

多体问题的量子论方法

刘福绥

高国儒

物 理 学 会

一 九 七 九 年 八 月

目 录

第一章	多体问题基本概念	1-1
§ 0.1	多体问题	1-1
§ 0.2	准粒子	1-1
第二章	二次量子化	2-1
§ 1.	引 言	2-1
§ 2.	二次量子化的 Schrödinger	2-2
§ 2.1	Schrödinger 方程的表象变换	2-2
§ 2.2	玻色子	2-5
§ 2.3	粒子的表象、产生算符 消灭算符	2-13
§ 2.4	费米子	2-17
§ 3.	场算符	2-19
§ 4.	简并电子气	2-23
第三章	T-O-K 量子场论方法	3-1
§ 1.1	表 象	3-1
§ 1.2	薛丁格表象	3-1
§ 1.3	表森堡表象	3-1
§ 2	格林函数	3-12
§ 2.1	定义、自由粒子格林函数	3-12
§ 2.2	解析性	3-17

§ 2.3	格林函数的物理意义	3-23
§ 2.4	有外场时的格林函数	3-28
§ 3	图解法的基本规则	3-30
§ 3.1	从变量 N 到变量 M 的变换	3-30
§ 3.2	维克定理	3-31
§ 3.3	费曼图	3-34
§ 4	格林函数微扰论的图形分析	3-40
§ 4.1	坐标空间图解法	3-40
§ 4.2	动量空间图解法 (动量指动量频率 或四维动量)	3-46
§ 5.1	部分求和	3-53
§ 5.2	戴逊方程	3-55
§ 5.3	交叠度电子气中的准电子	3-64
§ 5.4	相互作用重态化	3-68
§ 5.5	格林函数重态化	3-71
§ 5.6	顶角重态化	3-73
§ 5.7	梯形图近似散射振幅	3-75
§ 5.8	代逊方程的解析推导基态能量	3-79
§ 5.9	计标对泡图 Tiedel 振荡	3-80

第一章 多体问题基本概念

§ 0 1、多体问题

※ 多体（粒子）体系：它是由许多粒子组成的体系，可以包括如下两类：

由大量的微观粒子组成，例如固体、液体、气体、等离子体等；

由少量的微观粒子组成，例如一个原子核，甚至一个“基本粒子”，因为它们也是由许多更基本的粒子组成的。

※ 多体问题所研究的体系的两个要素：

由许多粒子组成；

粒子间有相互作用。

※ 多体问题定义：研究多粒子体系中粒子之间的相互作用对多粒子体系行为的影响及处理它的普遍方法。

※ 二次量子化：二次量子化本身是处理多体问题的有效方法，更重要的作用是作为过渡到多体问题量子场论方法的桥梁。

※ 量子场论方法：一九五〇年到一九五六年完成了一系列量子场论（特别是格林函数及费曼图）在多体问题应用的工作，从此许多重要的多体问题成果是采用量子场论方法处理的。

§ 0 2、准粒子

例 1、在经典物理范围内，已经可以理解准粒子概念。设有经典电解质，其中有等量的正负离子。在一个离子的周围，由于库仑作用，总是有较多的异号电荷离子，在这个离子运动时，虽然该离子周围的异号电荷离子不断变化，但是平均来说总是有异号电荷离子相伴随，准粒子可由以下等式表示：

真实粒子 + 其它粒子的外套或“云” = 准粒子

实际粒子形成准粒子后，因屏蔽作用，可以近似地看成相互独立的。准粒子的有效质量将和自由粒子质量不相等。

用量子场论的语言表达为：

裸粒子 + “云”或衣服 = 穿衣粒子或物理粒子或重态化粒子

真实粒子之间的相互作用称为裸作用，准粒子之间的相互作用称为有效的或穿衣的或重态化的相互作用。

准粒子性质：

近独立性：裸粒子“穿衣”后，互作用减弱；

有限大小的寿命；

自由准粒子有新的色散关系、 $\epsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \epsilon' = \frac{p^2}{2m^*}$ 。

$\epsilon_{\text{准粒子}} - \epsilon_{\text{裸粒子}} = \epsilon_{\text{自能}}$ ，粒子以多粒子体系为媒介，与自身作用产生云，改变了自身的能量。

