

1

二次量子化

Contents

1.1	全同粒子	2
1.2	Fock 空间	4
1.2.1	Fock 表象	5
1.2.2	正则性	10
1.2.3	场算符	11
* 1.2.4	极分解与相位算符	16
1.3	物理量	17
1.3.1	相互作用	17
1.3.2	单体算符的提升	21
1.3.3	表象变换	23
1.4	量子系综理论	27
1.4.1	系综	27
1.4.2	密度矩阵	32
1.4.3	量子系综的密度矩阵表述	36
1.4.4	约化密度矩阵	39

二次量子化的一大动机在于诸如研究全同粒子体系时, 单粒子态矢符号的不便利性. 例如, 考虑 3 个全同 Fermi 子构成体系, 其态矢使用 Slater 行列式表示,

$$|\Psi_{123}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle_1 & |\psi_2\rangle_1 & |\psi_3\rangle_1 \\ |\psi_1\rangle_2 & |\psi_2\rangle_2 & |\psi_3\rangle_2 \\ |\psi_1\rangle_3 & |\psi_2\rangle_3 & |\psi_3\rangle_3 \end{pmatrix},$$

注意行列式中的元素不是通常的 $\mathbb{R}$ 或者 $\mathbb{C}$ 中的纯数, 通常的化简计算如两行作差是不适用的. 这里 $|\rangle_i$ 表示这个矢量属于第 i 个粒子的 Hilbert 空间 $\mathcal{H}_i$, 事实上因为全同粒子的缘故, 这些 $\mathcal{H}_i$ 均是同一个 Hilbert 空间的不同拷贝, 所以下标可以略去不写. 这样的方法对粒子数可变系统不适用, 例如对声子的研究, 我们需要一种「描述粒子数变化」的符号体系.

Chapter 1. 二次量子化

1.1 全同粒子

可区分粒子的系统 Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 是每个粒子的单 Hilbert 空间 $\mathcal{H}_j$ 的张量积:

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{j=1}^N \mathcal{H}_j.$$

其中 $j = 1, \dots, N$ 是粒子的指标. 因为粒子是可以区分的, 贴指标这个操作事实上是可以做到的. 系统 Hilbert 空间中基矢的表达式

$$\left| \prod_{j=1}^N e_{i_j} \right\rangle = \bigotimes_{j=1}^N |e_{i_j}\rangle_j, \quad i_j = 1, \dots, d_j.$$

其中, i_j 表示指标为 j 的粒子的单 Hilbert 空间的第 i_j 个基矢, 这个空间的维度为 d_j , $| \rangle_j$ 表示这个矢量属于指标为 j 的粒子的单 Hilbert 空间. 直积的顺序不可以对调, 因为粒子的指标已经规定好了.

例如:

$$|\psi\rangle_A \otimes |\phi\rangle_B \in \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B \simeq \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_A \in |\phi\rangle_B \otimes |\psi\rangle_A,$$

这里假定 $\mathcal{H}_A, \mathcal{H}_B$ 中均有 ψ, ϕ 态. 但终归不能说 $|\psi\rangle_A \otimes |\phi\rangle_B \in \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_A$, 数学上这个态矢不属于这个直积空间, 就算有同构关系.

量子力学假定:

Postulate 1.1. 不可区分的粒子的系统 Hilbert 空间只能是张量积空间的**对称子空间**和**反对称子空间**. 分别对应 **Bose 子**和 **Fermi 子**.

设单粒子 Hilbert 空间为 $\mathcal{H}$, $d = \dim \mathcal{H}$ 是其维度, 那么对称子空间记作 $\text{Sym}^N \mathcal{H}$, 反对称子空间记作 $\wedge^N \mathcal{H}$, 其中 N 是不可区分粒子的个数. 因为粒子是不可区分的, 贴指标这个操作事实上是做不到的, 但为了计算, 我们依旧规定 $j = 1, \dots, N$ 是粒子的指标, 然后计算时要进行去重操作. 在对称子空间中, 交换两个直积因子的次序后, 计算出来的态矢符号不变. 在反对称子空间中, 交换两个直积因子的次序后, 计算出来的态矢符号相反.

对于 Bose 子, 系统 Hilbert 空间基矢如下计算: 规定不降指标族 $1 \leq i_1 \leq \dots \leq i_N \leq d$, 这个规定是为了不重复计算,

$$\begin{aligned} \left| \prod_{j=1}^N i_j \right\rangle_S &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_k m_k!}} \sum_{\sigma \in S_N} \bigotimes_{j=1}^N |e_{i_{\sigma(j)}}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_k m_k!}} \text{per} |e_{i_j}\rangle \end{aligned}$$

1.1. 全同粒子

其中 S 是 Symmetry 的意思, m_k 是单粒子 Hilbert 空间中指标为 k 的态上的粒子数, 满足

$$\sum_k m_k = N.$$

S_N 是对称群. 除以 $\sqrt{N!}$ 和 $\sqrt{\prod_k m_k!}$ 均是为了归一化. 例如, 考虑状态 (112) , 意思是第一个粒子在状态 1, 第二个粒子在状态 2, 第三个粒子在状态 3, 因为这里有三个数码, 所以要考虑 S_3 对称群, 从而对称化操作后得到:

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} (|112\rangle + |121\rangle + |211\rangle + |121\rangle + |211\rangle + |121\rangle) = \frac{2}{\sqrt{6}} (|112\rangle + |211\rangle + |121\rangle),$$

可以发现, 模长是 $\sqrt{2}$ 没有归一, 所以要再除以一个 $\sqrt{2}!$.

per 指的是永久式, 意思是仿照行列式的运算规则, 但是允许简并, 而且把 $-$ 改为 $+$:

$$\text{per } |e_{i_j}\rangle = \begin{vmatrix} |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \\ |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \end{vmatrix}_+.$$

于是

$$\text{Sym}^N \mathcal{H} = \text{span} \left\{ \left| \prod_{j=1}^N i_j \right\rangle_S \right\}, \quad \dim \text{Sym}^N \mathcal{H} = C_{d+N-1}^{d-1}.$$

维度的计算, 等价于计算不降指标族可行的方案数.

对于 Fermi 子, 系统 Hilbert 空间基矢如下计算: 规定严格递增指标族 $1 \leq i_1 < \cdots < i_N \leq d$, 这个规定是为了不重复计算和满足 Pauli 不相容原理,

$$\begin{aligned} \left| \prod_{j=1}^N i_j \right\rangle_A &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sgn}(\sigma) \bigotimes_{j=1}^N |e_{i_{\sigma(j)}}\rangle \equiv \left| \bigwedge_{j=1}^N e_{i_j} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |e_{i_j}\rangle \end{aligned}$$

Chapter 1. 二次量子化

其中 A 意思是 Antisymmetry, sgn 是符号同态, $\wedge_{j=1}^N$ 是楔积运算符. 且

$$\det |e_{ij}\rangle = \begin{vmatrix} |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \\ |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |e_{i_1}\rangle & |e_{i_2}\rangle & \cdots & |e_{i_N}\rangle \end{vmatrix},$$

注意这里的行列式不能进行初等变换, 因为直积顺序是不可以调换的.
于是

$$\wedge^N \mathcal{H} = \text{span} \left\{ \left| \prod_{j=1}^N i_j \right\rangle_A \right\}, \quad \dim \wedge^N \mathcal{H} = C_N^d.$$

维度的计算, 等价于计算严格递增指标族可行的方案数.

1.2 Fock 空间

Definition 1.1 [Fock 空间 (Fock space)]. 所谓 **Fock 空间**, 是考虑所有粒子数 N 时的全同粒子系统 Hilbert 空间的直和:

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}^{(N)},$$

其中, $\mathcal{H}^{(N)}$ 表示 N 个全同粒子 Hilbert 空间. Bose 子时 $\mathcal{H}^{(N)} = \text{Sym}^N \mathcal{H}$, Fermi 子时 $\mathcal{H}^{(N)} = \wedge^N \mathcal{H}$. 特别的, $\mathcal{H}^{(0)} = \text{span}\{|0\rangle\} \cong \mathbb{C}$, 是由**真空态** $|0\rangle$ 张成的一维空间.

Remark. 注意 $\mathcal{F}$ 是每种粒子数的系统张量积空间再以粒子数为指标直和, 也就是考虑了所有粒子数的情形后构成的线性空间.

Remark. Fock 空间旨在描述全同粒子体系, 对可区分粒子体系不是直接适用的. 例如考虑体系中有两种粒子, e^- 和 μ , 各自粒子数可变, 则总的空间是 $\mathcal{F}(\mathcal{H}_{e^-}) \otimes \mathcal{F}(\mathcal{H}_{\mu})$, 也就是按粒子物种, 各自先求 Fock 空间再张量积.

考虑力学量完全集 B 的表象:

$$\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_k m_k!}} \sum_{\sigma \in S_N} \varepsilon^{o(\sigma)} \bigotimes_{j=1}^N |b_{\sigma(j)}\rangle, \quad (1.1)$$

1.2. Fock 空间

定义产生算符 (creation operator) $\hat{a}^\dagger(b_0)$ 的作用是向系统中加入一个处在 b_0 态的粒子:

$$\hat{a}^\dagger(b_0) \left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle := \sqrt{m(b_0) + 1} \left| b_0 \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle \equiv \sqrt{m(b_0) + 1} \left| \prod_{j=0}^N b_j \right\rangle,$$

其中的 $m(b_0)$ 表示作用前的态 $\left| \prod_{j=0}^N b_j \right\rangle$ 中处在 b_0 的态的粒子数. 比如说 $b_1 = b_2 = b_0$, 那么 $m(b_0) = 2$.

任何态都可以用产生算符和真空态 $|0\rangle$ 表出:

$$\left| \prod_j b_j \right\rangle = \prod_j \frac{\hat{a}^\dagger(b_j)}{\sqrt{m_j + 1}} |0\rangle. \quad (1.2)$$

其中, m_j 要理解成「当前作用之前时的 b_j 上的粒子数」, 注意不同的 b_j 可以相同, 连乘 $\prod_j b_j$ 的顺序按 j 固定, 计算某个 m_j 时要考虑 b_j 的重复. 这个公式字面上存在如上歧义, 后面引入 Fock 表象后会有更好的写法. 这里特别讨论一下 Fermi 子. 当 b_0 态上已经有粒子时, 根据符号 $\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$ 的定义, 产生算符在其上运算的结果一定是真空态. 以二粒子系统为例说明: 考虑 $b_l = b_m$:

$$\hat{a}^\dagger(b_l) |b_m\rangle = |b_l b_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}!} \frac{1}{\sqrt{2}!} (|b_l\rangle |b_m\rangle - |b_m\rangle |b_l\rangle) = 0 = |0\rangle.$$

这些 b 符号不同, 但是代表的状态可以是相同的, 例如新加入的粒子所处的 b_0 态, 例如和某个 b_l 态相同, 其中 $1 \leq l \leq N$, 有时我们可能会希望把表示相同的态的符号写在一起:

$$|b_0 b_1 \cdots b_l \cdots b_N\rangle \sim |b_1 \cdots b_0 b_l \cdots b_N\rangle,$$

其中 $\sim$ 表示相差一个符号 $(-1)^{l-1}$. 理解了 this 有助于理解后文.

1.2.1 Fock 表象

Definition 1.2 [Fock 表象 (Fock representation)]. 用 $n_l, l = 1, \dots, d$ 表示在单粒子 Hilbert

Chapter 1. 二次量子化

空间 $\mathcal{H}$ 的 l 态上占据的粒子数, **Fock 表象** 是以诸

$$\left| \prod_{l=1}^d n_l \right\rangle$$

为基的表象.

Fock 表象节省了符号. 例如一般 B 表象需要使用 N 个符号 b_j 标记每个粒子, 且 N 可变, 而 Fock 表象只需要使用 d 个符号. 巧妙的是, 依据 Bose 子和 Fermi 子的特点, 这个表象的符号不会违背交换对称性和交换反对称性, 例如对于 n_l 态上的两个粒子, 考虑交换它们, 则

$$\left| \prod_{l=1}^d n_l \right\rangle \rightarrow \pm \left| \prod_{l=1}^d n_l \right\rangle,$$

初看会以为 Fock 表象的符号无法区分这两个态, 因为都被符号 $\left| \prod_{l=1}^d n_l \right\rangle$ 表达了, 这似乎混淆了粒子被交换的情况. 但实际上, 对于 Bose 子, 交换 n_l 态上的粒子并不改变符号, 而对于 Fermi 子, 同一个态上不会有多于 1 个的粒子, 「交换」这个操作本身就不成立.

Proposition 1.1. 产生算符作用于 Fock 态

$$\hat{a}^\dagger(n_l) |n_1 \cdots n_l \cdots n_d\rangle = \varepsilon^{\sum_{k < l} n_k} \sqrt{n_l + 1} |n_1, \dots, n_l + 1, \dots, n_d\rangle,$$

其中 $\varepsilon = 1$ 如果是 Bose 子, $\varepsilon = -1$ 如果是 Fermi 子.

