线性响应理论

2022302021011 毛柯翔

2025 年 3 月 8 日　国际妇女节

本 note 为 2025 春武汉大学物理科学与**技术**学院理论物理讨论班的 note. 本次讨论班主要讨论凝聚态理论中有价值的技术以及模型。本次讨论班将重点介绍 Kubo（久保亮五）在 1957 年提出的线性响应理论，并尝试运用到电导率的计算中。

为此，我们先回顾大家可能已经熟悉的**相互作用绘景**（Dirac picture）与形式上计算时间演化算符的 **Dyson 级数**。接着就在形式上推导线性响应理论。在得到线性响应理论后，运用在电导率的计算中，为了解释清楚电流的二次量子化进行了粒子流算符的推导。最终得到一个形式上电导率在频域中的结果。最后为了更清晰地展示图像，计算了介电函数的经典和量子模型进行对比。

1　量子演化回顾

1.1　相互作用绘景

在学习量子力学之初，Schrodinger 的描述便是认为态矢是随时间演化的（波函数），而可观测量作为算符是不变的，发展出来的便是波动力学；Heisenberg 的描述便是认为可观量两本身是运动的，态矢是不动的，发展出来的便是矩阵力学。这两种描述在学习量子力学时被我们描述为两种绘景 (picture)，实际上是等价的。

Schrodinger 绘景下，要求描述态矢的运动，这种运动方程是 Schrodinger 方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle = H(t)|\psi_S(t)\rangle \tag{1}$$

而 Heisenberg 绘景下需要描述可观测量这一算符的运动方程，为 Heisenberg 方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}A_H(t) = \frac{1}{i\hbar}[A_H(t), H] \tag{2}$$

可以证明其给出的观测结果：

$$\langle\psi_S|A_S|\psi_S\rangle = \langle\psi_H|A_H|\psi_H\rangle$$

总是一致，所以我们认为两种描述等价。

实际上，这两种绘景有一点经典力学中变换参考系的味道。用一个不恰当的比喻，薛定谔绘景就像是在地面系研究问题，而海森堡绘景就像以你研究的质点作为参考系研究问题。研究在一个匀速上升的电梯中在水平面内进行匀速圆周运动的苍蝇的运动，在地面系看，和在苍蝇系看，其实都是比较极端的处理方式。对于这种情况，我们往往会以电梯系作为参考系，把我们已经相对清楚的运动部分作为参考系，来研究苍蝇的运动，这种就是一种可能更有用的折中方案，这就对应了——**相互作用绘景**。

对于 Schrodinger 绘景，(1) 式决定了态的演化，定义时间演化算符：

$$|\psi(t)\rangle = U(t;t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{3}$$

由于态矢总是单位长度，所以显然：

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|U^\dagger(t;t_0)U(t;t_0)|\psi(t_0)\rangle = 1$$

由 $|\psi(t_0)\rangle$ 的任意性，知时间演化算符总是幺正的。

$$U^\dagger(t;t_0)U(t;t_0) = \mathbb{I} \tag{4}$$

而 (1) 形式的方程则要求：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t;t_0)|\psi(t_0)\rangle = H(t)U(t;t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

由 $|\psi(t_0)\rangle$ 的任意性:

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t;t_0) = H(t)U(t;t_0) \\ U(t_0;t_0) = \mathbb{I} \end{cases} \tag{5}$$

而有初始条件：

因此，每一个哈密顿量，都可以确定出一个时间演化算符。

取复共轭，就有（总是要求哈密顿量是厄米的）

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^\dagger(t;t_0) = U^\dagger(t;t_0)H(t) \tag{6}$$

考虑如果由一个系统的哈密顿量，可以写成两部分：

$$H(t) = H_0(t) + H'(t) \tag{7}$$

其中 $H_0(t)$ 为我们相对熟悉的部分，那么如果我们想把这部分运动“当作参考系的运动”，这就要求我们定义：

$$|\psi_I(t)\rangle = U_0^\dagger(t;t_0)|\psi_S(t)\rangle \tag{8}$$

其中 U_0 是 H_0 对应的时间演化算符。

要求观测结果上的不变性，则有：

$$\langle\psi_S|A_S|\psi_S\rangle = \langle\psi_I|U_0^\dagger A_S U_0|\psi_I\rangle = \langle\psi_I|A_I|\psi_I\rangle$$

