12 时间/空间反演不变动量

由于简约波矢的 PBC，布里渊区边界上的顶点和顶点连线的中点的具有反号不变性：

一维： $\Gamma_1 = 0$, $\Gamma_2 = M = \frac{\pi}{a}$

二维： $\Gamma_1 = (0, 0)$, $\Gamma_2 = X = (\frac{\pi}{a}, 0)$, $\Gamma_3 = Y = (0, \frac{\pi}{a})$, $\Gamma_4 = M = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$

Γ_1 是铁磁模式， M 是反铁磁模式。

3.3.13 位置/动量 Hilbert 空间中 $T^2 = 1$

位置/动量 Hilbert 空间是同一个空间，取坐标表象，

$$Tc_iT^{-1} = e^{i\theta_i}c_i = \sum_j A_{ij}c_j, \quad \forall i \iff A_{ij} = \delta_{ij}e^{i\theta_i} \iff A = \text{diag}(e^{i\theta_i}|i) \implies T^2 = A^\dagger K A^\dagger K = I \quad (194)$$

$T^2c_iT^{-2} = c_i$ 要求 $e^{i\theta_i} = \pm 1$ ，每个格点可独立地取，有 local \mathbb{Z}_2 transformation，当哈密顿量在 $e^{i\theta_i} \mapsto -e^{i\theta_i}$ 下不变时，有 local \mathbb{Z}_2 gauge symmetry?

3.3.14 对希尔伯特空间为 $\mathcal{H}_{\text{space}} \otimes \mathcal{H}_{-1}$, s.t. \mathcal{H}_{-1} 中 $T^2 = -1$ 的 TRS 系统，在时间/空间反演不动动量处有 Kramers 简并。

证：记系统的时间/空间反演不变动量点集为 Γ ，对 $k \in \Gamma$ ，有 $|k\rangle = |-k\rangle$ ，记 $|uk\rangle \equiv |u\rangle \otimes |k\rangle \in \mathcal{H}_{\text{space}} \otimes \mathcal{H}_{-1}$ ，

$$\langle ku|Tku\rangle = \langle ku|-k, Tu\rangle = \langle ku|k, Tu\rangle = \langle u|Tu\rangle = 0 \quad (195)$$

其中最后一个等号用了 (158) 式。一个例子如下：

例: 1d spin-orbit coupled system.

$H = \sum_{k_x} (C_{k_x \uparrow}^\dagger, C_{k_x \downarrow}^\dagger) \mathcal{H}(k_x) \begin{pmatrix} C_{k_x \uparrow} \\ C_{k_x \downarrow} \end{pmatrix}$ 实空间跃迁函数

$\mathcal{H}(k_x) = -\mathcal{V} \cos k_x a \mathbb{I} - 2\lambda_{\text{soc}} \sin k_x a \sigma_z$

$\vec{r}_1 = 0, \quad \vec{r}_2 = \frac{a}{2}$

$H_{ij} = \sum_{\vec{r}_s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s} H_{ij}(\vec{r}_s)$

$[H_{ij}(\vec{r}_s)] = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_s} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_s} [H_{ij}]$

$\mathcal{H}(\vec{r}_1) = -\mathcal{V} \mathbb{I}, \quad \vec{b}_1 = \vec{b}_2 = -\mathcal{V}$

$\mathcal{H}(\vec{r}_2) = \mathcal{V} \mathbb{I}, \quad \vec{b}_1 = \vec{b}_2 = \mathcal{V}$

能带示意图: $\vec{b}_\uparrow(k_x) = -\mathcal{V} \cos k_x a - \lambda_{\text{soc}} \sin k_x a$

$\vec{b}_\downarrow(k_x) = -\mathcal{V} \cos k_x a + \lambda_{\text{soc}} \sin k_x a$

$4\lambda_{\text{soc}}$ at $k_x = \frac{\pi}{2a}$

粒子-空穴对称性: 也是存在一个反么正算符, $\Xi = V K$, 其中 $V V^\dagger = V^\dagger V = 1$.

和 Hamiltonian 满足 $\Xi H \Xi^{-1} = H$, 形式上和 TR 波函数有区别. 都是两种对称性区别在 spin 么正呢?