Proof. 当 $l = 1$ 时:

$$\hat{a}^\dagger(n_1) \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle = \sqrt{n_1 + 1} \left| n_1 + 1, \prod_{t=2}^d n_t \right\rangle.$$

当 $l \neq 1$ 时:

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger(n_l) \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle &= \hat{a}^\dagger(b_l) \left| \underbrace{b_1, \dots, b_1}_{n_1}, \dots, \underbrace{b_l, \dots, b_l}_{n_l}, \dots, \underbrace{b_d, \dots, b_d}_{n_d} \right\rangle \\ &= \sqrt{n_l + 1} \left| \underbrace{b_l, b_1, \dots, b_1}_{n_1}, \dots, \underbrace{b_l, \dots, b_l}_{n_l}, \dots, \underbrace{b_d, \dots, b_d}_{n_d} \right\rangle \end{aligned}$$

1.2. Fock 空间

$$= \varepsilon^{n_1+\dots+n_{l-1}} \sqrt{n_l+1} \left| \underbrace{b_1, \dots, b_1}_{n_1}, \dots, \underbrace{b_l, b_l, \dots, b_l}_{n_l+1}, \dots, \underbrace{b_d, \dots, b_d}_{n_d} \right\rangle.$$

证毕. $\square$

Corollary 1.1. 用 Fock 表象, 产生算符, 真空态, 可以表示任何本征态:

$$\left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle = \prod_{s=1}^d \frac{\hat{a}_s^\dagger (n_s)^{n_s}}{\sqrt{n_s!}} |0\rangle.$$

Proof. 对 Fermi 子, 主要逐步验证即可, 注意因为 $\varepsilon^{\sum_{k<l} n_k}$ 指出, 符号的改变只依赖于指标在前面的部分, 而加入 Fermi 子时我们是从指标大到小进行的, 所以不会有变号的问题. 对 Bose, 无符号问题, 每一个 n_l 部分都相当于谐振子. $\square$

Proposition 1.2 [湮灭算符 (annihilation operator)]. 定义 $\hat{a}_l$ 是 $\hat{a}_l^\dagger$ 的伴随算符, 称为湮灭算符, 满足

$$\hat{a}_l \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle = \varepsilon^{\sum_{k<l} n_k} \sqrt{n_l} |n_1, \dots, n_l-1, \dots, n_d\rangle.$$

Proof. 对下式取共轭,

$$\hat{a}_l^\dagger \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle = \varepsilon^{n_1+\dots+n_{l-1}} \sqrt{n_l+1} |n_1, \dots, n_l+1, \dots, n_d\rangle,$$

得到

$$\left\langle \prod_{k=1}^d n_k \right| \hat{a}_l = \varepsilon^{n_1+\dots+n_{l-1}} \sqrt{n_l+1} \langle n_1, \dots, n_l+1, \dots, n_d|,$$

Chapter 1. 二次量子化

然后用于下面

$$\begin{aligned}
 \hat{a}_l \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle &= \sum_{n'_1 \cdots n'_d} \left| \prod_{k'=1}^d n'_{k'} \right\rangle \left\langle \prod_{k'=1}^d n'_{k'} \right| \hat{a}_l \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle \\
 &= \varepsilon^{n'_1 + \cdots + n'_{l-1}} \sqrt{n'_l + 1} \sum_{n'_1 \cdots n'_d} \left| \prod_{k'=1}^d n'_{k'} \right\rangle \left\langle n'_1, \cdots, n'_l + 1, \cdots, n'_d \right| \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle \\
 &= \varepsilon^{n'_1 + \cdots + n'_{l-1}} \sqrt{n'_l + 1} \sum_{n'_1 \cdots n'_d} \left| \prod_{k'=1}^d n'_{k'} \right\rangle \delta_{n'_1 n_1} \cdots \delta_{n'_l + 1, n_l} \cdots \delta_{n'_d n_d} \\
 &= \varepsilon^{n_1 + \cdots + n_{l-1}} \sqrt{n_l} |n_1, \cdots, n_l - 1, \cdots, n_d\rangle.
 \end{aligned}$$

□

Proposition 1.3 [对易关系 (commutation relation)]. 对于 Bose 子, 产生湮灭算符满足对易关系:

$$[\hat{a}_m, \hat{a}_l^\dagger] = \delta_{ml}, \quad [\hat{a}_m, \hat{a}_l] = [\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_l^\dagger] = 0.$$

对于 Fermi 子, 产生湮灭算符满足反对易关系:

$$\{\hat{a}_m, \hat{a}_l^\dagger\} = \delta_{ml}, \quad \{\hat{a}_m, \hat{a}_l\} = \{\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_l^\dagger\} = 0.$$

Proof. 只证一部分, 其余部分同理可得. 当 $l \neq m$ 时, 不妨 $l < m$, 否则可以通过把待证式子取共轭回到这个情况.

$$\begin{aligned}
 \{\hat{a}_m, \hat{a}_l^\dagger\} \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle &= (\hat{a}_m \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m) \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle \\
 &= \underbrace{\left(\varepsilon^{n_1 + \cdots + (n_l + 1) + \cdots + n_{m-1}} \varepsilon^{n_1 + \cdots + n_{l-1}} + \varepsilon^{n_1 + \cdots + n_{l-1}} \varepsilon^{n_1 + \cdots + n_l + \cdots + n_{m-1}} \right)}_0 \\
 &\quad |n_1, \cdots, n_l + 1, \cdots, n_m - 1, \cdots, n_d\rangle,
 \end{aligned}$$

证毕.

□

令 $\hat{n}_l = \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l$, 则

$$\hat{n}_l \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle = n_l \left| \prod_{k=1}^d n_k \right\rangle.$$

1.2. Fock 空间

表示的是系统 l 态上的占有数. 所以

$$\hat{N} = \sum_{l=1}^d \hat{n}_l = \sum_{l=1}^d \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l \quad (1.3)$$

表示的是系统总的粒子占有数算符.

很多时候, 我们要计算多算符积之间的对易子, 这时候就需要 Leibnitz 法则. 然后实际计算时发现, 对易代数和反对易代数各自满足各种各样的 Leibnitz 法则, 非常混乱, 一个巧妙的方法是引入超代数 (superalgebra). 此处仅考虑 $\mathbb{Z}_2$ 分次情形, 定义某产生或湮灭算符 A 的度 (degree) 为 $|A|$, 取 0, 若其为 Bose 子, 取 1 若其为 Fermi 子. 超对易子 (supercommutator) 为

$$(A, B) := AB - (-1)^{\deg A \deg B} BA.$$

Theorem 1.1 [Leibniz 法则 (Leibniz rule)]. 设 A, B, C 是超代数中的产生或湮灭算符, 则

$$(AB, C) = A(B, C) + (-1)^{\deg B \deg C} (A, C) B,$$

$$(A, BC) = (A, B) C + (-1)^{\deg A \deg B} B (A, C).$$

Proof. 只证明第一条, 第二条类似可得. 等式左边为

$$ABC - (-1)^{\deg A \deg BC} BCA,$$

等式右侧为

$$ABC - \underbrace{(-1)^{\deg A \deg B}}_{=1} \overline{BAC} + \underbrace{(-1)^{\deg A \deg B}}_{=1} \overline{BAC} - (-1)^{\deg A \deg B} (-1)^{\deg A \deg C} ACB,$$

最后因为 $\deg BC = \deg B + \deg C$, 证毕. $\square$

Corollary 1.2. 设态 k 上的数密度算符为 $\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$, 不论是 Bose 子还是 Fermi 子, 均满足

$$[\hat{n}_l, \hat{a}_k^\dagger] = \delta_{lk} \hat{a}_k^\dagger, \quad [\hat{n}_l, \hat{a}_k] = -\delta_{lk} \hat{a}_k.$$

Proof. 我们直接使用 Leibniz 法则, 对第一个公式

$$[\hat{n}_l, \hat{a}_k^\dagger] = (\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l, \hat{a}_k^\dagger) = \hat{a}_l^\dagger (\hat{a}_l, \hat{a}_k^\dagger) + (-1)^{\deg \hat{a}_l \deg \hat{a}_k^\dagger} \cancel{(\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k^\dagger)} \hat{a}_l = \delta_{lk} \hat{a}_l^\dagger.$$

Chapter 1. 二次量子化

对第二个公式则

$$[\hat{n}_l, \hat{a}_k] = (\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l, \hat{a}_k) = \hat{a}_l^\dagger (\hat{a}_l, \hat{a}_k) + (-1)^{\deg \hat{a}_l \deg \hat{a}_k} (\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k) \hat{a}_l,$$

最后一步要小心处理, 当是 *Bose* 子时, $(-1)^{\deg \hat{a}_l \deg \hat{a}_k} (\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k) \hat{a}_l = [\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k] \hat{a}_l = -\delta_{lk} \hat{a}_l$, 当是 *Fermi* 子时, $(-1)^{\deg \hat{a}_l \deg \hat{a}_k} (\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k) \hat{a}_l = -\{\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_k\} \hat{a}_l = -\delta_{lk} \hat{a}_l$, 结果相同, 但是理由不一样. $\square$

1.2.2 正则性

命题 **Prop. 1.3** 还揭示了一个十分有趣的观点. 回忆量子力学中的正则对易关系, 如果我们定义诸 $\hat{a}$ 为「正则坐标」, 诸 $\hat{a}^\dagger/i\hbar$ 为「正则动量」, 则正则对易关系恰好就是此命题!

对任意的 $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{F}$, 考虑 Fock 表象,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi(t)\rangle = \sum_n \psi_n(t) |n\rangle,$$

这里用 $|n\rangle$ 为 $|n_1 n_2 \dots\rangle$ 的简写. 代入 Schrödinger 方程 $\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle$, 注意这里 Fock 表象的基底不一定是 Hamilton 量本征态, $\hat{H}$ 被允许把 $\psi_n(t)$ 散射到别的子空间, 于是

$$\sum_n \psi_n(t) \hat{H} |n\rangle = \sum_m i\hbar \partial_t \psi_m(t) |m\rangle,$$

两侧乘 $\langle m|$ 得到

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \psi_m(t) &= \sum_n \psi_n(t) H_{mn}, \\ -i\hbar \partial_t \psi_m^*(t) &= \sum_n \psi_n^*(t) H_{nm}. \end{aligned}$$

如果我们把能量视作 $\psi_{(m)}(t)$ 的泛函, 即

$$H[\psi, \psi^*] = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{n,m} \psi_n \psi_m^* H_{m,n},$$

带回上一式, 得到

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\psi}_m &= \frac{\partial H[\psi, \psi^*]}{\partial \psi_m^*}, \\ -i\hbar \dot{\psi}_m^* &= \frac{\partial H[\psi, \psi^*]}{\partial \psi_m}. \end{aligned}$$

则恰好就是经典的 Hamilton 正则方程 — 「正则坐标」和「正则动量」的运动方程.

综上所述, $\hat{a}_l$ 和 $\hat{a}_l^\dagger$ 对应量子的正则坐标和正则动量, ψ_n 和 ψ_n^* 对应经典的正则坐标和正则动量.

1.2. Fock 空间

1.2.3 场算符

Definition 1.3 [场算符 (field operator)]. 设 $\phi_l(\mathbf{r})$, $l = 1, \dots, d$ 为单粒子本征波函数, 定义场算符

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) := \sum_l \phi_l(\mathbf{r}) \hat{a}_l.$$

其共轭为

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) := \sum_l \phi_l^*(\mathbf{r}) \hat{a}_l^\dagger.$$

不必区分时, 把 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ 和 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ 都称作场算符. 场算符的作用对象是 Fock 空间中的矢量. 场算符实际上就是一种「广义的」产生与湮灭算符, 类似于波函数和态矢的关系, 前者是后者在广义分量 $\langle x|$ 下的分量.

Proposition 1.4. 设 $|\mathbf{r}\rangle$ 表示单粒子位置算符 $\hat{\mathbf{r}}$ 本征值为 $\mathbf{r}$ 的本征态, 则

$$|\mathbf{r}\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) |0\rangle, \quad \hat{\psi}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |0\rangle.$$

Proof. 只证一个等式, 另一个同理. 直接计算,

$$\hat{\psi}^\dagger |0\rangle = \sum_l \phi_l^*(\mathbf{r}) \hat{a}_l^\dagger |0\rangle = \sum_l \langle \phi_l | \mathbf{r} \rangle |\phi_l\rangle = |\mathbf{r}\rangle,$$

得证. □

于是我们知道, 场算符的共轭表示「在位置 $\mathbf{r}$ 产生一个粒子」, 不加证明地, 我们指出场算符「湮灭一个位置 $\mathbf{r}$ 处的粒子». 于是, 某种观点下, 确实可以把 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ (或者其共轭) 认同为波函数的推广.

Corollary 1.3 [对易关系 (commutation relation)]. 场算符满足

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')]_{\pm} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Chapter 1. 二次量子化

Proof. 直接计算,

$$\begin{aligned} \left[\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \hat{a}_k, \sum_l \phi_l^*(\mathbf{r}') \hat{a}_l^\dagger \right]_{\pm} &= \sum_k \sum_l \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}') [\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger] = \sum_k \sum_l \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}') \delta_{kl} \\ &= \sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') = \sum_k \langle \mathbf{r} | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned}$$

证毕. □

我们把粒子数算符 (1.3) 变换到实空间,

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \sum_{l=1}^d \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l = \sum_{l=1}^d \left(\int \phi_l(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \left(\int \phi_l^*(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \\ &= \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') \sum_{l=1}^d \phi_l(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}') = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

定义粒子数密度算符 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) := \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r})$, 表示位置 $\mathbf{r}$ 出的粒子数密度. 回忆 Prop. 1.4, 这个概念实际上是粒子数密度 $\psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ 二次量子化后的算符版本.