进而：

$$A_I(t) = U_0^\dagger(t;t_0)A_S(t_0)U_0(t;t_0) \tag{9}$$

这种选取就称为相互作用绘景，显然我们要给出在这种绘景下态矢和算符的运动方程。

对于态矢：

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big(U_0^\dagger(t;t_0)|\psi_S(t)\rangle\Big) \\
&= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Big(U_0^\dagger(t;t_0)\Big)|\psi_S(t)\rangle + U_0^\dagger(t;t_0)\Big(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle\Big) \\
&= -U_0^\dagger(t;t_0)H_0(t)|\psi_S(t)\rangle + U_0^\dagger(t;t_0)H(t)|\psi_S(t)\rangle \\
&= U_0^\dagger(t;t_0)(H-H_0)|\psi_S(t)\rangle \\
&= U_0^\dagger(t;t_0)H'(t)U(t;t_0)|\psi_I(t)\rangle \\
&\equiv H_I(t)|\psi_I(t)\rangle
\end{aligned}$$

即相互作用绘景下的态矢运动方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = H_I(t)|\psi_I(t)\rangle \tag{10}$$

其中

$$H_I(t) = U_0^\dagger(t;t_0)H'(t)U_0(t;t_0) \tag{11}$$

而对于算符的运动方程：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}A_I(t) &= \frac{\partial}{\partial t}\Big(U_0^\dagger A_S U_0\Big) \\
&= \frac{\partial U_0^\dagger}{\partial t}A_S U_0 + U_0^\dagger A_S\frac{\partial U_0}{\partial t} + U_0^\dagger\frac{\partial A_S}{\partial t}U_0 \\
&= \frac{i}{\hbar}U_0^\dagger H_0 A_S U_0 - \frac{i}{\hbar}U_0^\dagger A_S H_0 U_0 + \Big(\frac{\partial A_S}{\partial t}\Big)_I \\
&= \frac{1}{i\hbar}\Big(U_0^\dagger A_S U_0 U_0^\dagger H_0 U_0 - U_0^\dagger H_0 U_0 U_0^\dagger A_S U_0\Big) + \Big(\frac{\partial A_S}{\partial t}\Big)_I \\
&= \frac{1}{i\hbar}[A_I(t), H_{0H}] + \Big(\frac{\partial A_S}{\partial t}\Big)_I
\end{aligned}$$

通常我们取 H_0 为我们足够了解的哈密顿量，如取为不显含时的情况，此时

$$U_0(t;t_0) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar}$$

进而在这种情况下，有：

$$H_{0H} = H_0$$

取薛定谔绘景下算符不随时改变的情况，有：

$$\frac{\partial}{\partial t}A_I(t) = \frac{1}{i\hbar}[A_I(t), H_0] \tag{12}$$

取 $H' = 0$ 则来到 Heisenberg 绘景；取 $H_0 = 0$ 则来到 Schrodinger 绘景。

1.2 Dyson 级数

考虑 (5) 微分方程，求解时间演化算符，有几种情况。

对于 H 不含时时，其不同时刻之间的哈密顿量的代数运算关系，显然解为：

$$U(t; t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \tag{13}$$

另一种简单的情况，$H(t)$ 在不同时刻哈密顿量之间总是对易的，与前者的逻辑相同，有：

$$U(t; t_0) = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big) \tag{14}$$

而在 $H(t)$ 一般情况下，上述计算结果就失效了。求解线性微分方程的典型的方法，利用类似构造 Picard 序列的方式，构造 $\{U^{(n)}(t; t_0)\}$：

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{(n+1)}(t; t_0) = H(t)U^{(n)}(t; t_0) \\ U^{(n)}(t_0; t_0) = \mathbb{I} \\ U^{(0)}(t; t_0) = \mathbb{I} \end{cases} \tag{15}$$

显然若 $\lim_{n\to\infty} U^{(n)}(t; t_0)$ 存在，我们求出这个极限就得到了原方程 (5) 得解。

$n = 0$ 时，有：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{(1)}(t; t_0) = H(t)$$

显然有：

$$U^{(1)}(t; t_0) = \mathbb{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(t_1)\mathrm{d}t_1$$

进而 $n = 1$ ，有：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{(2)}(t; t_0) = H(t) - \frac{i}{\hbar}H(t)\int_{t_0}^{t} H(t_1)\mathrm{d}t_1$$