$T: T C_{j\alpha} T^{-1} = \sum_{\beta} U_{\alpha\beta} C_{j-\beta}$

$\Xi: \Xi C_{j\alpha} \Xi^{-1} = \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} C_{j-\beta}$

$[H(\vec{r}_1)] = \begin{pmatrix} -t + i\lambda_{\text{soc}} & 0 \\ 0 & -t - i\lambda_{\text{soc}} \end{pmatrix}$

$[H(\vec{r}_2)] = \begin{pmatrix} -t - i\lambda_{\text{soc}} & 0 \\ 0 & -t + i\lambda_{\text{soc}} \end{pmatrix}$

4、粒子空穴对称性 (Particle-Hole Symmetry, PHS)

3.4.1 定义

PH (Particle-Hole Reversal) 交换粒子和空穴的身份, 设系统的单粒子 Hilbert 空间维数为 N , 定义 $U(1)$ 荷 $\hat{Q} \equiv \hat{N} - \frac{N}{2}$, 该荷表示 $(\# \text{粒子} - \# \text{空穴})/2$, 在 PH 下 \hat{Q} 反号, 记为 \mathcal{C} (Charge 的缩写)

$$\mathcal{C} \hat{Q} \mathcal{C}^{-1} = -\hat{Q} \quad (196)$$

PH 不改变位置, 可改变内部自由度, 粒子的产生算符相当于空穴的湮灭算符, PH 下 $c_{i,\alpha}$ 的一般变换形式为

$$\mathcal{C}c_{i,\alpha}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}c_{j,\beta}^{\dagger} \quad (197)$$

B 是 PH 的么正伴随表示矩阵。要求正则反对易子 $\{c_{i,\alpha}, c_{j,\beta}^{\dagger}\}$ 在 PH 下不变可得 $c_{j,\beta}^{\dagger}$ 在 PH 下的变换关系:

设 $\mathcal{C}c_{j,\beta}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\sigma} \bar{B}_{\beta\sigma}c_{j,\sigma}$, $\forall i, j, \alpha, \beta$,

$$\begin{aligned} \mathcal{C}\{c_{i,\alpha}, c_{j,\beta}^{\dagger}\}\mathcal{C}^{-1} &= \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \iff \{\mathcal{C}c_{i,\alpha}\mathcal{C}^{-1}, \mathcal{C}c_{j,\beta}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1}\} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \\ \iff \left\{ \sum_{\gamma} B_{\alpha\gamma}c_{i,\gamma}^{\dagger}, \sum_{\sigma} \bar{B}_{\beta\sigma}c_{j,\sigma} \right\} &= \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \iff \sum_{\gamma\sigma} B_{\alpha\gamma}\bar{B}_{\beta\sigma}\delta_{ij}\delta_{\gamma\sigma} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \\ \iff \sum_{\gamma} B_{\alpha\gamma}\bar{B}_{\beta\gamma} &= \delta_{\alpha\beta} \iff \bar{B}_{\beta\gamma} = B_{\gamma\beta}^{\dagger} \end{aligned} \quad (198)$$

这和令 $\mathcal{C}^{\dagger} \equiv \mathcal{C}^{-1}$, 并对 (197) 式取厄米共轭得到相同的结果:

$$\mathcal{C}c_{i,\alpha}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} c_{j,\beta}(B^{\dagger})_{\beta\alpha} \quad (199)$$

故可自洽地令 $\mathcal{C}^{\dagger} \equiv \mathcal{C}^{-1}$ 。

$c_{-\mathbf{k},\beta}$ 使系统总动量增加 \mathbf{k} , 是动量为 \mathbf{k} 的空穴的产生算符, 我们希望 PH 不改变系统总动量, 有

$$\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} a_{\beta}c_{-\mathbf{k},\beta}, \quad a_{\beta} \in \mathbb{C} \quad (200)$$

看起来 PH 使 \mathbf{k} 反号, 故使 i 反号, 应是反线性反么正算符, 但实际上这会与 Fourier 变换矛盾:

$$\begin{aligned} (197) \text{ 式左} &= \mathcal{C} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \mathcal{C}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1} \mathcal{C}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}\mathcal{C}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \\ (197) \text{ 式右} &= \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}c_{j,\beta}^{\dagger} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\beta}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{\beta} B_{\alpha\beta}c_{\mathbf{k},\beta}^{\dagger} \right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \end{aligned} \quad (201)$$

比较上两式得

$$\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}c_{\mathbf{k},\beta}^{\dagger} \quad (202)$$

而对 (200) 式取厄米共轭得

$$\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} a_{\beta}^*c_{-\mathbf{k},\beta}^{\dagger} \quad (203)$$

上面两式矛盾。而设 PH 为线性么正算符是自洽的, 因为这将使 (201) 式一式变为

$$(197) \text{ 式左} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathcal{C}c_{-\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \quad (204)$$

从而

$$\mathcal{C}c_{-\mathbf{k},\alpha}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}c_{\mathbf{k},\beta}^{\dagger} \quad (205)$$