我们说, 场算符类似波函数, 那么在二次量子化中真正的波函数如何呢? 我们下面要谈论的就是多体波函数, 这是单体波函数概念的推广. 考虑态 $|\Psi_N\rangle$, 意在表达 $\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$, 此处小心不可定义

$|\Psi_N\rangle := \left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$ 以避免重复对称化引发的问题. 我们有其对应的波函数为

Definition 1.4. 多体波函数

$$\Psi_N(x_1, \dots, x_N) := \langle x_1, \dots, x_N | \Psi_N \rangle.$$

这里 $|x_1, \dots, x_N\rangle$ 适用于 (1.1), 为对称化的. 这个方法使得我们得到了抽象的多体态 $|\Psi_N\rangle$ 的定义. 据此立刻有两个性质:

1.2. Fock 空间

Proposition 1.5. 可以用多体波函数展开多体态矢:

$$|\Psi_N\rangle = \int dx_1 \cdots dx_N \Psi_S(x_1, \cdots, x_N) |x_1, \cdots, x_N\rangle.$$

Proof. 因为 $|x_1, \cdots, x_N\rangle$ 形成一组 $\mathcal{H}^{(N)}$ 的广义基, 所以

$$|\Psi_N\rangle = \int dx_1 \cdots dx_N |x_1 \cdots x_N\rangle \langle x_1 \cdots x_N | \Psi_N \rangle,$$

完成计算得到命题右侧. □

Proposition 1.6. 场算符作用在多体态矢:

$$\hat{\psi}(x_N) \cdots \hat{\psi}(x_1) |\Psi_N\rangle = \sqrt{N!} \Psi_N(x_1, \cdots, x_N) |0\rangle.$$

Proof. 对 *Prop. 1.5* 依次作用湮灭算符, 完成计算即可. □

我们再引入如下定义以沟通 $|\Psi_N\rangle$ 和 $\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$.

Definition 1.5. 多体波函数为 Fock 态矢在单体张量积态矢上的投影

$$\Psi_N(x_1, \cdots, x_N) := \langle x_1 | \cdots \langle x_N | \cdot \left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle,$$

我们尝试理解 *Def. 1.5* 的概率学意义. 根据 (1.1), 我们有

$$\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_j m_j!}} \sum_{\tau \in S_N} \varepsilon^{\sigma(\tau)} \bigotimes_{j=1}^N |b_{\tau(j)}\rangle,$$

注意 $|x_1\rangle \cdots |x_2\rangle \neq \left| \prod_{i=1}^N x_i \right\rangle$, 不可想当然地使用 (1.1), 因为对 $\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$ 我们已经「不区分」了, 就是已经「(反) 对称化过了」, 所以这里必须要认为诸 x_i 是可区分的, 否则会重复计算! 代回上面的

Chapter 1. 二次量子化

内积

$$\Psi_N(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_j m_j!}} \sum_{\tau \in S_N} \varepsilon^{o(\tau)} \prod_{j=1}^N \psi_{b_{\tau(j)}}(x_j),$$

这正是我们预期的多体波函数, 其概率学意义是「在诸 x_i 各有一个粒子的概率幅」.

联系 Def. 1.4 和 Def. 1.5, 我们得到了 $|\Psi_N\rangle$ 和 $\left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle$ 之间的联系,

$$|\Psi_N\rangle = \left(\int dx_1 \cdots dx_N |x_1 \cdots x_N\rangle \langle x_1| \cdots \langle x_N| \right) \left| \prod_{j=1}^N b_j \right\rangle.$$

上式子十分奇怪, 不好计算, 因为通过 (1.1) 展开 $|x_1 \cdots x_N\rangle$ 会在积分中出现类似

$$\int dx_1 dx_2 |x_1\rangle |x_2\rangle \langle x_1| \langle x_2|$$

的项, 注意张量积不可随意交换次序, $|x_1\rangle |x_2\rangle \langle x_1| \langle x_2| \neq |x_2\rangle |x_1\rangle \langle x_1| \langle x_2|$, 后者可以先积分 x_1 再积分 x_2 , 前者较为棘手, 不好积分. 因此在实际计算中, 几乎不使用这个式子.

本节的最后我们介绍一个有趣的定理:

Theorem 1.2 [Bose–Fermi 映射 (Bose–Fermi mapping)]. 设 $\hat{\psi}(x)$ 是 Fermi 子的场算符, 对于离散化的一维空间, 算符

$$\hat{\psi}'(x) := e^{i\pi \sum_{y < x} \hat{n}(y)} \hat{\psi}(x)$$

满足 Bose 子的对易关系, 从而可以视作 Bose 子的场算符. 该算符还额外满足:

- $\hat{\psi}'^\dagger(x)^2 = 0$, 说明这种 Bose 子也满足 Pauli 不相容原理;
- 如果原始 Hamilton 量只包含近邻相互作用 $V\hat{n}(x)\hat{n}(x+1)$, 则映射后也只包含近邻相互作用.

Bose–Fermi 映射是 Girardeau 在 1960 年建立的一个一维对应: 把一维不可穿透 Bose 子 (Tonks – Girardeau 气体) 与一维无自旋自由 Fermi 子一一对应起来. 该定理说明, 在一维的情况, Bose 子和 Fermi 子没有本质区别. 这样的 Bose 子也被叫做硬核 Bose 子 (hard-core boson). 这个定理实际上是著名的 Jordan-Wigner 变换在一维晶格场论中的体现, 关于这部分的介绍见 ??.

Proof. 记 $\hat{K}(x) := \exp\left(i\pi \sum_{y < x} \hat{n}(y)\right)$, $\hat{\psi}'(x) = \hat{K}(x)\hat{\psi}(x)$. 这被称为一维格点上的 Jordan–Wigner 弦.

它把无自旋 Fermi 子与 Bose 子对应起来.

1.2. Fock 空间

先证不同格点上的交换关系. 设 $x < x'$, 则

$$\hat{K}(x') = \hat{K}(x) \exp\left(i\pi \sum_{x \leq y < x'} \hat{n}(y)\right).$$

又因为 $\exp(i\pi \hat{n}(x))\hat{\psi}(x) = -\hat{\psi}(x)\exp(i\pi \hat{n}(x))$, 而对 $y \neq x$ 有 $[\hat{n}(y), \hat{\psi}(x)] = 0$, 故弦正好补偿 Fermi 反对易带来的负号, 从而

$$[\hat{\psi}'(x), \hat{\psi}'(x')] = 0, \quad [\hat{\psi}'(x), \hat{\psi}'^\dagger(x')] = 0, \quad (x \neq x').$$

在同一格点上, 由于 $\hat{K}(x)$ 与 $\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^\dagger(x)$ 对易, 且 $\hat{K}(x)$ 么正,

$$\hat{\psi}'(x)\hat{\psi}'^\dagger(x) + \hat{\psi}'^\dagger(x)\hat{\psi}'(x) = \hat{\psi}(x)\hat{\psi}^\dagger(x) + \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x) = 1.$$

因此 $\hat{\psi}'(x)$ 在不同格点上满足 Bose 型交换, 但同一格点仍保留硬核约束, 即它是硬核 Bose 子算符. 这正是一维 Jordan–Wigner 映射的标准结论.

再证 Pauli 型约束. 因为 $\hat{K}(x)$ 么正且与 $\hat{\psi}(x)$ 对易,

$$\hat{\psi}'^\dagger(x)^2 = \hat{K}(x)^\dagger \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{K}(x)^\dagger \hat{\psi}^\dagger(x) = \hat{K}(x)^{\dagger 2} \hat{\psi}^\dagger(x)^2 = 0,$$

这里用了 Fermi 子的 $\hat{\psi}^\dagger(x)^2 = 0$. 故每个格点至多占据一个粒子.

最后看近邻相互作用. 由于

$$\hat{n}'(x) := \hat{\psi}'^\dagger(x)\hat{\psi}'(x) = \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x) = \hat{n}(x),$$

数目算符在该映射下不变, 因而

$$V\hat{n}(x)\hat{n}(x+1) \mapsto V\hat{n}'(x)\hat{n}'(x+1),$$

仍然只是近邻相互作用, 不会变成长程项. 这也是一维最近邻模型在 Jordan–Wigner 映射下仍保持局域性的基本原因.

综上, $\hat{\psi}'(x)$ 可视为硬核 Bose 子场算符, 并满足题述两条性质. $\square$

二次量子化的主要思想 — **粒子是场的激发**. 对比一次量子化, 在那里我们通过物理上的假设, 指出粒子是 Hilbert 空间中的态矢, 在实空间表象下是复的概率波; 而在这里, 我们完全通过数学推导, 转换了观点, 粒子是场的激发, 通过场算符.

Chapter 1. 二次量子化

* 1.2.4 极分解与相位算符

设 $z \in \mathbb{C}$ 为普通复数, 熟知其极分解为 $z = |z| e^{i\phi}$, 其中 $|z|^2 = z^* z$. 一个自然的想法是, 我们也对算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^\dagger$ 进行类似的操作:

$$\hat{a} = \sqrt{\hat{n}} e^{i\hat{\phi}}, \quad \hat{a}^\dagger = e^{-i\hat{\phi}} \sqrt{\hat{n}}.$$

以上仅仅是启发性猜测, 不是定义. 本小节企图说清楚如此定义的可行性, 以及给出正确的定义.

根据 $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, 我们得到粒子数表象下湮灭算符的谱分解为

$$\hat{a} = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{n} |n-1\rangle \langle n|.$$

而 $\sqrt{\hat{n}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n} |n\rangle \langle n|$, 因此我们需要一个联系 $|n\rangle$ 与 $|n-1\rangle$ 的算符.

Definition 1.6 [Susskind–Glogower 算符 (Susskind–Glogower operator)]. 定义 Susskind–Glogower 算符为

$$\hat{E} = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n+1|,$$

于是显然有

$$\hat{E}|n\rangle = \begin{cases} |n-1\rangle, & n \geq 1, \\ 0, & n = 0. \end{cases}$$

于是说

$$\hat{E} \sqrt{\hat{n}} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n+1| \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n} |n\rangle \langle n| \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{n} |n-1\rangle \langle n| = \hat{a}.$$

这样我们就找到了所谓的「极分解」:

$$\hat{a} = \hat{E} \sqrt{\hat{n}}, \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\hat{n}} \hat{E}^\dagger. \quad (1.4)$$

严格来说, Susskind–Glogower 算符不是么正算符, 因为

$$\begin{aligned} \hat{E} \hat{E}^\dagger &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n+1| \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} |n+1\rangle \langle n| \right) = 1 \\ \hat{E}^\dagger \hat{E} &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} |n+1\rangle \langle n| \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n+1| \right) = 1 - |0\rangle \langle 0| \end{aligned}$$

1.3. 物理量

下面引入量子光学中, 对激光研究时使用到的**大光子数近似**: 忽略真空态贡献, 从而 $\hat{E}$ 近似为么正算符; 假定态的相位涨落很小, 即 $\hat{\phi} = \phi_0 + \delta\hat{\phi}$ 且 $|\delta\hat{\phi}| \simeq 0$, 于是 $\hat{E} \simeq e^{-i\phi_0} (1 - i\delta\hat{\phi})$.

根据如上假设得到的式子, 容易得到

$$\hat{\phi} \simeq \phi_0 + \frac{i}{2} \left(e^{i\phi_0} \hat{E} - e^{-i\phi_0} \hat{E}^\dagger \right) \simeq \phi_0 + \frac{i}{2\sqrt{N}} \left(e^{i\phi_0} \hat{a} - e^{-i\phi_0} \hat{a}^\dagger \right). \quad (1.5)$$

Proposition 1.7. 大光子数近似下, 有

$$[\hat{n}, \hat{\phi}] = -i,$$

以及

$$\Delta n \Delta \phi \geq \frac{1}{2}.$$

Proof. 我们沿用大光子数近似:

$$\begin{aligned} [\hat{n}, \hat{\phi}] &\simeq \frac{i}{2\sqrt{N}} [\hat{a}^\dagger \hat{a}, e^{i\phi_0} \hat{a} - e^{-i\phi_0} \hat{a}^\dagger] = \frac{i}{2\sqrt{N}} (-e^{i\phi_0} \hat{a} - e^{-i\phi_0} \hat{a}^\dagger) \\ &\simeq \frac{i}{2\sqrt{N}} (-e^{i\phi_0} \sqrt{N} e^{i\phi_0} - e^{-i\phi_0} \sqrt{N} e^{-i\phi_0}) = -i. \end{aligned}$$

使用 Schwartz 不等式, 得到

$$\Delta n \Delta \phi \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{n}, \hat{\phi}] \rangle| = \frac{1}{2}.$$

□

1.3 物理量

1.3.1 相互作用

在一次量子化后, 我们知道二体相互作用势贡献的势能形如

$$V = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'),$$

我们自然会想其二次量子化后的形式应当形如

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}'). \quad (1.6)$$

Chapter 1. 二次量子化

不幸的是, 这是不正确的. 如上形式会产生诸多问题, 例如自相互作用, 这不物理. 下面构造此缺陷, 展开 $\hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}')$, 根据对易关系

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}') = \varepsilon\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}'),$$

代回势能得到

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{r}'' | \hat{V} | \mathbf{r}'' \rangle \\ &= \langle \mathbf{r}'' | \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \left(\varepsilon \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') \right) | \mathbf{r}'' \rangle \\ &= 0 + \langle \mathbf{r}'' | \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') | \mathbf{r}'' \rangle \\ &= \langle \mathbf{r}'' | \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V(0) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \mathbf{r}'' \rangle = \langle \mathbf{r}'' | \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V(0) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'') | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} V(0) \langle \mathbf{r}'' | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'') | 0 \rangle = \frac{1}{2} V(0) \delta(0) \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

无穷大的自能! 所以 (1.6) 是错误的, 我们要寻找正确的表达式.