进而有解：

$$U^{(2)}(t; t_0) = \mathbb{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(t_1)\mathrm{d}t_1 + \Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2 H(t_2)\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1 H(t_1)$$

进而可以归纳得:

$$U^{(n)}(t;t_0)=\mathbb{I}+\sum_{k=1}^{n}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^k\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_k\int_{t_0}^{t_k}\mathrm{d}t_{k-1}...\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1H(t_k)H(t_{k-1})...H(t_1) \tag{16}$$

例讨论 $n=2$ 的情况，有:

$$\begin{aligned}
\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1H(t_2)H(t_1)&=\frac{1}{2!}\Big(\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1H(t_2)H(t_1)+\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2H(t_1)H(t_2)\Big)\\
&=\frac{1}{2!}\Big(\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1H(t_2)H(t_1)+\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\int_{t_2}^{t}\mathrm{d}t_1H(t_1)H(t_2)\Big)\\
&=\frac{1}{2!}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1T\Big(H(t_1)H(t_2)\Big)\\
&=T\left(\frac{1}{2!}\Big(\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)^2\right)
\end{aligned}$$

其中 T 为编时算符，保证算符按时间作用，即作用时间越晚，其排序越靠右。

进而可以类似归纳出（Dyson 的主要贡献）:

$$\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_k\int_{t_0}^{t_k}\mathrm{d}t_{k-1}...\int_{t_0}^{t_2}\mathrm{d}t_1H(t_k)H(t_{k-1})...H(t_1)=T\left(\frac{1}{k!}\Big(\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)^k\right)$$

进而

$$\begin{aligned}
U^{(n)}(t;t_0)&=\mathbb{I}+\sum_{k=1}^{n}\Big(-\frac{i}{\hbar}\Big)^kT\left(\frac{1}{k!}\Big(\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)^k\right)\\
&=T\left(\sum_{k=0}^{n}\frac{1}{k!}\Big(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)^k\right)
\end{aligned}$$

则取 $n\to\infty$，我们得到一般时间演化算符的形式解:

$$U(t;t_0)=T\left(\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}H(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)\right) \tag{17}$$

这就是 Dyson 级数最终的形式，形式上描述了时间演化算符，但在实际的计算上难以提供有效的帮助。于是各种实质上的近似技巧在场论中被发明。

1.3 量子平衡态

我们讨论多体量子系统，使用了二次量子化的描述。但是实际经验上，这种多体系统作为一个统计系统，在一定的条件下经过长时间的演化，总会趋于平衡态。考虑常见的正则系统情

况，即系统与一个大的热库作为环境解出时，有 Boltzmann 分布，对于能量本征态 $|n\rangle$，系统处于这个状态的概率 $\propto e^{-\beta E_n}$，则系统对于某个可观测量的统计平均为：

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \frac{1}{Z}\sum_n \langle n|A|n\rangle e^{-\beta E_n}\\ &= \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(A\sum_n e^{-\beta E_n}|n\rangle\langle n|)\\ &= \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(Ae^{-\beta H})\end{aligned}$$

其中 Z 为配分函数，实际上

$$Z=\sum_n e^{-\beta E_n}=\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$$

综上：

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(Ae^{-\beta H})/\mathrm{Tr}(e^{-\beta H}) \tag{18}$$

定义为统计平均。

2 线性响应理论

由于时间演化算符最终的描述比较复杂，在实际计算中没有什么帮助，我们经常采用截断的方法，如果 H 作为哈密顿量本身“足够小”，使得我们可以将 Dyson 级数截断：

$$U(t;t_0)\approx \mathbb{I}-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{19}$$

就可以尝试做一些有价值的运算。

2.1 Kubo 公式

线性响应的图像是，对一个系统，加一点外界的干扰，看这个系统如何响应，特别是在干扰较弱时，系统的响应通常与这个干扰呈正比关系。Kubo 考虑一个在熟知的 Hamiltonian 下，即 H_0 下处于平衡态的体系，考虑某个可观测量的统计平均：

$$\langle A\rangle_0=\frac{1}{Z_0}\sum_n \langle n_S|A|n_S\rangle e^{-\beta E_n}$$