例2、量子体系：电子气中的准电子，电子分布在均匀正电荷背景中称为电子气，金属的自由电子气模型有十分成功的原因形成了准粒子，准粒子之间相互作用弱。

例3、准核子，尽管原子核内有强的短程力，但核的壳层模型表明核子间是近独立的，这里近独立的粒子不是核子本身，而是准核子。

例4、金属中单个电子。点阵离子是固定不动的，点阵离子不会追随电子而构成“运动的云”。然而静止不动的点阵离子和电子可以经由相互作用而使电子质量改变为有效质量，这仍可以说电子周围有“相互作用的云”。

例5、博格当波夫准粒子 (bogolons)。这是超导体中的元激发，人们也称为准粒子，但是实际上它们的结构和上面描写的“粒子加云”的图景完全不同，它们是由处在 $(+\vec{k}\uparrow)$ 的电子和 $(-\vec{k}\downarrow)$ 的空穴线性组合而成的。

§03、集体激发

在多粒子体系中还有另外一类假想的粒子，它们和准粒子不同，它们是体系中全体粒子的、类似波的、集体的运动。

例1、plasmons：用高能电子轰击薄金属箔，在箔中有可能建立起电子气密度的频率为 ω_p 的正弦振荡，称为等离子体波。这种波可能想象为由低密度区的“空穴”和高密度区的多余电子组成。和光波量子化为光子一样，等离子体波量子化为 $E_p = \hbar\omega_p$ ，称为plasmons

例2、声子：声波是固体中晶体点阵的正弦振荡，其量子化称为声子。

例3、Magnons：在铁磁体中有自旋角动量密度的规则起伏，称为自旋波，其量子化称为magnons。

例4、核量子：在原子核中也有各种振动，与它们相联系的量子也是集体激发。

第二章 二次量子化

§1. 引言

§2. 二次量子化的 Schrodinger 方程

§2.1. Schrodinger 方程的表象变换

§2.2. 玻色子

§2.3. 粒子的表象、产生算符、消灭算符

§2.4. 费米子

§3. 场算符

§4. 例：简并电子气

§1. 引言

我们讨论的对象是由 N 个粒子组成的体系。此体系的哈密顿量为：

$$H = \sum_{k=1}^N T(x_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l) \quad (2.1.1)$$

x_k ：第 k 个粒子的坐标，包括空间坐标 $\vec{r}$ 及自旋角动量的 Z 分量 S_z 。对电子来说自旋 S_z 只有二个取值 ($\pm \frac{\hbar}{2}$)。

$T(x_k)$ ：第 k 个粒子的动能加上第 k 个粒子在势场中的势能。

$$T(x_k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\vec{r}_k} + U(x_k)$$

$V(x_k, x_l)$ ：假设粒子间相互作用是二体作用。它代表第 k

个粒子和 l 个粒子的相互作用。因为它是相互作用，故 $k \neq l$ 。又因为 (2.1.1) 式求和号中， k 和 l 都可独立的从 1 变到 N (但 $k \neq l$)，每一对粒子的相互作用重复计算一次，故 (1.11) 式有 $1/2$ 因子。

体系的含时间 Schrodinger 方程为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = H \bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N, t) \quad (2.1.2)$$

如果能在一定的边界条件下解出方程中的多体波函数 $\bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N, t)$ ，则可求出体系的各种性质。但，我们面对的是由大量粒子组成的体系，严格求解 Schrodinger 方程做不到。因此，需要想别的方法，而且为了求出很大一部分物理量，这样作也是不必要的。目前在多粒子体系的量子理论中作为处理问题的一种方法，是应用二次量子化，量子场论，特别是应用格林函数，已经很有成效。这些术语是什么意思？有什么优越性？将在适当地方交代。下面通过对 Schrodinger 方程作表象变换的途径，介绍二次量子化方法。这种讲法最易于接受，也最易于和应用联系起来。(2.1.2) 式可称为一次量子化的 Schrodinger 方程。

§2. 二次量子化的 Schrodinger 方程

§2.1 Schrodinger 方程的表象变换

推导过程不须要记住，但是为了自然地引出一些结论，应当读一下，能把符号和规定搞清楚，这一段的学习是极其容易的。为了讨论问题的方便，从连续谱变到分立谱。

多体波函数 $\bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N, t)$ 可用单粒子波函数展开为：

$$\bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N, t) = \sum_{E_1, \dots, E_N} C(E_1, \dots, E_N, t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N) \quad (2.2.1)$$