与 (203) 式相容，自治。

3.4.2 动量表象下的矩阵表示

(205) 式给出动量表象湮灭算符在 PH 下的变换关系。前面已经定义了 \mathcal{C}^{\dagger} 且论证了其自治性，对 (205) 式取厄米共轭，得

$$\mathcal{C}c_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}^{*}c_{-\mathbf{k},\beta} = \sum_{\beta} c_{-\mathbf{k},\beta}(B^{\dagger})_{\beta\alpha} \quad (206)$$

下面来看动量表象下的 PHS (Particle-Hole Symmetry) 长什么样。考虑独立准粒子系统，

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})c_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}c_{\mathbf{k},\beta} \quad (207)$$

系统具有 PHS 即

$$\mathcal{C}H\mathcal{C}^{-1} = H \quad (208)$$

左边

$$\begin{aligned} \mathcal{C}H\mathcal{C}^{-1} &= \mathcal{C} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\mathcal{C}^{-1}c_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger}\mathcal{C}^{-1}c_{\mathbf{k},\beta}\mathcal{C}^{-1} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \sum_{\gamma} c_{-\mathbf{k},\gamma}(B^{\dagger})_{\gamma\alpha} \sum_{\sigma} B_{\beta\sigma}c_{-\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} \left(\sum_{\alpha\beta} (B^{\dagger})_{\gamma\alpha} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) B_{\beta\sigma} \right) (\delta_{\gamma\sigma} - c_{-\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\gamma}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma} (B^{\dagger}H(\mathbf{k})B)_{\gamma\gamma} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} (B^{\dagger}H(\mathbf{k})B)_{\gamma\sigma} c_{-\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\gamma} \end{aligned} \quad (209)$$

右边

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} H_{\gamma\sigma}(\mathbf{k})c_{\mathbf{k},\gamma}^{\dagger}c_{\mathbf{k},\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} H_{\gamma\sigma}(-\mathbf{k})c_{-\mathbf{k},\gamma}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\gamma\sigma} H_{\sigma\gamma}(-\mathbf{k})c_{-\mathbf{k},\gamma}^{\dagger}c_{-\mathbf{k},\sigma} \quad (210)$$

比较上两式得

$$\mathcal{C}H\mathcal{C}^{-1} = H \iff \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \text{tr}(B^{\dagger}H(\mathbf{k})B) = 0 & \iff \sum_{\mathbf{k}} \text{tr}(H(\mathbf{k})) = 0 \\ H_{\sigma\gamma}(-\mathbf{k}) = -(B^{\dagger}H(\mathbf{k})B)_{\gamma\sigma} & \iff H^T(-\mathbf{k}) = -B^{\dagger}H(\mathbf{k})B \end{cases} \quad (211)$$

而

$$\begin{aligned} H^T(-\mathbf{k}) = -B^{\dagger}H(\mathbf{k})B &\implies \text{tr}(H^T(-\mathbf{k})) = -\text{tr}(B^{\dagger}H(\mathbf{k})B) \\ &\iff \text{tr}(H(-\mathbf{k})) = -\text{tr}(H(\mathbf{k})) \implies \sum_{\mathbf{k}} \text{tr}(H(\mathbf{k})) = 0 \end{aligned} \quad (212)$$

故

$$CHC^{-1} = H \iff H^T(-\mathbf{k}) = -B^\dagger H(\mathbf{k})B \quad (213)$$

或由 $H(-\mathbf{k})$ 的厄米性，等价地，

$$B^\dagger H(\mathbf{k})B = -H^*(-\mathbf{k}) \quad (214)$$

要注意 (214) 式中 $H^*(\mathbf{k})$ 的复共轭并不来自于反线性反么正算符中的 K ，而是来自于交换 c 与 c^\dagger 身份（等效于对 $H(\mathbf{k})$ 转置，而对厄米矩阵 $H(\mathbf{k})$ ，转置等价于复共轭）。

视粒子-空穴为一赝自旋自由度，记为 p (particle, 粒子), h (hole, 空穴),

$$c_{\mathbf{k},\alpha,p} \equiv c_{\mathbf{k},\alpha}, \quad c_{\mathbf{k},\alpha,h} \equiv c_{\mathbf{k},h(\alpha)}^\dagger \quad (215)$$

其中 α 是粒子-空穴以外的内部自由度， $h(\alpha)$ 是 PH 变换后粒子-空穴以外的内部自由度，在这种记法下写出的表示矩阵/系统称为 BdG (Bogoliubov-de Gennes) 表示矩阵/系统，它可以描述某些近似过后的例如 BCS 超导理论的强关联系统，也可以描述 Dirac 哈密顿量，后面会给例子。