由于能量本征态的演化只是产生无关紧要的相位因子，所以可以不用管本征态的时间演化。

如果对于这个处于平衡态的系统，加一个小的扰动（也就是说从某一个时刻开始加）：

$$H(t)=H_0+\theta(t-t_0)H'(t) \tag{20}$$

要求 $H'(t)$ 的影响要比 H_0 小的多（可能是矩阵范数小得多）。其中 $\theta(t)$ 为阶梯函数（开关函数），有定义

$$\theta(t)=\begin{cases}1 & t>0\\ 0 & t<0\end{cases} \tag{21}$$

那么在加上微扰后，系统将偏离平衡态，统计平均将有差别。

这里从加上这个微扰足够小，我们要加入两个近似：（1）微扰足够小以至于 H' 对应的时间演化算符可以用 (19) 式描述（此即要求线性）；（2）微扰足够小以至于原 H_0 本征态的演化不会突然跃迁（绝热演化），即统计平均时还可以用 H_0 对应产生的态的概率密度（密度算符）：

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle(t) &= \frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_S(t)|A|n_S(t)\rangle\\
&= \frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_I(t)|e^{iH_0(t-t_0)/\hbar}Ae^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}|n_I(t)\rangle\\
&= \frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_I(t_0)|U_I^\dagger(t;t_0)A_I(t)U_I(t;t_0)|n_I(t_0)\rangle\\
&\approx \frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_S|\Big(\mathbb{I}+\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t H_I(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)A_I(t)\Big(\mathbb{I}-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t H_I(\tau)\mathrm{d}\tau\Big)|n_S\rangle\\
&\approx \frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_S|A_I(t)|n_S\rangle+\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t\frac{1}{Z_0}\sum_n e^{-\beta E_n}\langle n_S|[H_I(\tau),A_I(t)]|n_S\rangle\mathrm{d}\tau
\end{aligned}$$

而由于

$$\begin{aligned}
\langle n_S|A_I(t)|n_S\rangle &= \langle n_S|e^{iH_0(t-t_0)/\hbar}Ae^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}|n_S\rangle\\
&= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\cdot e^{iE_n(t-t_0)/\hbar}\langle n_S|A|n_S\rangle\\
&= \langle n_S|A|n_S\rangle
\end{aligned}$$

（所以实际上中间的算符是 Schrodinger 绘景还是 Dirac 绘景都是一样的），以及

$$\begin{aligned}
\langle n_S|[H_I(\tau),A_I(t)]|n_S\rangle &= \langle n_S|H_I(\tau)A_I(t)-A_I(t)H_I(\tau)|n_S\rangle\\
&= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\cdot e^{iE_n(t-t_0)/\hbar}\langle n_S|H'(\tau)A-AH'(\tau)|n_S\rangle\\
&= -\langle n_S|[A,H'(\tau)]|n_S\rangle
\end{aligned}$$

则我们得到

$$\langle A\rangle(t)\approx\langle A\rangle_0-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t\Big\langle[A,H'(\tau)]\Big\rangle_0\mathrm{d}\tau$$

考虑到我们加哈密顿量的时候总有一个开关因子 $\theta(t-t_0)$，将其吸收到 $H'(t)$ 中，我们得到：

$$\langle A\rangle(t)\approx\langle A\rangle_0-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^t\Big\langle[A,H'(\tau)]\Big\rangle_0\mathrm{d}\tau$$

进而我们计算出了在微扰下体系的变化（响应）：

$$\langle\delta A\rangle(t)=\langle A\rangle(t)-\langle A(t)\rangle_0\approx-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\Big\langle[A,H'(t')]\Big\rangle_0$$

若想避免麻烦将积分域写到全体时间上，那么可以考虑再引入定义：

$$C^R_{AB}(t,t'):=-\frac{i}{\hbar}\theta(t-t')\Big\langle[A(t),B(t')]\Big\rangle_0 \tag{22}$$

定义为**推迟格林函数**，那么就有最终的 Kubo 公式：

$$\langle\delta A\rangle(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}C^R_{AH'}(t,t')\mathrm{d}t' \tag{23}$$

在相互作用绘景下考虑推迟函数，有：

$$\begin{aligned}\Big\langle A(t)B(t')\Big\rangle&=\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(e^{-\beta H}A(t)B(t'))\\&=\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(e^{-\beta H}e^{iHt}Ae^{-iHt}e^{iHt'}Be^{-iHt'})\\&=\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(e^{-iHt'}e^{-\beta H}e^{iHt}Ae^{-iHt}e^{iHt'}B)\\&=\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(e^{-\beta H}e^{iH(t-t')}Ae^{-iH(t-t')}B)\end{aligned}$$