Definition 1.7 [正规序 (normal ordering)]. 设 O 是诸多产生算符和湮灭算符的乘积, 其**正规序**: O : 是通过将对易关系把所有的产生算符移到左侧, 湮灭算符移到右侧, 直到完全分离两部分, 并保留对易关系产生的符号和略去产生的额外项.

为保证文本的可读性, 本笔记常把 O : 写成 $(:O:)$ 的形式.

Example. 例如 $(:\hat{a}\hat{a}^\dagger:)=\varepsilon\hat{a}^\dagger\hat{a}$, 没有 $+1$ 这一项

Definition 1.8 [缩并 (contraction)]. 设诸 A_i 均是诸多产生算符和湮灭算符的函数, 考虑 $A_1 \cdots A_i \cdots A_j \cdots A_n$ 中 A_i 和 A_j 的**缩并**, 其被定义为

$$A_1 \cdots \overbrace{A_i \cdots A_j} \cdots A_n := \varepsilon^{j-i-1} (A_i A_j - (:A_i A_j:)) (:A_1 \cdots \cancel{A_i} \cdots \cancel{A_j} \cdots A_n:).$$

Example. 特别的, $\overline{AB} = AB - (:AB:)$, 于是根据定义可推出

$$A_1 \cdots \overbrace{A_i \cdots A_j} \cdots A_n = \varepsilon^{j-i-1} \overline{A_i A_j} (:A_1 \cdots \cancel{A_i} \cdots \cancel{A_j} \cdots A_n:).$$

可见 ε^{j-i-1} 表示把 A_i 根据对易关系移到 A_j 左侧给出的符号.

1.3. 物理量

Theorem 1.3. 二次量子化的二体相互作用势为

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (: \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') :).$$

出于数学上的严谨, 我们需要证明正规序的引入对如上给出的二体相互作用势是充要的. 充分性显然, 可以验证该版本的二体相互作用势可以避免无穷大自能问题, 且更一般地保证了对任意的 O , 均有 $\langle 0 | : O : | 0 \rangle = 0$, 这样的真空很合理. 为了说明必要性, 我们要额外证明一些正规序和缩并的性质.

Lemma 1.1. 若 A, B 均是单个产生算符或湮灭算符, 则二缩并 $\overline{AB}$ 的结果是 $\mathbb{C}$ 数.

Proof. 唯一非零的情形是 $A = \hat{a}_i, B = \hat{a}_j^\dagger$, 根据对易关系可验证其为 $\mathbb{C}$ 数. □

Theorem 1.4 [Wick 定理 (Wick theorem)]. 设诸 A_i 均是单个产生算符或湮灭算符, 则

$$\begin{aligned} A_1 \cdots A_n = & (: A_1 \cdots A_n :) + \left(\sum_{i < j} A_1 \cdots \overline{A_i A_j} \cdots A_n \right) \\ & + \left(\sum_{i < j, k < l, \{i, j\} \cap \{k, l\} = \emptyset} A_1 \cdots \overline{A_i A_j A_k A_l} \cdots A_n \right) + \cdots \end{aligned}$$

等式右侧即: 第一项, 缩并零对, 剩下的正规序; 第二项, 缩并一对, 剩下的正规序; 第三项, 缩并两对, 剩下的正规序; 第四项, 缩并三对, 剩下的正规序; 以此类推直到全部缩并或只剩一项.

乍一看, 等式右侧的每一项可以继续使用 Wick 定理接着缩并, 然而可以验证, 对正规序使用 Wick 定理得到的是恒等变换, 即不改变原式子. 所以 Wick 定理的重要意义在于, 任何若干产生算符和湮灭算符的乘积均可以化为若干正规序算符的和.

Proof. 注意 *Lemma 1.1* 告诉我们所有的缩并形如 $\overline{A_i A_j}$ 的 $\mathbb{C}$ 数都可以安全地移到前面作为系数. 归纳法证明. 首先对 $n = 1, 2$ 的情况, 显然成立, 并假设 $n - 1$ 的情形 $A_2 \cdots A_n$ 时也成立, 我们只需证明 n 的情形 $A_1 A_2 \cdots A_n$ 时也成立. 根据归纳假设有

$$A_2 \cdots A_n = (: A_2 \cdots A_n :) + (\text{不含 } A_1 \text{ 的所有一级及以上缩并}),$$

Chapter 1. 二次量子化

左乘 A_1 , 得到

$$A_1 A_2 \cdots A_n = A_1 (: A_2 \cdots A_n :) + A_1 \times (\text{不含 } A_1 \text{ 的所有一级及以上缩并}), \quad (1.7)$$

下面讨论等式右侧. 右侧第二项可以用归纳假设处理掉, 即「 $A_1 \times (\text{不含 } A_1 \text{ 的所有一级及以上缩并}) = \text{含 } A_1 \text{ 的所有二级及以上缩并}$ 」. 这点并不非常显然, 略去系数, 考虑其中一项 $A_1 (: A_2 \cdots \cancel{A_i} \cdots \cancel{A_j} \cdots A_n :)$, 正规序内部不再缩并, 我们只需考虑 A_1 和其他算符的缩并情况直到完全化为正规序之和. 下面讨论第一项. 当 A_1 是产生算符时, $A_1 (: A_2 \cdots A_n :) = (: A_1 A_2 \cdots A_n :)$ 已经正规.

当 A_1 是湮灭算符时, 我们尝试把 A_1 通过对易关系换到最右侧. 设 $(: A_2 \cdots A_n :) = \eta A'_2 \cdots A'_n$ 已经完成排序, η 为排序产生的符号, 为了避免对等价构型带来的符号问题, 约定「最简正规型」, 其中产生算符和湮灭算符各自内部的顺序同「原始型」. 首先 $A_1 A'_2 = (: A_1 A'_2 :) + \overline{A_1 A'_2}$, 于是

$$A_1 A'_2 \cdots A'_n = (: A_1 A'_2 :) A'_3 \cdots A'_n + \overline{A_1 A'_2} A'_3 \cdots A'_n = \varepsilon A'_2 A_1 A'_3 \cdots A'_n + \overline{A_1 A'_2} A'_3 \cdots A'_n,$$

接着再使用 $A_1 A'_3 = (: A_1 A'_3 :) + \overline{A_1 A'_3}$, 同理持续到 A_1 到达最右侧, 得到

$$\begin{aligned} A_1 A'_2 \cdots A'_n &= \varepsilon^{n-1} A'_2 \cdots A'_n A_1 + \varepsilon^0 \overline{A_1 A'_2} A'_3 \cdots A'_n + \varepsilon^1 \overline{A_1 A'_3} A'_2 \cancel{A'_3} \cdots A'_n + \cdots \\ &= (: A_1 A'_2 \cdots A'_n :) + \sum_{i=2}^n \varepsilon^{i-2} \overline{A_1 A'_i} A'_2 \cdots \cancel{A'_i} \cdots A'_n \\ &= \eta (: A_1 A_2 \cdots A_n :) + \sum_{i=2}^n \overline{A_1 A'_2 \cdots A'_i} \cdots A'_n. \end{aligned} \quad (1.8)$$

我们还需再证明

$$\overline{A_1 A'_2 \cdots A'_i} \cdots A'_n = \eta \overline{A_1 A_2 \cdots A_j} \cdots A_n, \quad (1.9)$$

其中 $A_j = A'_i$, j 是 A'_i 在「原始型」下的顺序位置, i 是 A_j 在「最简正规型」下的顺序位置. 等式左侧为 $\varepsilon^{i-2} \overline{A_1 A'_i} A'_2 \cdots \cancel{A'_i} \cdots A'_n$, 等式右侧为 $\eta \varepsilon^{j-2} \overline{A_1 A_j} (: A_2 \cdots \cancel{A_j} \cdots A_n :)$, 于是只需说明

$$\varepsilon^{i-j} A'_2 \cdots \cancel{A'_i} \cdots A'_n = (: A_2 \cdots \cancel{A_j} \cdots A_n :).$$

- 当 A'_i 是产生算符, 从「最简正规型」知 A'_i 左侧有 $i-2$ 个产生算符, 所以 A_j 在「原始型」中, 右侧有且仅有 $i-2$ 个产生算符, 所以有 $(j-2) - (i-2) = j-i$ 个湮灭算符. 从而去除 A_j 后再正规排序相当于少做 $j-i$ 此对易, 上式得证;
- 当 A'_i 是湮灭算符, 同理也可得.

1.3. 物理量

将 (1.8) 和 (1.9) 代回 (1.7) 即可得到 n 的情形. $\square$

我们终于可以说明引入正规序对二体相互作用势的必要性. 任取这样一个 O , 由 Wick 定理, 有

$$O = (: O :) + (\text{各种缩并}) + c,$$

其中 $c \in \mathbb{C}, c \neq 0$. 假若不要求对 O 进行正规序, 必有其真空贡献不为 0!

1.3.2 单体算符的提升

我们已经讨论过二体相互作用势如何二次量子化了, 本小节旨在解决更一般的问题 — 量子力学中我们已经构造出的单体算符 $o : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, 如何「自然地」提升到 $O : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$. 所谓自然, 就是后者可以限制到单体的情形, 从而后者是前者的推广形式.

我们先通过两个粒子的情形获得启发. 假设有两个粒子, 各自的 Hilbert 空间为 $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$, 我们尚且不区分是否全同即两个空间是否是同一个空间的不同拷贝, 以得到最一般的结论.

设 $o_i : \mathcal{H}_i \rightarrow \mathcal{H}_i, i = 1, 2$ 是各自 Hilbert 空间上的一个线性算符, 或者说物理量, 比如说动能算符, 那么我们期待以下事情: 设 $\mathcal{F} = \mathbb{C} \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus (\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2)$,

- O_i 是 $\mathcal{F}$ 的线性算符, 且 $O_i \mathcal{F} = \mathbb{C} \oplus \mathcal{H}_j \oplus o_i \mathcal{H}_i \oplus (\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2), i \neq j$, 且

$$O_i \left(|e_\rho\rangle_j, |e_\lambda\rangle_i, |e_\mu\rangle_j |e_\nu\rangle_i \right) = \left(|e_\rho\rangle_j, o_i |e_\lambda\rangle_i, |e_\mu\rangle_j |e_\nu\rangle_i \right),$$

也就是「自然性」. 这里解释下符号, 左侧为 O_i 作用于 $\mathcal{F}$ 的某个基矢, $|e_\rho\rangle_j$ 表示 $\mathcal{H}_j$ 的第 ρ 个基矢, 余下同理.

- 如果 o_1, o_2 是同一种物理量, 我们希望 O 也是这种物理量, 且 O 作用得到的物理量是 O_1 和 O_2 分别作用得到的和, 即 $O = O_1 + O_2$.

关于第一点, 回忆在张量积空间中, 我们要求算符提升 $O_1 = 1 \otimes o_1$, 其中 1 是单位算符, 我们可以仿照此定义, 约定所谓单体算符是保持粒子数的, 也就是不会湮灭此粒子或者把单体矢量映射出它的空间, 于是得到:

Definition 1.9. 设 $o_i : \mathcal{H}_i \rightarrow \mathcal{H}_i$ 的单体算符, 则其到 Fock 空间的自然提升为

$$O_i := \bigoplus_{N=0}^{\infty} o_i^{(N)},$$

Chapter 1. 二次量子化

其中 $o_i^{(N)} = \underbrace{1 \otimes \cdots \otimes}_{N} \overbrace{o_i}^i \otimes \cdots \otimes 1, o_i^{(0)} = 0$. 对全同粒子体系, 自然的多体算符为

$$O := \bigoplus_{N=0}^{\infty} o_N,$$

其中 $o_N = \sum_{i=1}^{\infty} o_i^{(N)}$ 为 N 体算符.

Remark. 从定义上说, O_i 适用于非全同粒子体系是显然成立的.

Example 1. 已知, 单粒子电流密度算符为

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m} [\hat{\mathbf{p}}\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}],$$

以上, 已经从经典电流密度 *Hermite* 化后正则量子化. 求相应的多体算符, 用场算符表达.

Solution. 设多体算符为 $\hat{\mathbf{J}}$, 其作用于 *Fock* 空间的态. 于是有

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{e}{2m} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | [\hat{\mathbf{p}}\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) + \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}] | \mathbf{r}'' \rangle \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}'').$$

计算其中一项如下:

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{p}}\delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) | \mathbf{r}'' \rangle \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}'') \\ &= \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}'' \rangle \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}'') \\ &= \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' (-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')) \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}'') \\ &= \int d\mathbf{r}' (-i\hbar) \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \\ &= i\hbar \nabla \left(\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

1.3. 物理量

然后求 *Hermite* 得到另外一项, 于是

$$\hat{\mathbf{J}} = i\hbar \frac{e}{2m} \left[\left(\nabla \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}(\mathbf{r}) - \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}) \right].$$

□

1.3.3 表象变换

回忆 Fock 表象 [Def. 1.2](#), 我们可以选定单粒子 Hilbert 空间中的一组正交完备基, 并将这些基张量积得到 Fock 空间的一组正交完备基. 我们这里要谈论的就是这些基之间的变换关系.