$\psi_{E_k}(x_k)$ ：单粒子波函数。 E 的下指标标记粒子。

E : 单粒子态的完备集合。例如对于电子

E 代表动量 P 和自旋 S_z 。对于无自旋的玻色子 (光子、声子), 它代表动量 P 。

E_k : 在 E 标上下角标 k , 则代表第 k 个粒子的单粒子态的完备集合, 即第 k 个粒子的 E 。

为了方便起见, 以下先假定粒子没有自旋, 并把各种态 (不同的 E) 排成一定次序 (1, 2, 3, ..., r , s , t , ..., ∞)。这相当于把各各值 E 编号, 并不是排大小。把 (2.1) 式代入 (2.1.2) 式, 用 $\psi_{E_1}^*(x_1) \dots \psi_{E_N}^*(x_N)$ 乘方程两端, 再对全

N 空间坐标求积分 (已设无自旋):

$$\int dx_1 \dots dx_N \psi_{E_1}^*(x_1) \dots \psi_{E_N}^*(x_N) \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{E_1' \dots E_N'} C(E_1' \dots E_N', t) \psi_{E_1'} \dots \psi_{E_N'}(x_N) \right]$$

$$= \int dx_1 \dots dx_N \psi_{E_1}^*(x_1) \dots \psi_{E_N}^*(x_N) \left[\sum_{k=1}^N T(x_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l) \right] \sum_{E_1' \dots E_N'} C(E_1' \dots E_N', t) \psi_{E_1'} \dots \psi_{E_N'}(x_N)$$

由 $\psi_{E_k}(x_k)$ 的正交归一性:

$$\int \psi_{E_k}^*(x_k) \psi_{E'_k}(x_k) dx_k = \delta_{E_k E'_k} = \begin{cases} 1 & \text{当 } E_k = E'_k \\ 0 & \text{当 } E_k \neq E'_k \end{cases}$$

得出:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C(E_1, E_2, \dots, E_N, t) = \sum_{k=1}^N \sum_{W'} \left(\int dx_k \psi_{E_k}^*(x_k) T(x_k) \psi_W(x_k) \right) C(E_1, \dots, E_{k-1}, W, \dots, E_{k+1}, \dots, E_N, t) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N \sum_{W'} \iint dx_k dx_l \psi_{E_k}^*(x_k) \psi_{E_l}^*(x_l) V(x_k, x_l) \psi_W(x_k) \psi_{W'}(x_l) \times C(E_1, \dots, E_{k-1}, W, E_{k+1}, \dots, E_{l-1}, W', E_{l+1}, \dots, E_N, t) \quad (2.2.2)$$

其中 W, W' 也是单粒子态的标记, 即也是单粒子态的完备集合。

一组 $E_1, \dots, E_N$ 有一个方程, 因此 (2.2) 式型的方程有无穷多个, 而且这些方程是耦合的, 它们都是 E 表象中的 Schrodinger 方程。以下应用相同粒子体系的全同性原理。希望进一步把粒子的统计性反映到方程中去。

我们知道, 相同粒子组成的体系遵从全同性原理, 即: 相同粒子的交换不引起新的体系的量子态。以 P_{ij} 表示第 i 个粒子和第 j 个粒子调换的操作, 则 $P_{ij} \Psi(\dots x_i \dots x_j \dots t) = \Psi(\dots x_j \dots x_i \dots t) = \lambda \Psi(\dots x_i \dots x_j \dots t)$

第二个等号是根据全同性原理得出的。为求出 λ 两次应用 P_{ij} 得到

$$P_{\text{交换}} P_{\text{交换}} \Psi = \Psi = \lambda^2 \Psi \quad \therefore \lambda = \pm 1$$

于是全同性原理在数学上表示为:

$$\Psi(\dots x_i \dots x_j \dots t) = \pm \Psi(\dots x_j \dots x_i \dots t) \quad (2.2.3)$$

实验发现自旋为零或 $\frac{\hbar}{2}$ 的偶数倍的粒子取 + 号, 叫玻色子, 其波函数是对称的。而自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的奇数倍的粒子取负号, 叫费米子, 其波函数是反对称的。公式 (2.2.3) 成立的充分必要条件是展开系数 $C(E_1, \dots, E_N, t)$ 在两种量子数 E_i 和 E_j 交换时对称或反对称:

$$C(\dots E_i \dots E_j \dots t) = \pm C(\dots E_j \dots E_i \dots t) \quad (2.2.4)$$