只与 $t-t'$ 有关，实际上即对两个在 Schrodinger 绘景下不显含时的算符而言：

$$C^R_{AB}(t;t')\equiv C^R_{AB}(t-t') \tag{24}$$

实际上,通常地如果外加哈密顿量的含时因素可以整体写为一个调制函数与一个在 Schrodinger 绘景下固定算符的乘积，即：

$$H'(t')=Bf(t')$$

则有：

$$\begin{aligned}C^R_{AH'}(t,t')&=-\frac{i}{\hbar}\theta(t-t')\Big\langle[A(t),H'(t')]\Big\rangle_0\\&=-\frac{i}{\hbar}\theta(t-t')\Big\langle[A(t),B(t')]f(t')\Big\rangle_0\\&=-\frac{i}{\hbar}\theta(t-t')\Big\langle[A(t),B(t')]\Big\rangle_0f(t')\\&=C^R_{AB}(t-t')f(t')\end{aligned}$$

进而有常见的 Kubo 公式形式：

$$\langle\delta A\rangle(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}C^R_{AB}(t-t')f(t')\mathrm{d}t' \tag{25}$$

这时最常见的情况，之后的讨论将建立于这个结果的基础上，有时也记 $\chi_{AB}\equiv C^R_{AB}$，也叫响应函数。其实在经典力学中我们就有过这样的经验：如阻尼振荡。

2.2 频域的 Kubo 公式

显然 (25) 式是一种卷积，那么根据傅里叶变换的性质，令响应函数的傅里叶变换为频域响应函数

$$C_{AB}^{R}(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\,C_{AB}^{R}(t)e^{i\omega t} \tag{26}$$

取 $f(t)$ 的傅里叶变换结果为 $F(\omega)$，有响应结果的傅里叶变换结果：

$$\langle\delta A\rangle(\omega)=C_{AB}^{R}(\omega)f(\omega) \tag{27}$$

我们可以将微扰算符的形式写得更普遍一些：

$$H_B'(t')=\sum_{\alpha}\int\mathrm{d}^3\vec{r}\,B^{\alpha}(\vec{r})f^{\alpha}(\vec{r},t) \tag{28}$$

由 2.1 末推导类似，只需要加上求和积分指标，有：

$$\langle\delta A\rangle(t)=\sum_{\alpha}\int\mathrm{d}^3\vec{r}\int_{-\infty}^{+\infty}C_{AB^{\alpha}(\vec{r})}^{R}(t-t')f^{\alpha}(t')\mathrm{d}t' \tag{29}$$

而转换到频域有：

$$\langle\delta A\rangle(\omega)=\sum_{\alpha}\int\mathrm{d}^3\vec{r}\,C_{AB^{\alpha}(\vec{r})}^{R}(\omega)F^{\alpha}(\vec{r},\omega) \tag{30}$$

3 电导率的计算

3.1 粒子流算符

考虑电流，实际上就是载流子的流动。而载流子一般都是微观粒子，所以应当用量子力学描述。实际上电流是客体内部载流子的集体行为，是一个多体问题，应当引入二次量子化的语言描述。

首先，我们已经定义粒子密度算符：

$$\rho(\vec{x})=\psi^{\dagger}(\vec{x})\psi(\vec{x})$$

而在粒子数守恒的体系中，我们希望有：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$$

如果将其二次量子化，可以写出算符 $\vec{J}$ 的二次量子化表达，一种做法便是转到 Heisenberg 绘景下，进行一系列复杂的运算得到 $\frac{\partial\rho(\vec{x},t)}{\partial t}$ 的结果，从而推出 $\vec{J}$：

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} &= i\hbar\frac{\partial\psi^\dagger}{\partial t}\psi + \psi^\dagger i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \\
&= [\psi^\dagger(\vec{x},t), H]\psi(\vec{x},t) + \psi^\dagger(\vec{x},t) i\hbar[\psi(\vec{x},t), H]
\end{aligned}
$$

而这里要求:

$$
\begin{aligned}
H &= T + V \\
&= \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m} + V
\end{aligned}
$$