Example. 见 [Def. 1.3](#), 在那里, 我们用某组 Fock 基表出了场算符. 从定义上讲, 场算符当然也是一组 Fock 基. 考虑逆变换,

$$\int \phi_k(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_l \int \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}) \hat{a}_l^\dagger \implies \hat{a}_k^\dagger = \int \phi_k(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

共轭情形同理可得, 我们反过来用场算符表出了 Fock 基.

从这个例子中我们再次体会, 二次量子化中的表象变换, 其在线性代数上的意义和一次量子化是相同的, 就是按照概率幅把相应状态的算符线性叠加.

The diagram shows two equations with explanatory labels:

- Equation 1: $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_l \phi_l^*(\mathbf{r}) \hat{a}_l^\dagger$
 - Green label: 状态 l 的「波函数」 (points to $\phi_l^*(\mathbf{r})$)
 - Blue label: 当状态 l 时, 位置 $\mathbf{r}$ 处的波函数 (points to $\phi_l^*(\mathbf{r})$)
 - Green label: $\hat{a}_l^\dagger$ (points to $\hat{a}_l^\dagger$)
- Equation 2: $\hat{a}_k^\dagger = \int \phi_k(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$
 - Orange label: 位置 $\mathbf{r}$ 的「波函数」 (points to $\phi_k(\mathbf{r})$)
 - Red label: 当位置 $\mathbf{r}$ 时, 状态 k 的波函数 (points to $\phi_k(\mathbf{r})$)

作为形象的类比, $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \simeq |\mathbf{r}\rangle$, $\hat{a}_k^\dagger \simeq |k\rangle$, 也就是说, 使用一次量子化类比上二式得到

$$|\mathbf{r}\rangle = \sum_l \langle l|\mathbf{r}\rangle |l\rangle, \quad |k\rangle = \int \langle \mathbf{r}|k\rangle |\mathbf{r}\rangle d\mathbf{r}.$$

这就是「二次量子化」名字的由来, 我们把「场 ψ 」变成了「算符 $\hat{\psi}$ 」, 两者无论在物理意义还是代数运算上都有类比, 算符化又进行了一次! 这只是表面上看的, 但是通过知直到现在的数学结构分析可知, 我们只不过进行了一些代数的构建, 没有引入任何像是一次量子化时一样的额外公设.

Chapter 1. 二次量子化

Proposition 1.8. 设 o 是单粒子 *Hilbert* 空间的单体可观测量算符, 如下式子给出一个自然提升:

$$O := \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | o | \beta \rangle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta,$$

此处 $\{|\alpha\rangle\}$ 是单粒子 *Hilbert* 空间的一组基.

Proof. 基不妨选用 o 的本征基, 任取其中一个 $|\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle$, 其中 $\cdots + n_\alpha + n_\beta + \cdots = N$, 我们只要验证

$$o_N |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | o | \beta \rangle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle.$$

等式左边为

$$o_N |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle = \sum_{\mu} n_\alpha \langle \mu | o | \mu \rangle,$$

而右侧为

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | o | \beta \rangle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \delta_{\alpha\beta} \langle \alpha | o | \alpha \rangle \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | o | \alpha \rangle \hat{n}_\alpha |\cdots, n_\alpha, n_\beta, \cdots\rangle \end{aligned}$$

恰与左侧相等, 等式得证. 另, 我们可以把 o 的本征基根据表象变换转至任意单粒子基底. 我们现在取 $\{|\mu\rangle\}$ 基底, 有

$$\hat{a}_\alpha^\dagger = \sum_{\mu} \langle \mu | \alpha \rangle \hat{b}_\mu^\dagger, \quad \hat{a}_\beta = \sum_{\nu} \langle \beta | \nu \rangle \hat{b}_\nu,$$

代入得到

$$\begin{aligned} O &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | o | \beta \rangle \left(\sum_{\mu} \langle \mu | \alpha \rangle \hat{b}_\mu^\dagger \right) \left(\sum_{\nu} \langle \beta | \nu \rangle \hat{b}_\nu \right) \\ &= \sum_{\mu, \nu} \left(\sum_{\alpha, \beta} \langle \mu | \alpha \rangle \langle \alpha | o | \beta \rangle \langle \beta | \nu \rangle \right) \hat{b}_\mu^\dagger \hat{b}_\nu. \end{aligned}$$

括号里的系数刚好就是 $\sum_{\alpha, \beta} \langle \mu | \alpha \rangle \langle \alpha | o | \beta \rangle \langle \beta | \nu \rangle = \langle \mu | o | \nu \rangle$.

□

1.3. 物理量

下面我们以动能算符为例, 看看其表象变换如何. 首先一次量子化告诉我们 $\hat{T}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}$, $\hat{T}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}$, 其二次量子化先写成任意单粒子基的形式,

$$\hat{T} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} | \beta \rangle \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\beta}.$$

取单粒子基为平面波 $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ (若有自旋再加 σ 指标), 因为

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} |\mathbf{k}, \sigma\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\mathbf{k}, \sigma\rangle,$$

故矩阵元对角化, 得到

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}.$$

在位置表象中, 我们则使用场算符

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{a}_{\alpha}, \quad \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^{*}(\mathbf{r}) \hat{a}_{\alpha}^{\dagger}.$$

于是得到

$$\hat{T} = \int d^d r \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

如果做分部积分, 忽略边界项则得到

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^d r \nabla \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

以上两式均是多体动能算符常见的形式.

更为常用的二体相互作用算符在动量表象下的表达式:

Theorem 1.5. 设 $\mathcal{V}$ 是体系箱归一化体积, $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ 表示动量 $\mathbf{k}$ 自旋 σ 的湮灭算符, 则二体相互作用算符为

$$\hat{V} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}(\mathbf{q}) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}' \sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k} \sigma},$$

其中 $\tilde{V}(\mathbf{q}) := \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$.

该式的重要作用在于揭示直观意义 — 二体相互作用就是动量空间内粒子交换动量的散射过程.

Chapter 1. 二次量子化

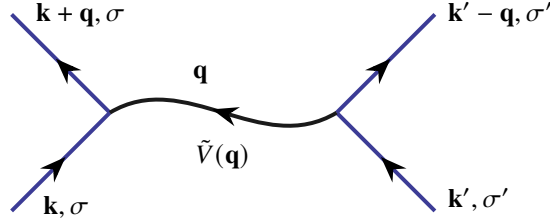


Figure 1.1: 粒子在动量空间交换动量的散射

Proof. 根据 *Thm. 1.3*, 二体相互作用在实空间中的二次量子化形式为

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

取单粒子基为平面波, 则场算符展开为

$$\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \int d\mathbf{k} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \int d\mathbf{k} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.13)$$

将 (1.13) 代入 (1.12), 得

$$\hat{V} = \frac{1}{2\mathcal{V}^2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \int d\mathbf{k} d\mathbf{p} d\mathbf{k}' d\mathbf{p}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma} \times e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}.$$

整理指数因子, $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}'}$ 从而

$$\hat{V} = \frac{1}{2\mathcal{V}^2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{k} d\mathbf{p} d\mathbf{k}' d\mathbf{p}' \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma} I(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}'), \quad (1.14)$$

其中

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}') := \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}'},$$

现在作变量代换 $\mathbf{x} := \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $\mathbf{R} := \mathbf{r}'$, 则 $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x}$, 且 *Jacobi* 行列式为 1. 因而

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}') &= \iint d\mathbf{x} d\mathbf{R} V(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{x})} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} \\ &= \left(\int d\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} \right) \left(\int d\mathbf{R} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{p}' - \mathbf{k} - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} \right). \end{aligned}$$

1.4. 量子系综理论

按 *Fourier* 变换的定义,

$$\int d\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} = \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (1.15)$$

而对 $\mathbf{R}$ 的积分给出总动量守恒:

$$\int d\mathbf{R} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{p}' - \mathbf{k} - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} = \mathcal{V} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{p} - \mathbf{k}' - \mathbf{p}'). \quad (1.16)$$

将 (1.15) (1.16) 代回 (1.14), 得

$$\hat{V} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{k} d\mathbf{p} d\mathbf{k}' d\mathbf{p}' \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{p} - \mathbf{k}' - \mathbf{p}') \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{p}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (1.17)$$

下面引入动量转移 $\mathbf{q} := \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. 由 $\delta(\mathbf{k} + \mathbf{p} - \mathbf{k}' - \mathbf{p}')$ 可知 $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$. 于是可将积分变量重命名为 $\mathbf{k} \mapsto \mathbf{k} + \mathbf{q}$, $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{k}' - \mathbf{q}$, $\mathbf{p}' \mapsto \mathbf{k}'$. 代回 (1.17), 即得

$$\hat{V} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}(\mathbf{q}) \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma},$$

证毕. □

1.4 量子系综理论

1.4.1 系综

现在我们引入统计力学中的基本假设, 但是描述系统微观态的数学结构是量子的而非经典的, 从而得到量子统计力学的基本理论.

Definition 1.10 [微正则系综 (microcanonical ensemble)]. 微正则系综是与其他系统完全隔离的系统, 即与外界完全没有热, 功和物质的交换, 即 (E, V, N) 固定.

Principle 1.1 [等概率原理 (principle of equal a priori probabilities)]. 所有满足宏观约束 (E, V, N) 的微观态等概率.

Remark. *priori* 意思是先验的, 即在未得知系统的任何信息前, 认定其处于所有可能的状态上的概率相等. 关于哲学上对先验的论证不必在此重复, 一种强而有力的论据是基于对称性的理解, 先验时, 我们没有任何力学依据区分任意状态, 从物理的角度上说, 就是对称性保护着这些状态.

Chapter 1. 二次量子化

也就是, 一个微正则系综, 等概率地拥有所有可能的微观状态. 根据微正则系综, 我们可以定义出正则系综和巨正则系综.

Definition 1.11 [正则系综 (canonical ensemble)]. 正则系综是一个恒温系统, 与外界完全没有功和物质的交换, 即 (T, V, N) 固定.

Remark. 有些正则系综的定义提到其与「热库」接触, 所谓「热库」不过是一个辅助概念, 仅用于与正则系综交换热量以保持其恒温.

Definition 1.12 [巨正则系综 (grand canonical ensemble)]. 巨正则系综是一个恒温且化学势恒定的系综, 与外界完全没有功的交换, 即 (T, μ, N) 固定.

Remark. 所谓「化学势」, 指的是往系统中添加一个粒子时, 系统能量的改变量.

我们需要把经典统计力学和热力学中「熵」的概念延伸至量子系综理论中, 在此之前, 我们先「推导」一下熵的表达式. 对于量子多粒子系统, 可能的微观状态可以用一组离散的量子数 ν 来标记. 假设共有 W 个可能状态 $\nu = 1, 2, \dots, W$, 并且各状态出现的概率为 w_ν . 按定义, w_ν 满足

$$0 \leq w_\nu \leq 1, \quad \sum_{\nu=1}^W w_\nu = 1. \quad (1.18)$$

若某一物理量在状态 ν 上取值为 g_ν , 则它的期望值定义为

$$\langle g \rangle \equiv \sum_{\nu} w_\nu g_\nu. \quad (1.19)$$

有时也直接用 g 代指其期望值. 在热力学中, 第二定律的数学表达式是 Clausius 不等式, 其中出现的熵 S 是一个纯粹热力学意义上的状态变量, 它不像能量、体积那样可以通过力学的方式来定义. 正因为如此, 我们在统计力学的表述中, 选择把熵放在基础的位置. 具体来说, 我们对熵作如下假设, 借此推导统计力学中的熵表达式:

- 熵只依赖于概率 w_ν . 可以写成

$$S = \sum_{\nu} w_\nu f(w_\nu), \quad (1.20)$$

其中 $f(w)$ 是一个未知函数. 上式实际上是把 S 写成未知函数 $f(w_\nu)$ 的期望值. 同时我们假定不同状态 ν 的出现是相互独立的, 忽略类似 $w_\nu w_{\nu'}$, ($\nu \neq \nu'$) 这样的相关项.