下面证明其充分性, 即有 (2.4) 则必有 (2.3):

$$\begin{aligned} \Psi(\dots x_i \dots x_j \dots t) &= \sum_{E_1 \dots E_N} C(\dots E_i \dots E_j \dots t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_i}(x_i) \dots \psi_{E_j}(x_j) \dots \psi_{E_N}(x_N) \\ &= \sum_{E_1 \dots E_N} \pm C(\dots E_j \dots E_i \dots t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_j}(x_j) \dots \psi_{E_i}(x_i) \dots \psi_{E_N}(x_N) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \pm \sum_{E_1, \dots, E_N} C(\dots E_j \dots E_i \dots t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_j}(x_j) \dots \psi_{E_i}(x_i) \dots \psi_{E_N}(x_N) \\
 &= \pm \bar{\Psi}(\dots x_j \dots x_i \dots t)
 \end{aligned}$$

证明其必要性、即有 (2.2.3) 则必有 (2.2.4) (略)。

因此, 可以认为波函数 $C(E_1, \dots, E_N, t)$ 也有和 $\Psi(x_1, \dots, x_N, t)$ 相同的对称性或反对称性。下节要分别两种情况作深入的讨论。

§ 2.2, 玻色子

本段要给出考虑到粒子统计性的 Schrodinger 方程。其波函数的变号是在各单粒子能级上的粒子数。这时波函数的表象是占据数表象, 又名粒子数表象。

玻色粒子组成的体系特点是波函数 C 有对称性。在 $C(E_1, \dots, E_N, t)$ 中的 $E_1, \dots, E_N$ 、它们的每一个都可以独立的取从 1 到 ∞ 的编号值。即每一个粒子可以占据无限多单粒子态中的任何一个态, 对于一组给定的 $E_1, \dots, E_N$ 、共有 N 个数, 其中可以取相同的值。为方便起见, 把量子数 $E_1, \dots, E_N$ 整理一下, 使相同数值的量子数放到一起, 如:

$$C(121324 \dots t) C(\underbrace{111 \dots}_{\text{共 } n_1 \text{ 个}} \underbrace{222 \dots}_{\text{共 } n_2 \text{ 个}} \dots t) \quad (2.2.5)$$

(2.2.5) 式包含了 C 的对称性 (2.2.5) 式右方写法很重要, 这样一来, 不必一一指明 N 个粒子中的每一个各处在哪一单粒子态上了。

定义:

$$C(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) = C(\underbrace{111 \dots}_{n_1 \text{ 个}} \underbrace{222 \dots}_{n_2 \text{ 个}} \dots t) \quad (2.2.6)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N \quad (2.2.7)$$

$(n_1, n_2, \dots, n_\infty)$ 称为一种分布, n_i 的下指标是标记量子态的, 即 E_i 的编号, 不是标记粒子的。在各单粒子量子态中占据的粒子数是多种多样的。 $\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)$ 则是粒子数分布和时间的函数。

设多粒子波函数 Ψ 是归一化的:

$$\int |\Psi|^2 dx_1, \dots, dx_N = 1 \quad (2.2.8)$$

则从单粒子波函数的正交性, 立即得出:

$$\sum_{E_1, \dots, E_N} |C(E_1, \dots, E_N, t)|^2 = 1 \quad (2.2.9)$$

(2.2.9) 式中的求和方式可以变换一下 (交换的根据仍然是 $\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)$ 的对称性), 分成两步进行。先对一组固定的分布 $(n_1, \dots, n_\infty)$ 求和 (分布一定, 并不能把 $(E_1, \dots, E_N)$ 的取值方法固定成一种), 这时此求和中的每一个 $C(E_1, \dots, E_N, t)$ 都等于 $\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)$, 所以

$$\sum_{\substack{E_1, \dots, E_N \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} |C(E_1, \dots, E_N, t)|^2 = \sum_{\substack{E_1, \dots, E_N \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} |\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)|^2 = |\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{E_1, \dots, E_N \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} 1$$