3.4.3 物理对 PH 的限制

学界认为物理对 PH 的限制和 TR 完全一致。由于 PH 是线性么正算符，无法重复 TR 的推导过程得出结果。无论系统是否具有 TRS，TR 都有 $T^2 = \pm 1$ ，但 $C^2 = \pm 1$ 仅对具有 PHS 的系统成立，其推导需用舒尔引理，且还需要额外做一假设（假设在后面标红），下面来看具体的。考虑位置表象下的二次量子化形式哈密顿量

$$H = \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} c_{i,\alpha}^\dagger H_{ij;\alpha\beta} c_{j,\beta} = \sum_{ij} \sum_{\gamma\sigma} c_{i,\gamma}^\dagger H_{ij;\gamma\sigma} c_{j,\sigma} \quad (216)$$

$$\begin{aligned} CHC^{-1} &= \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} c_{i,\gamma} (B^\dagger)_{\gamma\alpha} H_{ij;\alpha\beta} \sum_{\sigma} B_{\beta\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger = \sum_{ij} \sum_{\gamma\sigma} c_{i,\gamma} (B^\dagger H_{ij} B)_{\gamma\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger \\ &= \sum_{ij} \sum_{\gamma\sigma} \left(\delta_{ij} \delta_{\gamma\sigma} - c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\gamma} \right) (B^\dagger H_{ij} B)_{\gamma\sigma} \\ &= \sum_i \sum_{\gamma} (B^\dagger H_{ii} B)_{\gamma\gamma} - \sum_{ij} \sum_{\gamma\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger (B^\dagger H_{ij} B)_{\gamma\sigma} c_{i,\gamma} \\ &= \sum_i \text{tr} (B^\dagger H_{ii} B) - \sum_{ij} \sum_{\gamma\sigma} c_{i,\gamma}^\dagger (B^\dagger H_{ji} B)_{\sigma\gamma} c_{j,\sigma} \end{aligned} \quad (217)$$

比较两式得

$$CHC^{-1} = H \iff \begin{cases} H_{ij;\gamma\sigma} = - (B^\dagger H_{ji} B)_{\sigma\gamma} \cdots (\text{😓}) \\ \sum_i \text{tr} (B^\dagger H_{ii} B) = 0 \cdots (\text{😓}) \end{cases} \quad (218)$$

$$\begin{aligned} (\text{😓}) &\implies H_{ii;\gamma\sigma} = - (B^\dagger H_{ii} B)_{\sigma\gamma} \implies \text{tr}(H_{ii}) = -\text{tr} (B^\dagger H_{ii} B) \implies \text{tr}(H_{ii}) = 0 \\ &\implies \sum_i \text{tr}(B^\dagger H_{ii} B) = 0 \cdots (\text{😓}) \implies CHC^{-1} = H, \text{ 故 } CHC^{-1} = H \iff (\text{😓}) \end{aligned}$$

$$(\text{😓}) \iff H_{ij} = - (B^\dagger H_{ji} B)^T = -B^T H_{ji}^T B^* \cdots (\text{😓}) \quad (219)$$

考虑 $\tilde{B} \equiv I_{\text{space}} \otimes B$ 和以 H_{ij} 为块元, $(i, \alpha), (j, \beta)$ 为行列指标的矩阵 $[H]$, $\left([H]^T\right)_{ij; \alpha \beta} = [H]_{ji; \beta \alpha}$

$$\text{(\textcolor{teal}{(155)})} \iff [H] = -\tilde{B}^T [H]^T \tilde{B}^* \quad (220)$$

将上式代入自身,

$$[H] = -\tilde{B}^T [H]^T \tilde{B}^* = -\tilde{B}^T \left(-\tilde{B}^T [H]^T \tilde{B}^* \right)^T \tilde{B}^* = \tilde{B}^T \tilde{B}^\dagger [H] \tilde{B} \tilde{B}^* = \left(\tilde{B} \tilde{B}^* \right)^\dagger [H] \left(\tilde{B} \tilde{B}^* \right) \quad (221)$$

舒尔引理 (Schur's lemma): 设 \mathcal{R} 是 G 的不可约复表示, 表示空间为 V 。若可逆线性映射 $X: V \rightarrow V$ 满足

$$\mathcal{R}(g)X = X\mathcal{R}(g), \quad \forall g \in G$$

则

$$X = \lambda \text{id}, \quad \lambda \in \mathbb{C}$$

舒尔引理矩阵版 (选取 V 的一组基后): 设 \mathcal{R} 是 G 的不可约复表示, 表示空间为 V , $\dim(V) = n$, 若 $n \times n$ 可逆矩阵 X 满足

$$\mathcal{R}(g) = X\mathcal{R}(g)X^{-1}, \quad \forall g \in G \quad (222)$$

则

$$X = \lambda \mathbb{I}_{n \times n}, \quad \lambda \in \mathbb{C} \quad (223)$$