- 熵是广延量. 也就是说, 对于两个子系统 $j = 1, 2$, 其熵分别为 $S^{(j)}$, 那么它们的并联系统 $1+2$ 的熵 $S^{(1+2)}$ 满足

$$S^{(1+2)} = S^{(1)} + S^{(2)}. \quad (1.21)$$

1.4. 量子系综理论

- 子系统之间概率上的独立性. 若子系统 1 处于状态 ν_1 的概率为 $w_{\nu_1}^{(1)}$, 子系统 2 处于状态 ν_2 的概率为 $w_{\nu_2}^{(2)}$, 则复合系统 1+2 处于联合状态 (ν_1, ν_2) 的概率为

$$w_{\nu_1, \nu_2}^{(1+2)} = w_{\nu_1}^{(1)} w_{\nu_2}^{(2)}. \quad (1.22)$$

利用以上假设, 可以决定未知函数 $f(w)$ 的具体形式. 首先把 (1.20) 代入 (1.21), 再利用归一化条件 (1.18) 与独立性 (1.22), 得到

$$\begin{aligned} 0 &= S^{(1+2)} - S^{(1)} - S^{(2)} \\ &= \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} w_{\nu_1, \nu_2}^{(1+2)} f(w_{\nu_1, \nu_2}^{(1+2)}) - \sum_{\nu_1} w_{\nu_1}^{(1)} f(w_{\nu_1}^{(1)}) - \sum_{\nu_2} w_{\nu_2}^{(2)} f(w_{\nu_2}^{(2)}) \\ &= \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} w_{\nu_1}^{(1)} w_{\nu_2}^{(2)} [f(w_{\nu_1}^{(1)} w_{\nu_2}^{(2)}) - f(w_{\nu_1}^{(1)}) - f(w_{\nu_2}^{(2)})] \end{aligned}$$

要使上式对任意 $w_{\nu_1}^{(1)}$ 与 $w_{\nu_2}^{(2)}$ 成立, 就必须有

$$f(vw) = f(v) + f(w) \quad (1.23)$$

对这一函数方程两边关于 v 求导, 得到 $w f'(vw) = f'(v)$. 令 $v = 1$, 并设常数 $k_B = -f'(1)$, 便得到

$$f'(w) = -\frac{k_B}{w} \quad (1.24)$$

对这个微分方程积分, 得到

$$f(w) = -k_B \ln w + C \quad (1.25)$$

把 (1.25) 代入 (1.20), 再利用归一化条件 (1.18), 得到熵的表达式

$$S = -k_B \sum_{\nu} w_{\nu} \ln w_{\nu} + C. \quad (1.26)$$

注意, 对于 $0 \leq w_{\nu} \leq 1$, 有 $-w_{\nu} \ln w_{\nu} \geq 0$, 且当 $w_{\nu} = 0$ 或 1 时取最小值 0 . 因此第一项满足 $-k_B \sum_{\nu} w_{\nu} \ln w_{\nu} \geq 0$, 并在「纯态」极限下达到 0 , 其中仅有一个状态 $\nu = \nu_0$ 的概率为 1 , 其余为 0 (即 $w_{\nu} = \delta_{\nu_0}$).

Definition 1.13 [Gibbs 熵 (Gibbs entropy)].

$$S = -k_B \sum_{\nu} w_{\nu} \ln w_{\nu}.$$

作为 Gibbs 熵的量子理论推广, 我们有

Chapter 1. 二次量子化

Definition 1.14 [von Neumann 熵 (von Neumann entropy)].]

$$S[\hat{\rho}] = -k_B \operatorname{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}).$$

后者确实在某组基下求迹后退回前者.

热力学第二定律给出的最大熵原理指出: 在给定宏观约束条件下, 平衡系综对应于使 S 取得极大值的概率分布. 下面据此分别推导微正则, 正则与巨正则三种系综的陪分函数.

微正则系综 设体系是孤立的, 宏观量 E, V, N 固定. 更精确地说, 体系所有允许微观态 $|i\rangle$ 的能量都落在一个很窄的能量壳层 $[E, E + \delta E]$ 内. 设这一壳层中的可及微观态总数为

$$z(E, V, N) := \sum_i \chi_{[E, E + \delta E]}(E_i),$$

其中 $\chi_{[E, E + \delta E]}(E_i)$ 是示性函数. 在这个能量壳层之外, 必有 $p_i = 0$. 在壳层之内, 我们只需在约束 $\sum_{i \in \mathcal{R}} p_i = 1$ 下极大化熵 $S = -k_B \sum_{i \in \mathcal{R}} p_i \ln p_i$, 其中 $\mathcal{R}$ 表示该能量壳层内的态集. 引入 Lagrange 乘子 α , 考虑泛函

$$\Phi[\{p_i\}] = -k_B \sum_{i \in \mathcal{R}} p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_{i \in \mathcal{R}} p_i - 1 \right).$$

对每个 p_i 取变分,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} = -k_B (\ln p_i + 1) - \alpha = 0.$$

故对所有 $i \in \mathcal{R}$, 有 $p_i = \text{const.}$ 再由归一化条件立得

$$p_i = \frac{1}{z(E, V, N)}, \quad i \in \mathcal{R}.$$

因此微正则系综为壳层内等概率分布, 其「配分函数」即为可及态数

$$z(E, V, N) = \# \text{ accessible microstates in the shell.}$$

对应熵为 $S = k_B \ln z(E, V, N)$.

正则系综 设体系可与热库交换能量, 但粒子数固定, 故宏观控制参量为 T, V, N . 此时微观态 $|i\rangle$ 的能量为 E_i , 概率为 p_i . 我们在约束 $\sum_i p_i = 1$, $\sum_i p_i E_i = U$ 下极大化熵 $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$. 引入 Lagrange 乘子 α, β , 考虑

$$\Phi[\{p_i\}] = -k_B \sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - U \right).$$

1.4. 量子系综理论

对 p_i 取变分,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_i} = -k_B(\ln p_i + 1) - \alpha - \beta E_i = 0.$$

于是

$$\ln p_i = -1 - \frac{\alpha}{k_B} - \frac{\beta}{k_B} E_i,$$

从而 $p_i = C e^{-\beta E_i}$. 把常数重新记号后可写成 $p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta, V, N)}$, 其中归一化因子定义为

$$Z(\beta, V, N) := \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

这就是正则配分函数. 若用量子力学语言, 它也可写为

$$Z(\beta, V, N) = \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}},$$

其中 $\mathcal{H}_N$ 是固定粒子数 N 的 Hilbert 空间. 进一步由热力学辨认 $\beta = \frac{1}{k_B T}$. 故正则分布最终为

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta, V, N)}.$$

巨正则系综 设体系既可与热库交换能量, 可与粒子库交换粒子, 故宏观控制参量为 T, V, μ . 此时微观态记为 $|i, N\rangle$, 其能量为 $E_{i,N}$, 粒子数为 N . 我们在约束

$$\sum_{N,i} p_{i,N} = 1, \quad \sum_{N,i} p_{i,N} E_{i,N} = U, \quad \sum_{N,i} p_{i,N} N = \bar{N}$$

下极大化熵 $S = -k_B \sum_{N,i} p_{i,N} \ln p_{i,N}$. 引入 Lagrange 乘子 α, β, γ , 考虑

$$\Phi[\{p_{i,N}\}] = -k_B \sum_{N,i} p_{i,N} \ln p_{i,N} - \alpha \left(\sum_{N,i} p_{i,N} - 1 \right) - \beta \left(\sum_{N,i} p_{i,N} E_{i,N} - U \right) - \gamma \left(\sum_{N,i} p_{i,N} N - \bar{N} \right).$$

对 $p_{i,N}$ 取变分,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_{i,N}} = -k_B(\ln p_{i,N} + 1) - \alpha - \beta E_{i,N} - \gamma N = 0.$$

于是 $p_{i,N} = C e^{-\beta E_{i,N} - \gamma N}$. 将 $\gamma = -\beta \mu$ 代入, 得 $p_{i,N} = \frac{e^{-\beta(E_{i,N} - \mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta, \mu, V)}$, 其中归一化因子定义为

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) := \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_{i,N} - \mu N)}.$$

Chapter 1. 二次量子化

这就是巨配分函数. 在 Fock 空间语言中, 它写成

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) = \text{tr}_{\mathcal{F}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}.$$

又因为在固定 N 子空间上 $Z(\beta, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_{i,N}}$, 所以

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(\beta, V, N).$$

若定义逸度 (fugacity) $\lambda := e^{\beta \mu}$, 则也可写作

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z(\beta, V, N).$$

Proposition 1.9 [配分函数 (partition function)]. 由最大熵原理得到的三种平衡系综可统一总结如下:

$$\begin{aligned} \text{Microcanonical:} \quad p_i &= \frac{1}{z(E, V, N)}, & z(E, V, N) &= \text{accessible state number}, \\ \text{Canonical:} \quad p_i &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta, V, N)}, & Z(\beta, V, N) &= \sum_i e^{-\beta E_i}, \\ \text{Grand canonical:} \quad p_{i,N} &= \frac{e^{-\beta(E_{i,N} - \mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta, \mu, V)}, & \mathcal{Z}(\beta, \mu, V) &= \sum_{N,i} e^{-\beta(E_{i,N} - \mu N)}. \end{aligned}$$

其中微正则系综的本质是等概率假设, 正则与巨正则系综则可严格地由 Gibbs 熵在相应约束下极大化得到.

1.4.2 密度矩阵

在量子统计力学的系综理论中, 一个十分好用的概念是密度矩阵. 假设现在我们考察一个系综, 用量子力学的语言, 结合系综状态的概率分布, 我们总结出如下概念:

Definition 1.15 [密度矩阵 (density matrix)]. 设某个系综以概率 p_i 处于 $|\psi_i\rangle$ 态, 定义该系

1.4. 量子系综理论

综的密度矩阵为

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|,$$

这里 $\sum_i p_i = 1, p_i \geq 0$. 特别的, 如果系统只处于某个特定的态 $|\psi_0\rangle$, 即存在一个 $p_0 = 1$, 则称**纯态**和**纯系综**, 否则称**混合态**和**混合系综**.

用密度矩阵来描述系综比定义类似 $|\psi\rangle = \sum_i p_i |\psi_i\rangle$ 的概念有诸多优势, 后者不利于发展理论: 仅从概念上说, 后者描绘的是「系综平均处于哪个态矢」, 不足以推广到刻画其他我们关心的概念上.

Proposition 1.10. 设 O 是诸多产生算符和湮灭算符的乘积, 则 $\langle O \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}O)$.

Proof. 任取一组完备正交基 $\{|n\rangle\}$,

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{\rho}O) &= \sum_i p_i \text{tr}(|\psi_i\rangle \langle \psi_i| O) = \sum_i \sum_n p_i \langle n|\psi_i\rangle \langle \psi_i| O |n\rangle \\ &= \sum_i \sum_n p_i \langle \psi_i| O |n\rangle \langle n|\psi_i\rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i| O |\psi_i\rangle = \langle O \rangle. \end{aligned}$$

□

Proposition 1.11. 系综是纯的, 当且仅当 $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$.

Proof. 充分必要性都容易验证.

□

在经典统计力学中, 我们有 Liouville 方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\},$$

其中 $\rho = \rho(q, p, t)$ 表示系综的相空间坐标 (q, p, t) 在相空间某点处的概率密度, 刻画的是相空间概率的流动及守恒. 根据 Dirac 对应原理, 我们猜测存在以下动力学方程:

Theorem 1.6 [von Neumann 方程 (von Neumann equation)]. 在量子系综中, 有

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}].$$

Chapter 1. 二次量子化

Proof. 根据 *Schrödinger* 方程及其共轭式,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| = \langle\psi(t)| \hat{H},$$

于是有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= i\hbar \sum_i p_i \left(\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \frac{\partial \langle\psi(t)|}{\partial t} \right) \\ &= \sum_i p_i (\hat{H} |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| - |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| \hat{H}), \end{aligned}$$

整理右侧即得证. □

需要注意的是, von Neumann 方程与 Heisenberg 方程 ?? 运动符号相反. von Neumann 方程对 Hamilton 量无时间不依赖的要求.

下面讨论系综函数演化时量 O 的期望如何演化. 设 $\langle O \rangle(t) = \text{tr}(\hat{\rho}(t) O)$, 这是 *Schrödinger* 绘景, O 定义时不显函时间. 时间演化算符 $\hat{U}$ 满足 $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$ 为么正的, 于是

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \langle\psi(t_0)| \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0),$$

于是

$$\langle O \rangle(t) = \text{tr}(\hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) O) = \text{tr}(\hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) O \hat{U}(t, t_0)) = \text{tr}(\hat{\rho}(t_0) O_H),$$

其中 $O_H := \hat{U}^\dagger(t, t_0) O \hat{U}(t, t_0)$ 正是 O 在 Heisenberg 绘景下的表示.

Proposition 1.12. 设 O 是诸多产生算符和湮灭算符的乘积, 系综密度矩阵 $\hat{\rho} = \hat{\rho}(t)$ 函时, 则

$$\langle O \rangle(t) = \text{tr}(\hat{\rho}(t_0) O_H),$$

其中 $O_H = \hat{U}^\dagger(t, t_0) O \hat{U}(t, t_0)$ 是 O 在 Heisenberg 绘景下的表示, $\hat{U}(t, t_0)$ 满足 $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$ 是么正的时间演化算符.

在量子力学中, 系统的联合使用它们各自的 Hilbert 空间的张量积空间来描述. 这是矢量语言, 为将其推广到密度矩阵语言, 以下定理十分有用:

Theorem 1.7 [Schmidt 分解 (Schmidt decomposition)]. 设 $|\psi\rangle$ 是二分复合系统 $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ 中的任意纯态, 则存在 $\mathcal{H}_A$ 的一组正交归一集 $\{|u_i\rangle\}_i$ 和 $\mathcal{H}_B$ 的一组正交归一集 $\{|v_i\rangle\}_i$, 以

1.4. 量子系综理论

及非负实数 $\{\lambda_i\}_i$, 满足 $\sum_i \lambda_i = 1$, 使得

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^r \sqrt{\lambda_i} |u_i\rangle \otimes |v_i\rangle,$$

其中 $r \leq \min(\dim \mathcal{H}_A, \dim \mathcal{H}_B)$, 称为 **Schmidt 秩**.