然后再对各种可能的分布求和。于是有:

$$\sum_{E_1, \dots, E_N} |C(E_1, \dots, E_N, t)|^2 = \sum_{n_1, \dots, n_\infty} |\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{E_1, \dots, E_N \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} 1 = 1 \quad (2.2.10)$$

在 $\sum_{E_1, \dots, E_N} |C(E_1, \dots, E_N, t)|^2$ 中有多少项和 $\bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t)$ 相同呢? 也就是说

$\sum_{E_1, \dots, E_N} 1 = ?$ 为此先看四个自旋为 0 的玻色子作例子。设其分布

数为 $(n_1, \dots, n_\infty) = (3, 0, 1, 0, \dots)$ 即三个粒子占据

2-7

第一态，号子数标记为1，一个粒子占据第四态， $E=4$ ，

$(3, 0, 0, 1, 0, \dots)$ 这种分布所对应的 (E_1, E_2, E_3, E_4) 取值方法有四种： $(1, 1, 1, 4)$ ， $(1, 1, 4, 1)$ ， $(1, 4, 1, 1)$ ， $(4, 1, 1, 1)$ 。这相当于四个物体分成两组，一组三个，一组一个，问有多少种分法？这是求组合数。

易见对 $(n_1, \dots, n_\infty)$ 分布，它所对应的 $(E_1, \dots, E_N)$ 取值方

法有 $\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!}$ 于是得出：

$$\sum_{n_1, \dots, n_\infty} \left| \bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t) \right|^2 \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!} = 1 \quad (2.2.11)$$

n_i 的取值有总粒子数 N 一定这一自然的限制条件，即： $\sum_{i=1}^N n_i = N$ ，

因此(2.2.10)式中将出现0，规定 $0! = 1$ 。为使(2.10)

写的更加紧凑些，引入另一系数，定义为：

$$f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) = \left[\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!} \right]^{1/2} \bar{C}(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) \quad (2.2.12)$$

则归一化条件(2.2.10)化为：

$$\sum_{n_1, \dots, n_\infty} \left| f(n_1, \dots, n_\infty, t) \right|^2 = 1 \quad (2.2.13)$$

原来的多体波函数展开形式可改写为：

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, \dots, x_N, t) &= \sum_{E_1, \dots, E_N} \bar{C}(E_1, E_2, \dots, E_N, t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N) \\ &= \sum_{E_1, \dots, E_N} \bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N) \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_\infty} \bar{C}(n_1, \dots, n_\infty, t) \sum_{E_1, \dots, E_N} \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n_1 \cdots n_\infty} f(n_1 \cdots n_\infty t) \left(\frac{\pi n_i!}{N!} \right)^{1/2} \sum_{\substack{E_1 \cdots E_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} \psi_{E_1}(x_1) \cdots \psi_{E_N}(x_N) \\
 &= \sum_{n_1 \cdots n_\infty} f(n_1 \cdots n_\infty t) \Phi_{n_1, n_2, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_N) \quad (2.2.14)
 \end{aligned}$$

$$\text{定义: } \Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_N) = \left(\frac{\pi n_i!}{N!} \right)^{1/2} \sum_{\substack{E_1 \cdots E_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} \psi_{E_1}(x_1) \cdots \psi_{E_N}(x_N) \quad (2.2.15)$$

$\Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_N)$ 有如下的性质:

(1) 正交归一性: 易证

$$\int dx_1 \cdots dx_N \Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}^*(x_1, \cdots, x_N) \Phi_{n'_1, \cdots, n'_\infty}(x_1, \cdots, x_N) = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \cdots \delta_{n_\infty, n'_\infty} \quad (2.2.16)$$

(2) 交换对称性:

$$\Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots) = \Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots) \quad (2.2.17)$$

(3) 完备性: (2.2.13)式已经表示出任何一个对称的函数可以用 $\Phi_{n_1, \cdots, n_\infty}(x_1, \cdots, x_N)$ 为基底展开。

用简单的例子来说明性质(1)和(2)。仍取四个无自旋波色子, 三个处在第一态 $E=1$, 一个处在第四态 $E=4$, 则此四个粒子的函数, 由定义(2.15)式知:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{3, 0, 0, 1, 0, \cdots}(x_1, x_2, x_3, x_4) &= \left(\frac{3! 0! 0! 1! 0! \cdots}{4!} \right)^{1/2} [\psi_1(x_1) \psi_1(x_2) \psi_1(x_3) \psi_4(x_4) \\
 &+ \psi_1(x_1) \psi_1(x_2) \psi_4(x_3) \psi_1(x_4) + \psi_1(x_1) \psi_4(x_2) \psi_1(x_3) \psi_1(x_4) + \psi_4(x_1) \psi_1(x_2) \psi_1(x_3) \psi_1(x_4)]
 \end{aligned}$$