假设存在群

$$G \equiv \left\{ H(\lambda) \middle| \lambda, [H(\lambda), \mathcal{C}] = 0 \right\}, \quad H \in G \quad (224)$$

使得单粒子 Hilbert 空间 \mathcal{H} 恰好是 G 的不可约复表示 (也就是说 G 会将 H 的能级全部混合起来), 对每一个 $H(\lambda)$ 重复 (216) 到 (221) 式的推导, 得

$$[H(\lambda)] = \left(\tilde{B} \tilde{B}^* \right)^\dagger [H(\lambda)] \left(\tilde{B} \tilde{B}^* \right), \quad \forall H(\lambda) \in G \quad (225)$$

根据舒尔引理矩阵版,

$$\left(\tilde{B} \tilde{B}^* \right) = e^{i\theta} \mathbb{I}_{n \times n}, \quad e^{i\theta} \in \mathbb{C} \quad (226)$$

上式等价于

$$\tilde{B} = e^{i\theta} \tilde{B}^T \quad (227)$$

由于 \tilde{B} 是么正矩阵, $\det(\tilde{B}) = 1$, 对上式取行列式知 $\theta \in \mathbb{R}$, 从而上式与 (155) 式一式完全相同, 重复 TR 情形对单粒子和多粒子情形的推导可得出相同的结果, 即

(1) 单粒子情形: $\mathcal{C}^2 = \pm 1$, 分别当 $\tilde{B} = \pm \tilde{B}^T$ 时。

(2) 多粒子情形: $\mathcal{C}^2 = (\pm)^{\hat{N}}$, 分别当 $\tilde{B} = \pm \tilde{B}^T$ 时。

3.4.4 例 1: BCS 理论

BCS 理论描述 s-波 (spin-singlet) 超导, 在费米面附近, 空穴激发和电子激发有相同的能谱 (最小激发能量为 Δ , 详见李正中《固体理论》), 近似后的哈密顿量

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}) + \Delta (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, c_{-\mathbf{k}\downarrow}) \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m} - \mu & \Delta \\ \Delta & -\frac{k^2}{2m} + \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (228)$$

可以验证:

$$(a_1, a_2) \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = a_1 b_{11} c_1 + a_2 b_{21} c_1 + a_1 b_{12} c_2 + a_2 b_{22} c_2 \quad (229)$$

用 p, h 分别表示 particle, hole, 定义

$$c_{\mathbf{k}\uparrow, p}^\dagger \equiv c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \quad c_{\mathbf{k}\uparrow, h}^\dagger \equiv c_{-\mathbf{k}\downarrow}, \quad c_{\mathbf{k}\downarrow, p}^\dagger \equiv c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \quad c_{\mathbf{k}\downarrow, h}^\dagger \equiv c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (230)$$

分别代表粒子, 空穴的产生算符, 对应的湮灭算符取复共轭即可。这种记法与 Fourier 变换是自洽的: 令

$$c_{j\uparrow, p}^\dagger \equiv c_{j\uparrow}^\dagger, \quad c_{j\uparrow, h}^\dagger \equiv c_{j\downarrow}, \quad c_{j\downarrow, p}^\dagger \equiv c_{j\downarrow}^\dagger, \quad c_{j\downarrow, h}^\dagger \equiv c_{j\uparrow}^\dagger \quad (231)$$

分别对 $c_{\mathbf{k}\uparrow, h}^\dagger$ 和 $c_{-\mathbf{k}}$ 做 Fourier 变换可得它们相同:

$$c_{\mathbf{k}\uparrow, h}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j c_{j\uparrow, h}^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j c_{j\downarrow} e^{-i(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} = c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (232)$$

将 $\{p, h\}$ 视为内部自由度, 近似哈密顿量 (228) 可视为自由费米子系统, 用 (214) 式判别 PHS。

根据动量守恒和角动量守恒, PH 应有

$$\Theta c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \Theta^{-1} = e^{i\theta_1} c_{-\mathbf{k}\downarrow}, \quad \Theta c_{-\mathbf{k}\downarrow} \Theta^{-1} = e^{i\theta_2} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \quad e^{i\theta_1} e^{i\theta_2} = 1, \quad \theta_1, \theta_2 \in \mathbb{R} \quad (233)$$