在给出证明前, 先来看看这个定理有什么作用. 一般而言, 联合系统中的态总是可以双正交展开 $|\psi\rangle = \sum_{ij} c_{ij} |i\rangle \otimes |j\rangle$, 这里涉及两个指标; 而 Schmidt 分解则更强, 指出 $|\psi\rangle$ 总是可以按照一个指标正交展开. 不仅如此, 若我们从 $|\psi\rangle$ 出发求子系统的密度矩阵,

$$\hat{\rho}_A = \text{tr}_B |\psi\rangle \langle \psi| = \sum_i \lambda_i |u_i\rangle \langle u_i|, \quad \hat{\rho}_B = \text{tr}_A |\psi\rangle \langle \psi| = \sum_i \lambda_i |v_i\rangle \langle v_i|,$$

可以发现两者拥有完全相同的非零谱 $\{\lambda_i\}_i$, Schmidt 基恰是各自约化密度矩阵的本征基, 且根据 **Def. 1.14** 立刻可见 $S(\hat{\rho}_A) = S(\hat{\rho}_B) = -\sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$, 即当联合系统处于纯态时, 两个子系统的熵相同, 此时我们称这样算出来的熵为**纠缠熵 (entanglement entropy)**. 由因为联合系统是纯态, 所以 $S(\hat{\rho}_{AB}) = 0$, 子系统的熵大于联合系统! 这样的清晰在经典理论中是绝对没有的.

Proof. 现在给出定理的证明. 我们根据密度矩阵的定义, 有 $\hat{\rho}_A = \sum_{i=1}^r \lambda_i |u_i\rangle \langle u_i|$, 我们构造 $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^r |u_i\rangle |\tilde{v}_i\rangle$, 其中 $|\tilde{v}_i\rangle$ 来自某更大的系统, 我们逐步添加约束, 只要最终我们总可以在足够大的系统中获取所需的 $|\tilde{v}_i\rangle$ 就行. 令

$$\hat{\rho}_A = \text{tr}_B |\psi\rangle \langle \psi| = \text{tr}_B \sum_{ij} |u_i\rangle \langle u_i| \otimes |\tilde{v}_i\rangle \langle \tilde{v}_j| = \sum_{ij} |u_i\rangle \langle u_i| \cdot \langle \tilde{v}_j | \tilde{v}_i \rangle,$$

和 $\hat{\rho}_A$ 的定义式相比, 可知 $\langle \tilde{v}_j | \tilde{v}_i \rangle = \lambda_i \delta_{ij}$, 也就是约束. 令 $|v_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} |\tilde{v}_i\rangle$, 我们只需要令 $\mathcal{H}_A = \text{span}\{|v_i\rangle\}_i$ 即可. $\square$

Corollary 1.4 [纯化定理 (purification theorem)]. 设 $\hat{\rho}_S$ 是系统 $\mathcal{H}_S$ 上的任意密度矩阵, 则存在维度不高于系统的辅助 Hilbert 空间 $\mathcal{H}_R$ 以及纯态 $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_R$, 使得

$$\hat{\rho}_S = \text{tr}_R |\Psi\rangle \langle \Psi|.$$

Proof. 将 $\hat{\rho}_S$ 进行分解 $\hat{\rho}_S = \sum_i p_i |i_S\rangle \langle i_S|$, 令

$$|\Psi\rangle = \sum_i \sqrt{p_i} |i_S\rangle \otimes |i_R\rangle,$$

Chapter 1. 二次量子化

其中只需取 $\mathcal{H}_R = \text{span}\{|i_R\rangle\}_i$.

□

1.4.3 量子系综的密度矩阵表述

Proposition 1.13. 三种系综的密度矩阵为

$$\text{微正则: } \hat{\rho}_Z = \frac{1}{Z} \delta(E - \hat{H}), \quad (1.27)$$

$$\text{正则: } \hat{\rho}_Z = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/k_B T}, \quad (1.28)$$

$$\text{巨正则: } \hat{\rho}_Z = \frac{1}{Z} e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/k_B T}. \quad (1.29)$$

Proof. 以巨正则系综为例子, 根据 *Prop. 1.9*,

$$\hat{\rho}_Z = \frac{1}{Z} \sum_{N,i} e^{-\beta(E_{i,N} - \mu N)} |i, N\rangle \langle i, N| = \frac{1}{Z} \sum_{N,i} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} |i, N\rangle \langle i, N| = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}.$$

□

在二次量子化框架中, 固定粒子数的正则系综定义在 N 粒子子空间 $\mathcal{H}_N$ 上:

$$Z(\beta, V, N) = \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}}.$$

巨正则系综定义在整个 Fock 空间 $\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$ 上:

$$Z(\beta, \mu, V) = \text{tr}_{\mathcal{F}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}.$$

以上均可以根据对 *Prop. 1.13* 的指数部分归一化得到.

若体系是非相互作用的, 且 $\hat{H} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}$, $\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}$, 则

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}.$$

因此对 Bose 子,

$$Z_B = \prod_{\alpha} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}},$$

1.4. 量子系综理论

对 Fermi 子,

$$\mathcal{Z}_F = \prod_{\alpha} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right).$$

这给出了量子多体理论中最常用的巨配分函数显式形式.

Proposition 1.14 [Bose–Einstein 分布 (Bose–Einstein distribution), Fermi–Dirac 分布 (Fermi–Dirac distribution)]. 设体系为非相互作用量子多体系统, 且 $\hat{H} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}$, $\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}$. 在巨正则系综中, 若第 α 个单粒子态的平均占据数记为 $\bar{n}_{\alpha} := \langle \hat{n}_{\alpha} \rangle$, 则对 Bose 子有

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} - 1},$$

对 Fermi 子有

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}.$$

Proof. 由 *Prop. 1.13*, 巨正则系综的密度矩阵为 $\hat{\rho}_{\mathcal{Z}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$. 代入 $\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}$, 得 $\hat{\rho}_{\mathcal{Z}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}}$. 由于不同模的占据数算符彼此对易, 即 $[\hat{n}_{\alpha}, \hat{n}_{\gamma}] = 0$, 故指数可以拆开:

$$e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}} = \prod_{\alpha} e^{-\beta (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}}.$$

因而巨配分函数分解为

$$\mathcal{Z} = \text{tr} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \hat{n}_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \mathcal{Z}_{\alpha},$$

其中单模巨配分函数定义为 $\mathcal{Z}_{\alpha} := \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}}$. 现固定某个单粒子态 α , 该模上占据数 n_{α} 的概率为 $P_{\alpha}(n_{\alpha}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\alpha}} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}}$. 因而平均占据数为

$$\bar{n}_{\alpha} = \sum_{n_{\alpha}} n_{\alpha} P_{\alpha}(n_{\alpha}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\alpha}} \sum_{n_{\alpha}} n_{\alpha} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}}. \quad (1.30)$$

先考虑 Bose 子. 此时 $n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots$. 记 $x_{\alpha} := e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}$. 则当 $|x_{\alpha}| < 1$ 时,

$$\mathcal{Z}_{\alpha} = \sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} x_{\alpha}^{n_{\alpha}} = \frac{1}{1 - x_{\alpha}}.$$

Chapter 1. 二次量子化

又由幂级数求和公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2},$$

可得

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\mathcal{Z}_\alpha} \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} n_\alpha x_\alpha^{n_\alpha} = (1-x_\alpha) \frac{x_\alpha}{(1-x_\alpha)^2} = \frac{x_\alpha}{1-x_\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} - 1}.$$

这就是 *Bose-Einstein* 分布. 再考虑 *Fermi* 子. 由 *Pauli* 不相容原理, $n_\alpha = 0, 1$. 因而

$$\mathcal{Z}_\alpha = \sum_{n_\alpha=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)n_\alpha} = 1 + x_\alpha.$$

由 (1.30),

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\mathcal{Z}_\alpha} \sum_{n_\alpha=0}^1 n_\alpha x_\alpha^{n_\alpha} = \frac{x_\alpha}{1+x_\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} + 1}.$$

这就是 *Fermi-Dirac* 分布. □

Corollary 1.5. 若记单粒子能量为 ε , 则两种量子统计分布可统一写为

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1}, \quad (1.31)$$

其中上号 $-$ 对应 *Bose-Einstein* 分布, 下号 $+$ 对应 *Fermi-Dirac* 分布.

对 *Bose* 子, 为使单模巨配分函数收敛, 需满足

$$e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} < 1,$$

即通常要求

$$\mu < \varepsilon_\alpha.$$

特别地, 若以基态能量 ε_0 为最低能级, 则必有

$$\mu < \varepsilon_0.$$

对 *Fermi* 子则无此收敛性限制, 因为每个单粒子态至多只能占据一个粒子.

1.4.4 约化密度矩阵

我们从密度矩阵出发, 它以 Shrödinger 方程的本征态 $|\Phi_\nu\rangle$ 及其概率 w_ν 定义为

$$\hat{\rho} \equiv \sum_\nu |\Phi_\nu\rangle w_\nu \langle \Phi_\nu|.$$

$\{w_\nu\}$ 的典型选择包括微正则分布、正则分布和巨正则分布. 给定 $\hat{\rho}$, 任意 Hermite 算符 $\hat{O}$ 的期望值可写为

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}) = \sum_\nu w_\nu \langle \Phi_\nu | \hat{O} | \Phi_\nu \rangle,$$

其中 Tr 表示迹. 接着, 我们定义:

Definition 1.16 [约化密度矩阵].

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(x_1, \dots, x_n; x'_1, \dots, x'_n) &:= \langle \hat{\psi}^\dagger(x'_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(x'_n) \hat{\psi}(x_n) \cdots \hat{\psi}(x_1) \rangle, \\ &= \sum_\nu w_\nu \int dx_{n+1} \cdots dx_{\mathcal{N}_\nu} \Phi_\nu(x_1, \dots, x_n, x_{n+1}, \dots, x_{\mathcal{N}_\nu}) \Phi_\nu^*(x'_1, \dots, x'_n, x_{n+1}, \dots, x_{\mathcal{N}_\nu}), \end{aligned}$$

其中 $n = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_\nu$. 这里我们利用 **Prop. 1.5** 将结果紧凑地改写为波函数 Φ_ν 的形式. 注意在微正则与正则系综中, 粒子数 $\mathcal{N}_\nu$ 固定为 $\mathcal{N}_\nu = N$. 量 $\rho^{(n)}$ 称为 n 粒子密度矩阵. 其物理意义在 $n = 2$ 且 $x'_1 = x_1, x'_2 = x_2$ 的情形尤为直观:

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle \\ &= \sum_\nu w_\nu \int dx_3 \cdots \int dx_{\mathcal{N}_\nu} |\Psi_\nu(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{\mathcal{N}_\nu})|^2. \end{aligned} \quad (1.32)$$

该式正比于一对粒子同时位于 x_1 与 x_2 的概率. 因此, 约化密度矩阵为多粒子关联的描述提供了自然的框架.

约化密度矩阵涉及 $2n$ 个场算符乘积的期望值. 应如何计算? 对于巨正则系综中的理想气体这一特例, Bloch-de Dominicis 定理 [BD58] 提供了简洁的计算方法. 我们的证明遵循 Gaudin 给出的简化推导 [Gau60], 其思路尤为初等且易于理解.

考虑 $\hat{H}_0$ 描述的非相互作用体系. 由于我们在巨正则系综中工作, 从中减去化学势 μ 与粒子数算符 $\hat{\mathcal{N}}$ 的项, 定义

$$\hat{K}_0 \equiv \hat{H}_0 - \mu \hat{\mathcal{N}} = \int dx \hat{\psi}^\dagger(x) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mu \right] \hat{\psi}(x) = \sum_q (\varepsilon_q - \mu) \hat{c}_q^\dagger \hat{c}_q,$$

Chapter 1. 二次量子化

写出哈密顿量的本征函数

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r}_1) \right] \varphi_q(\xi_1) = \varepsilon_q \varphi_q(\xi_1),$$

并展开场算符 ψ 、 $\psi^\dagger$ 为

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_q \hat{c}_q \varphi_q(\xi), \quad \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \sum_q \hat{c}_q^\dagger \varphi_q^*(\xi).$$

其中 $\hat{c}_q$ 满足对易 (反对易) 关系

$$[\hat{c}_q, \hat{c}_{q'}^\dagger]_\pm = \delta_{qq'}, \quad [\hat{c}_q, \hat{c}_{q'}]_\sigma = [\hat{c}_q^\dagger, \hat{c}_{q'}^\dagger]_\pm = 0.$$

将巨正则系综的分布代入密度矩阵的定义, 得到密度矩阵

$$\hat{\rho} = \sum_\nu |\Phi_\nu\rangle e^{\beta\Omega - \beta(\mathcal{E}_\nu - \mu\mathcal{N}_\nu)} \langle\Phi_\nu| = \sum_\nu e^{\beta\Omega - \beta\hat{K}_0} |\Phi_\nu\rangle \langle\Phi_\nu| = e^{\beta(\Omega - \hat{K}_0)}. \quad (1.33)$$

作为准备, 我们先证明算符恒等式

$$\hat{c}_q e^{-\beta\hat{K}_0} = a_q e^{-\beta\hat{K}_0} \hat{c}_q, \quad a_q \equiv e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu)}, \quad (1.34)$$

$$\hat{c}_q^\dagger e^{-\beta\hat{K}_0} = \frac{1}{a_q} e^{-\beta\hat{K}_0} \hat{c}_q^\dagger. \quad (1.35)$$