在 $\Phi_{3, 0, 0, 1, 0, \cdots}(x_1, x_2, x_3, x_4)$ 中交换两粒子 x_2 和 x_3 坐标, 只

2~9

不过是把上式右方之第二和第三项交换位置而已。从单粒子波函数的正交归一性即知 $\bar{C}$ 的正交归一性。

下再分析 (2.2.2) 式, 要记住这里的 $E_1, \dots, E_N$ 是一组给定的量子数系列, 其分布为 $(n_1, \dots, n_\infty)$ 。先看第一项, 引用 D I Y a C 符号, 及 $\bar{C}$ 定义式 (2.2.6) 可改写为:

$$\sum_{k=1}^N \sum_W \langle E_k | T | W \rangle C(E_1, \dots, E_{k-1}, E_N, t) = \sum_{k=1}^N \sum_W |T| W \rangle > \bar{C}(n_1, \dots, n_{E_k}, \dots, n_{E_N} + 1, \dots, n_\infty, t) \quad (2.2.18)$$

(2.2.18) 式右方明确的表示出在对 k 求和中各项都和 k 无关, 只和第 k 个粒子处在那一个单粒子态 E_k 有关。设凡给定之量子数系列 $(E_1, \dots, E_k, \dots, E_N)$ 中取值为 E 的有 n_E 个。

(2.2.18) 式的对 k 的求和共有 n 项, 这 N 项当中 E_k 取值为 E 的项显然相等, 共有 n_E 项。因此, 可以改变求和方式, 从对 k 的求和, 改为对 E 的求和, 得到:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \sum_W \langle E_k | T | W \rangle C(E_1, \dots, E_{k-1}, E, E_{k+1}, \dots, E_N, t) \\ = \sum_E \sum_W \langle E | T | W \rangle n_E \bar{C}(n_1, \dots, n_E - 1, \dots, n_{E_N} + 1, \dots, n_\infty, t) \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

从对粒子的求和转到对量子数 E 的求和是整个处理中关键的一步, 从此在表达式中不再显含总粒子数了。当然 $\sum_E n_E = N$ 。

鉴于从对粒子的求和转到对量子数 E 的求和的重要性, 下再举例子以说明, 设体系的总粒子数 $N=7$, 且粒子所处之量子数系列 E 为 $(E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7)$ 状态为 $(1, 1, 1, 2, 2, 2, 3)$

可见有 3 个粒子处于第一态 ($n_1 = 3$)、有 3 个粒子处于第二态 ($n_2 = 3$) 有一个粒子处于第三态 ($n_3 = 1$)。假定 ω 为第 4 态, 则:

$$k=1 \text{ 时为: } \langle 1|T|4\rangle C(4, 1, 1, 2, 2, 2, 3) = \langle 1|T|4\rangle \bar{C}(2, 3, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=2 \text{ 时为: } \langle 1|T|4\rangle C(1, 4, 1, 2, 2, 2, 3) = \langle 1|T|4\rangle \bar{C}(2, 3, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=3 \text{ 时为: } \langle 1|T|4\rangle C(1, 1, 4, 2, 2, 2, 3) = \langle 1|T|4\rangle \bar{C}(2, 3, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=4 \text{ 时为: } \langle 2|T|4\rangle C(1, 1, 1, 4, 2, 2, 3) = \langle 2|T|4\rangle \bar{C}(3, 2, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=5 \text{ 时为: } \langle 2|T|4\rangle C(1, 1, 1, 2, 4, 2, 3) = \langle 2|T|4\rangle \bar{C}(3, 2, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=6 \text{ 时为: } \langle 2|T|4\rangle C(1, 1, 1, 2, 2, 4, 3) = \langle 2|T|4\rangle \bar{C}(3, 2, 1, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

$$k=7 \text{ 时为: } \langle 3|T|4\rangle C(1, 1, 1, 2, 2, 2, 4) = \langle 3|T|4\rangle \bar{C}(3, 3, 0, 1, 0, 0, 0, \dots)$$