$e^{i\theta_1} e^{i\theta_2} = 1$ 是为了保证 $\Theta^2 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \Theta^{-2} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ 。神奇的是: $\{e^{i\theta_1}, e^{i\theta_2}\}$ 并不唯一, 至少可取

- (1) $B = \tau_x$, $\Theta c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \Theta^{-1} = \sum_{\beta} (\tau_x)_{\uparrow\beta} c_{-\mathbf{k}\beta} = c_{-\mathbf{k}\downarrow}$, $e^{i\theta_1} = 1$, $e^{i\theta_2} = 1$
- (2) $B = \tau_y$, $\Theta c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \Theta^{-1} = \sum_{\beta} (\tau_y)_{\uparrow\beta} c_{-\mathbf{k}\beta} = -i c_{-\mathbf{k}\downarrow}$, $e^{i\theta_1} = -i$, $e^{i\theta_2} = i$
- (3) $B = -\tau_y$, $e^{i\theta_1} = i$, $e^{i\theta_2} = -i$

事实上, 一般地:

(4)

$$B(\theta) = \cos \theta \tau_x + \sin \theta \tau_y = \begin{pmatrix} 0 & \cos \theta - i \sin \theta \\ \cos \theta + i \sin \theta & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\theta} \\ e^{i\theta} & 0 \end{pmatrix}, \quad \theta_1 = -\theta, \quad \theta_2 = \theta \quad (234)$$

在这些 PH 中, 只有 $B = \pm \tau_y$ 满足 (214) 式, 是使系统满足 PHS 的 PH, 其他的均不满足: 由 (228)

式,

$$H(\mathbf{k}) = \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z + \Delta \tau_x \quad (235)$$

$$\tau_y^\dagger H(\mathbf{k}) \tau_y = -H^*(-\mathbf{k}) \quad (236)$$

$$\begin{aligned} B(\theta)^\dagger H(\mathbf{k}) B(\theta) &= (\cos \theta \tau_x + \sin \theta \tau_y)^\dagger H(\mathbf{k}) (\cos \theta \tau_x + \sin \theta \tau_y) \\ &= \cos^2 \theta \tau_x H(\mathbf{k}) \tau_x + \sin^2 \theta \tau_y H(\mathbf{k}) \tau_y + \cos \theta \sin \theta (\tau_x H(\mathbf{k}) \tau_y + \tau_y H(\mathbf{k}) \tau_x) \\ &= \cos^2 \theta \left[- \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z + \Delta \tau_x \right] + \sin^2 \theta \left[- \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z - \Delta \tau_x \right] + \cos \theta \sin \theta (\tau_x (-\tau_y H(\mathbf{k})) + (-H(\mathbf{k})) \tau_y \tau_x) \\ &= \cos^2 \theta \left[- \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z + \Delta \tau_x \right] + \sin^2 \theta \left[- \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \tau_z - \Delta \tau_x \right] + \cos \theta \sin \theta (-\tau_z H(\mathbf{k}) + H(\mathbf{k}) \tau_z) \end{aligned} \quad (237)$$

(237) 式是一般情形下 (214) 式左边, 观察发现, 只要 $\Delta \neq 0$, (237) 式第一、三项必须为零, (214) 式才满足, 即只有 $\theta = \pm 1$ 时的 PH 是系统 PHS, 它们刚好就是 $B = \pm \tau_y$ 的情形。当 $\Delta = 0$ 时, 所有 $B(\theta)$ 都是系统的 PHS。从这里可以看出: 一个系统可以有多个 PHS。

3.4.5 1d Kitaev chain (p-波超导)

哈密顿量

$$H = \sum_k \left[\left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) (c_k^\dagger c_k + c_{-k}^\dagger c_{-k}) + \Delta_p k (c_k^\dagger c_{-k}^\dagger + c_{-k} c_k) \right] \quad (238)$$

仍沿用 BCS 上面的设定, 将 $\{p, h\}$ 视为内部自由度, 上式可写成自由费米子哈密顿量的形式:

$$H = \sum_k (c_k^\dagger, c_{-k}) \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m} - \mu & \Delta_p k \\ \Delta_p k & - \left(\frac{k^2}{2m} - \mu \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_k \\ c_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \quad (239)$$

p-波超导 k 表象下哈密顿量表示矩阵的非对角项须是 k 的奇函数, 偶函数贡献为零: 设非对角项是 k 的偶函数 $\Delta(k)$,

$$\sum_k \Delta(k) c_k^\dagger c_{-k}^\dagger = \frac{1}{2} \left(\sum_k \Delta(k) c_k^\dagger c_{-k}^\dagger + \sum_k \Delta(-k) c_{-k}^\dagger c_k^\dagger \right) = \frac{1}{2} \sum_k \Delta(k) (c_k^\dagger c_{-k}^\dagger - c_{-k}^\dagger c_k^\dagger) = 0 \quad (240)$$