式 (1.35) 是 (1.34) 的厄米共轭, 因此只需证明后者. 定义

$$\hat{c}_q(\beta) \equiv e^{\beta\hat{K}_0} \hat{c}_q e^{-\beta\hat{K}_0}. \quad (1.36)$$

对 (1.36) 关于 β 求导, 代入 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 并利用对易关系, 得到

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{c}_q(\beta)}{d\beta} &= e^{\beta\hat{K}_0} (\hat{K}_0 \hat{c}_q - \hat{c}_q \hat{K}_0) e^{-\beta\hat{K}_0} \\ &= e^{\beta\hat{K}_0} \sum_{q'} (\varepsilon_{q'} - \mu) \left(\hat{c}_{q'}^\dagger \hat{c}_{q'} \hat{c}_q - \hat{c}_q \hat{c}_{q'}^\dagger \hat{c}_{q'} \right) e^{-\beta\hat{K}_0} \\ &= e^{\beta\hat{K}_0} \sum_{q'} (\varepsilon_{q'} - \mu) \left[\hat{c}_{q'}^\dagger \sigma \hat{c}_q \hat{c}_{q'} - \left(\delta_{qq'} + \sigma \hat{c}_{q'}^\dagger \hat{c}_q \right) \hat{c}_{q'} \right] e^{-\beta\hat{K}_0} \\ &= -e^{\beta\hat{K}_0} (\varepsilon_q - \mu) \hat{c}_q e^{-\beta\hat{K}_0} \\ &= -(\varepsilon_q - \mu) \hat{c}_q(\beta). \end{aligned} \quad (1.37)$$

1.4. 量子系综理论

该一阶微分方程结合 (1.36) 的初始条件 $\hat{c}_q(0) = \hat{c}_q$ 解得

$$\hat{c}_q(\beta) = e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu)} \hat{c}_q. \quad (1.38)$$

将 (1.36) 与 (1.38) 的右端相等, 并左乘 $e^{-\beta K_0}$ 即得 (1.34), 证毕.
下面给出主定理.

Theorem 1.8 [Bloch–de Dominicis 定理 (Bloch–de Dominicis theorem)]. 设 $\hat{C}_j$ 表示 $\hat{c}_{q_j}$ 或 $\hat{c}_{q_j}^\dagger$, 则

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle &\equiv \text{Tr} \left[e^{\beta(\Omega - K_0)} \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \right] \\ &= \sum_{\hat{P}}' \sigma^P \langle \hat{C}_{p_1} \hat{C}_{p_2} \rangle \langle \hat{C}_{p_3} \hat{C}_{p_4} \rangle \cdots \langle \hat{C}_{p_{2n-1}} \hat{C}_{p_{2n}} \rangle, \end{aligned}$$

其中 $\sum_{\hat{P}}'$ 表示对置换的受限求和

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & 2n-1 & 2n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \cdots & p_{2n-1} & p_{2n} \end{pmatrix},$$

满足约束

$$p_1 < p_2, \quad p_3 < p_4, \quad \cdots, \quad p_{2n-1} < p_{2n}, \quad p_1 < p_3 < \cdots < p_{2n-1}.$$

上式也是 Wick 分解的一种. 约束条件的第一条保证了在 Wick 分解中每一对算符的相对次序得以保留, 第二条则避免对相同分解的重复计数.

Proof. 为证明 *Thm. 1.8*, 以下约定 σ 代表 Bose 子和 Fermi 子的符号, 我们将对易关系统一写作

$$[\hat{C}_i, \hat{C}_j]_\sigma = (i, j), \quad (i, j) \equiv \begin{cases} \delta_{ij} & : \hat{C}_i = \hat{c}_{q_i}, \hat{C}_j = \hat{c}_{q_j}^\dagger \\ -\sigma \delta_{ij} & : \hat{C}_i = \hat{c}_{q_i}^\dagger, \hat{C}_j = \hat{c}_{q_j} \\ 0 & : \text{否则} \end{cases} \quad (1.39)$$

由于 (i, j) 为常数, 我们将 *Thm. 1.8* 左端的 $\hat{C}_1$ 依次移到最右:

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle &= \langle [(1, 2) + \sigma \hat{C}_2 \hat{C}_1] \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle \\ &= (1, 2) \langle \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma \langle \hat{C}_2 [(1, 3) + \sigma \hat{C}_3 \hat{C}_1] \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle \\ &= (1, 2) \langle \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma(1, 3) \langle \hat{C}_2 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \cdots \\ &\quad + \sigma^{2n-2} (1, 2n) \langle \hat{C}_2 \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n-1} \rangle + \sigma^{2n-1} \langle \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \hat{C}_1 \rangle \end{aligned} \quad (1.40)$$

Chapter 1. 二次量子化

最后一项利用 *Thm. 1.8* 的期望定义以及 (1.33)、(1.34) 可改写为

$$\langle \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \hat{C}_1 \rangle = a_1^\eta \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle, \quad \eta = \begin{cases} 1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_{q_1} \\ -1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_{q_1}^\dagger \end{cases} \quad (1.41)$$

将 (1.40) 与 (1.41) 结合, 原始期望可写为

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle &= \frac{(1,2)}{1 - \sigma a_1^\eta} \langle \hat{C}_3 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma \frac{(1,3)}{1 - \sigma a_1^\eta} \langle \hat{C}_2 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle \\ &\quad + \cdots + \sigma^{2n-2} \frac{(1,2n)}{1 - \sigma a_1^\eta} \langle \hat{C}_2 \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n-1} \rangle \end{aligned} \quad (1.42)$$

当 $n = 1$ 时化为

$$\langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \rangle = \frac{(1,2)}{1 - \sigma a_1^\eta}, \quad \eta = \begin{cases} 1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_{q_1} \\ -1 & : \hat{C}_1 = \hat{c}_{q_1}^\dagger \end{cases} \quad (1.43)$$

将其代回 (1.42) 得到递推关系

$$\begin{aligned} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle &= \langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \rangle \langle \hat{C}_3 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle + \sigma \langle \hat{C}_1 \hat{C}_3 \rangle \langle \hat{C}_2 \hat{C}_4 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle \\ &\quad + \cdots + \sigma^{2n-2} \langle \hat{C}_1 \hat{C}_{2n} \rangle \langle \hat{C}_2 \hat{C}_3 \cdots \hat{C}_{2n-1} \rangle \end{aligned}$$

该递推每步将算符数减少 2, 从而证明了 *Thm. 1.8*. 求和条件显然满足. $\square$

关于 Bloch–De Dominicis 定理有三点备注. 第一, *Thm. 1.8* 中的每个 $\hat{C}_j$ 最初都指定为单粒子 Schrödinger 方程的本征算符. 然而, 对任意线性组合 $\hat{B}_k = \sum_j U_{kj} \hat{C}_j$, 定理仍成立:

$$\langle \hat{B}_1 \hat{B}_2 \cdots \hat{B}_{2n} \rangle = \sum_{\hat{P}} \sigma^P \langle \hat{B}_{p_1} \hat{B}_{p_2} \rangle \langle \hat{B}_{p_3} \hat{B}_{p_4} \rangle \cdots \langle \hat{B}_{p_{2n-1}} \hat{B}_{p_{2n}} \rangle \quad (1.44)$$

事实上, 只需将上式左端改写回 $\hat{C}_j$, 应用 *Thm. 1.8*, 再恢复 $\sum_j U_{kj}$ 即可. 特别地, $\hat{B}_k$ 可以混合 $\hat{c}_{q_j}$ 与 $\hat{c}_{q_j}^\dagger$, 这在超导中会出现.

作为定理的一个简单应用, 考虑正常 (非相互作用) 体系的两粒子密度矩阵 (1.32). 其 Wick 分解如下进行. 我们通过给每对算符做标记来枚举不同分解:

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) &\equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle \\ &= \left\langle \overbrace{\hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \hat{\psi}(x_1)} \right\rangle + \left\langle \overbrace{\hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \hat{\psi}(x_1)} \right\rangle \end{aligned}$$

1.4. 量子系综理论

其中我们利用了正常态下仅含湮灭算符的期望为零的事实. 依次把配对算符从左向右移到一起, 每交换一次算符引入一个因子 $\sigma = \pm 1$, 得到

$$\rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) = \sigma^2 \left\langle \overline{\psi^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_1)} \overline{\psi^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2)} \right\rangle + \sigma \left\langle \overline{\psi^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_2)} \overline{\psi^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1)} \right\rangle$$

最后, 我们给每一对相连的算符加上括号并去掉通用符号, 得到

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_1) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_2) \rangle + \sigma \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_2) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle \\ &= \rho^{(1)}(x_1, x_1) \rho^{(1)}(x_2, x_2) + \sigma \rho^{(1)}(x_2, x_1) \rho^{(1)}(x_1, x_2) \end{aligned}$$

因此两粒子密度矩阵可用一粒子密度矩阵 $\rho^{(1)}(x_1, x_2) \equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle$ 表示.

第二, 我们将 **Thm. 1.8** 扩展到 Bose-Einstein 凝聚相, 其中基态被宏观数目的粒子占据. 把 $\hat{\psi}(x)$ 写为凝聚波函数与剩余场之和:

$$\Psi(x) \equiv \langle \hat{\psi}(x) \rangle$$

以及

$$\hat{\psi}(x) \equiv \Psi(x) + \sum_q' \hat{c}_q \varphi_q(x) \equiv \Psi(x) + \hat{\phi}(x), \quad (1.45)$$

并仅将定理应用于去掉基态的 $\hat{\phi}(x)$. 只有当允许对最低能态占据数作叠加时, $\langle \hat{\psi}(x) \rangle \neq 0$ 才可能, 这会得到物理合理的两粒子关联. 关于 $\langle \hat{\psi}(x) \rangle \neq 0$ 的合理性, 可参见 [And66].

一粒子密度矩阵于是成为

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(x_1, x_2) &\equiv \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_1) \rangle = \Psi(x_1) \Psi^*(x_2) + \langle \hat{\phi}^\dagger(x_2) \hat{\phi}(x_1) \rangle \\ &= \Psi(x_1) \Psi^*(x_2) + \sum_q' \varphi_q(x_1) \varphi_q^*(x_2) \bar{n}_q, \end{aligned}$$

这里用到 $\langle \hat{\phi}(x) \rangle = 0$ 以及 $\langle \hat{c}_{q'}^\dagger \hat{c}_q \rangle = \delta_{q'q} \bar{n}_q$.

对于两粒子密度矩阵, 在 (1.32) 中代入 (1.45), 并且只将定理 (1.40) 应用于满足 $\langle \hat{\phi} \rangle = 0$ 与 $\langle \hat{\phi} \hat{\phi} \rangle = 0$ 的 $\hat{\phi}$, 得到

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(x_1, x_2; x_1, x_2) &= |\Psi(x_1)|^2 |\Psi(x_2)|^2 + |\Psi(x_1)|^2 \langle \hat{\phi}^\dagger(x_2) \hat{\phi}(x_2) \rangle + |\Psi(x_2)|^2 \langle \hat{\phi}^\dagger(x_1) \hat{\phi}(x_1) \rangle \\ &\quad + \Psi(x_1) \Psi^*(x_2) \langle \hat{\phi}^\dagger(x_1) \hat{\phi}(x_2) \rangle + \Psi(x_2) \Psi^*(x_1) \langle \hat{\phi}^\dagger(x_2) \hat{\phi}(x_1) \rangle \\ &\quad + \langle \hat{\phi}^\dagger(x_1) \hat{\phi}(x_1) \rangle \langle \hat{\phi}^\dagger(x_2) \hat{\phi}(x_2) \rangle + \langle \hat{\phi}^\dagger(x_1) \hat{\phi}(x_2) \rangle \langle \hat{\phi}^\dagger(x_2) \hat{\phi}(x_1) \rangle \\ &= \rho^{(1)}(x_1, x_1) \rho^{(1)}(x_2, x_2) + \sigma \rho^{(1)}(x_2, x_1) \rho^{(1)}(x_1, x_2) - |\Psi(x_1)|^2 |\Psi(x_2)|^2, \end{aligned}$$

其中最后一步我们为日后方便取 $\sigma = 1$, 并将 $\rho^{(2)}$ 用 $\rho^{(1)}$ 表示.

Chapter 1. 二次量子化

最后需要指出, 定理 **Thm. 1.8** 不适用于正则与微正则系综. 的确, 在巨正则系综中, 一粒子期望值

$$\langle \hat{c}_{q_1}^\dagger \hat{c}_{q_2} \rangle = \delta_{q_1 q_2} \bar{n}_{q_1}, \quad \langle \hat{c}_{q_1} \hat{c}_{q_2}^\dagger \rangle = \delta_{q_1 q_2} (1 + \sigma \bar{n}_{q_1}), \quad \langle \hat{c}_{q_1} \hat{c}_{q_2} \rangle = \langle \hat{c}_{q_1}^\dagger \hat{c}_{q_2}^\dagger \rangle = 0 \quad (1.46)$$

(其中 $\bar{n}_{q_1}$ 由 **Prop. 1.14** 给出) 可由 (1.43) 直接得到. 然而在 (1.43) 中简单令 $\mu \rightarrow 0$ 并不能给出正则系综的一粒子期望, 因为 **Thm. 1.8** 依赖会改变粒子数的过程, 而这在正则与微正则系综中被禁止.