上列各项之和等于:

$$\begin{aligned} & 3 \langle 1|T|4\rangle \bar{C}(2, 3, 1, 1, 0, 0, 0, \dots) \\ & + 3 \langle 2|T|4\rangle \bar{C}(3, 2, 1, 1, 0, 0, 0, \dots) \\ & + 1 \langle 3|T|4\rangle \bar{C}(3, 3, 0, 1, 0, 0, 0, \dots) + 0 + 0 + 0 + \dots \\ & = n_1 \langle 1|T|4\rangle \bar{C}(n_1-1, n_2, n_3, n_4+1, 0, 0, 0, \dots) \\ & + n_2 \langle 2|T|4\rangle \bar{C}(n_1, n_2-1, n_3, n_4+1, 0, 0, 0, \dots) \\ & + n_3 \langle 3|T|4\rangle \bar{C}(n_1, n_2, n_3-1, n_4+1, 0, 0, 0, \dots) + \dots \\ & = \sum_{E=1}^{\infty} n_E \langle E|T|4\rangle \bar{C}(\dots n_E-1, \dots, n_4+1, \dots) \end{aligned}$$

当 ω 从 1 到 ∞ 变化时, 则

$$(2.18) \text{ 式} = \sum_{E=1}^{\infty} \sum_{\omega=1}^{\infty} n_E \langle E|T|\omega\rangle \bar{C}(\dots n_E-1, \dots n_{\omega}+1, \dots)$$

把 (2.2.19) 式右方的符号简单些, 则:

2 ~ 11

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \sum_w \langle E_k | T | w \rangle C(E_1 \cdots E_{k-1} w E_{k+1} \cdots E_N t) \\ = \sum_i \sum_j n_i \langle i | T | j \rangle \bar{C}(n_1 \cdots n_{i-1} \cdots n_{j+1} \cdots n_\infty t) \end{aligned} \quad (2.2 \cdot 20)$$

同样的办法也可用于势能项：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N \sum_w \sum_{w'} \langle E_k E_l | V | w w' \rangle C(E_1 \cdots E_{k-1} w E_{k+1} \cdots E_{l-1} w' E_{l+1} \cdots E_N t) \\ = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N \sum_w \sum_{w'} \langle E_k E_l | V | w w' \rangle \bar{C}(n_1 \cdots n_{E_k-1} \cdots n_w+1 \cdots n_{E_l-1} \cdots n_{w'}+1 \cdots n_\infty t) \end{aligned} \quad (2.2 \cdot 21)$$

设 E_k 取值为 E ，在给定的量子数系列中有 n_E 个 E 。再设 $E_l = E'$ ，在给定的量子数系列中有 $n_{E'}$ 个 E' ，当 $E \neq E'$ 时，在整个

$\sum_{k \neq l=1}^N$ 求和的很多项中有 $n_E \cdot n_{E'}$ 项相同。但如果 $E = E'$ ，

由于 $k \neq l$ 的限制，在整个 $\sum_{k \neq l=1}^N$ 求和的很多项中，有 $n_E (n_E - 1)$ 项相同。因此，可把 (2.2 · 21) 式写作：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N \sum_w \sum_{w'} \langle E_k E_l | V | w w' \rangle C(E_1 \cdots E_{k-1} w E_{k+1} \cdots E_{l-1} w' E_{l+1} \cdots E_N t) \\ = \frac{1}{2} \sum_{E E' w w'} n_E (n_E - \delta_{EE'}) \langle E E' | V | w w' \rangle \bar{C}(n_1 \cdots n_E-1 \cdots n_w+1 \cdots n_{E'}-1 \cdots n_{w'}+1 \cdots n_\infty t) \\ = \sum_{ij k l} \frac{1}{2} n_i (n_j - \delta_{ij}) \langle ij | V | kl \rangle \bar{C}(n_1 \cdots n_{i-1} \cdots n_k+1 \cdots n_j-1 \cdots n_l+1 \cdots n_\infty t) \end{aligned} \quad (2.2 \cdot 22)$$

把 (2.2 · 12) 式定义的 f 代入 (2.2 · 20)，(2.2 · 22)，再代入 (2.2 · 2) 中得出一组由无限多个方程所构成的耦合方程