观察发现, 对所有物理上的 PH (见 234 式), 只有 $B = \pm \tau_x$ 满足 (214) 式, 是系统的 PHS。

四、拓扑序

4.0.1 Quantum dimension

Quantum dimension of (quasi)particle is defined as d_a in

$$\dim(\mathcal{H}_{Na}^g) = d_a^N, \quad N \rightarrow \infty \quad (241)$$

where \mathcal{H}_{Na}^g is the ground space of N (quasi)particles a .

$$a \text{ is abelian anyon} \iff \text{ground state is non-degenerate} \iff d_a = 1 \quad (242)$$

where a is abelian anyon means any two different swaps of a is commutative, i.e.

$$\forall i, j, m, n \in \{1, \dots, N\}, \quad [T_{ij}, T_{mn}] = 0 \quad (243)$$

where T_{ij} is the operator of swapping i -th and j -th anyon a . Those anyons with mere a phase change when swapped must be abelian. Bosons and Fermions are abelian anyons.

4.0.2 Quantum Spin Liquid

Intuitively, quantum spin liquid contain disordered spins comparable with liquid, where the disorder can be preserved under pretty low temperature.

五、Topological Quantum S. Simon

1、Kauffman Bracket Invariant and Relation to Physics

1. 拓扑等价 (topological equivalence): 若两个纽结可以连续形变至彼此, 则称它们拓扑等价。
2. 纽结不变量 (knot invariant): 由纽结到数的映射, 满足: 拓扑等价的纽结必被映射到相同的数。

六、Quantum Information Meets Quantum Matter Zeng Bei, Chen Xie, Zhou Duan-Lu, Wen Xiao-Gang

1、Chapter 7 Local Transformations and Long-Range Entanglement

6.1.1 定义相

当且仅当两个系统可光滑地变至彼此 (中途无任何奇异的局域物理可观测量), 两个系统属于同一个相。

6.1.2 H-class

一族哈密顿量的集合称为一个 H-class

6.1.3 哈密顿量的相

仅当将哈密顿量归入某一个 H-class 中时, 讨论该哈密顿量的相有意义。若同一个 H-class 中的两个哈密顿量可以在不离开 H-class 的情况下光滑地变至彼此, 称这两个哈密顿量属于同一个相。当 H-class 的指定不同时, 同样的两个哈密顿量可以属于同一个相, 可以属于不同相。

6.1.4 有能隙零温系统的相

对有能隙的零温系统, 当且仅当两个哈密顿量 (基态是所考虑的系统) 可以不关闭能隙地光滑变至彼此, 它们属于同一个相。

auque 方式: 绝热定理, 当不关闭能隙时, 两哈密顿量的基态由绝热演化连通, (假设) 绝热演化无相变。

七、一些杂乱的东西

1、超导

7.1.1 BCS 理论（详见李正中国体理论第二版第六章）

BCS 理论是 s 波超导理论，这是指 BCS 理论取近似：电子间的净吸引相互作用与自旋取向无关。BCS 理论认为在费米面附近动量和自旋都相反的电子之间的吸引相互作用是产生超导凝聚的主要原因。该吸引项为

$$-V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow} c_{\mathbf{k},\uparrow} \quad (244)$$

其中系数 $-V$ 是库伦排斥势和虚声子交换（散射）势的和。 \mathbf{k} 表象下电子间库伦排斥势为

$$H_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} \frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2} c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2,\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1,\sigma_1} \quad (245)$$

虚声子交换势为

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2,\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1,\sigma_1} \quad (246)$$

(244) 式在近似、化简后可写为

$$-\Delta \sum_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger + c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \right) + \Delta^2 / V \quad (247)$$

其中

$$\Delta \equiv V \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \rangle \quad (248)$$

近似后的哈密顿量为

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}} \right) - \Delta \sum_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger + c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \right) + \Delta^2 / V \quad (249)$$

$\epsilon_{\mathbf{k}}$ 为 $|\mathbf{k}\rangle$ 态能量。超导能隙项 $-\Delta \sum_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger + c_{-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \right)$ 将粒子数相差 2 的一些态耦合起来，它不具有通常的如 (124) 式的二次量子化形式（该形式假定仅相同粒子数的态之间有耦合），但它的确是厄米算符。

在超导态中，由于动量、自旋相反电子的吸引相互作用，在费米球以下填满所有能级的态不是基态，基态为

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle \quad (250)$$

其中 $|\text{vac}\rangle$ 为真空态。动量为 \mathbf{k} 的准粒子激发的产生湮灭算符为

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^\dagger, & \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \\ \alpha_{-\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger, & \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^\dagger + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (251)$$

上式称为波戈留波夫变换, $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}} \in \mathbb{R}$ 。 $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ 的值由

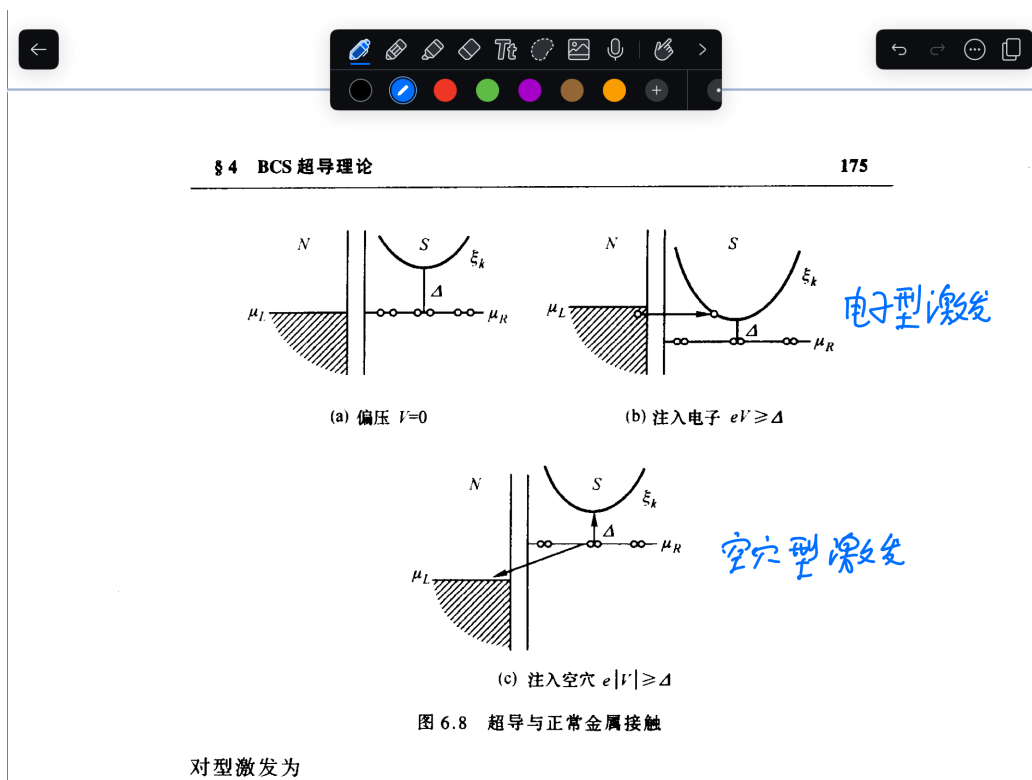
$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1, \quad \Delta(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2) = 2\epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \quad (252)$$

确定。上式第二式由变换后哈密顿量对角化得来, 这确保 $\alpha_{\mathbf{k}}$ 是准粒子的湮灭算符。当 $\Delta = 0$ 时, $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger$ 退化为

$$\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger = \begin{cases} c_{\mathbf{k}}^\dagger, & k > k_F, \text{ 费米球外产生动量为 } \mathbf{k} \text{ 的电子} \\ c_{-\mathbf{k}}, & k < k_F, \text{ 费米球内产生动量为 } \mathbf{k} \text{ 的空穴} \end{cases} \quad (253)$$

当 $\Delta \neq 0$ 时, 准粒子激发 $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger$ 是动量为 \mathbf{k} 的电子和空穴激发的混合。

准粒子激发的最小能量为 Δ , 无论是电子激发还是空穴激发。



成对激发的最小能量为 2Δ 。

载流超导: 加外场使 $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \mapsto (\mathbf{k} + \delta\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} + \delta\mathbf{k})$, 而后去掉外场, 在没有准粒子激发的情况下, 由哈密顿量导致的含时演化不改变总动量: $(\mathbf{k} + \delta\mathbf{k} \uparrow, 0\mathbf{k} + \delta\mathbf{k} \downarrow) \mapsto (\mathbf{k}' + \delta\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k}' + \delta\mathbf{k})$, 库珀对的载流不变, 超导电流不衰减。