则有二次量子化形式（略去时间标记）

$$
\begin{aligned}
T &= \frac{1}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}\mathrm{d}^3\vec{x}'\psi^\dagger(\vec{x})\langle\vec{x}|p^2|\vec{x}'\rangle\psi(\vec{x}') \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\Big(\int \mathrm{d}^3\vec{x}\psi^\dagger(\vec{x})\nabla^2\delta(\vec{x}-\vec{x}')\Big)\psi(\vec{x}') \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'(\nabla'^2\psi^\dagger(\vec{x}'))\psi(\vec{x}') \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\big(\nabla'\psi^\dagger(\vec{x}')\big)\cdot\big(\nabla'\psi(\vec{x}')\big)
\end{aligned}
$$

而势能:

$$
V = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\mathrm{d}\vec{x}''\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}'')V(\vec{x}',\vec{x}'')\psi(\vec{x}'')\psi(\vec{x}')
$$

注意到

$$
[A, BC]_\xi = [A,B]_\xi C + \xi B[A,C]_\xi \tag{31}
$$

计算

$$
\begin{aligned}
[\psi(\vec{x}), T] &= \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'[\psi(\vec{x}), \big(\nabla'\psi^\dagger(\vec{x}')\big)\cdot\big(\nabla'\psi(\vec{x}')\big)] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'[\psi(\vec{x}), \big(\nabla'\psi^\dagger(\vec{x}')\big)]_\xi\cdot\big(\nabla'\psi(\vec{x}')\big) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\nabla'[\psi(\vec{x}), \psi^\dagger(\vec{x}')]_\xi\cdot\big(\nabla'\psi(\vec{x}')\big) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\nabla'\delta(\vec{x}-\vec{x}')\cdot\nabla'\psi(\vec{x}') \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x})
\end{aligned}
$$

取共轭，有：

$$[\psi^\dagger(\vec{x}), T] = -([\psi(\vec{x}), T])^\dagger = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^\dagger(\vec{x})$$

而对于势能：

$$\begin{aligned}
[\psi^\dagger(\vec{x}), V] &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\mathrm{d}\vec{x}''V(\vec{x}', \vec{x}'')\Big[\psi^\dagger(\vec{x}), \psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}'')\psi(\vec{x}'')\psi(\vec{x}')\Big] \\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\mathrm{d}\vec{x}''V(\vec{x}', \vec{x}'')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}'')\Big[\psi^\dagger(\vec{x}), \psi(\vec{x}'')\psi(\vec{x}')\Big] \\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\mathrm{d}\vec{x}''V(\vec{x}', \vec{x}'')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}'')\Big([\psi^\dagger(\vec{x}), \psi(\vec{x}'')]_\xi\psi(\vec{x}') + \xi\psi(\vec{x}'')[\psi^\dagger(\vec{x}), \psi(\vec{x}')]_\xi\Big) \\
&= -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'\mathrm{d}\vec{x}''V(\vec{x}', \vec{x}'')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}'')\Big(\delta(\vec{x}-\vec{x}'')\psi(\vec{x}') + \xi\psi(\vec{x}'')\delta(\vec{x}-\vec{x}')\Big) \\
&= -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\vec{x}'V(\vec{x}', \vec{x})\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x}') - \frac{1}{2}\xi\int \mathrm{d}\vec{x}''V(\vec{x}, \vec{x}'')\psi^\dagger(\vec{x})\psi^\dagger(\vec{x}'')\psi(\vec{x}'') \\
&= -\int \mathrm{d}^3\vec{x}'V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x}')
\end{aligned}$$

进而有

$$[\psi(\vec{x}), V] = \int \mathrm{d}^3\vec{x}V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi(\vec{x})\psi(\vec{x}')$$

那么

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\nabla^2\psi^\dagger(\vec{x})\Big)\psi(\vec{x}) - \int \mathrm{d}^3\vec{x}V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x}')\psi(\vec{x}) - \frac{\hbar^2}{2m}\psi^\dagger(\vec{x})\nabla^2\psi(\vec{x}) \\
&\quad + \int \mathrm{d}^3\vec{x}V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi^\dagger(\vec{x}')\psi(\vec{x})\psi(\vec{x}') \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\nabla^2\psi^\dagger(\vec{x})\Big)\psi(\vec{x}) - \int \mathrm{d}^3\vec{x}V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x}')\psi(\vec{x}) - \frac{\hbar^2}{2m}\psi^\dagger(\vec{x})\nabla^2\psi(\vec{x}) \\
&\quad + \int \mathrm{d}^3\vec{x}V(\vec{x}, \vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x}')\psi^\dagger(\vec{x})\psi(\vec{x}')\psi(\vec{x}) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\Big(\nabla^2\psi^\dagger(\vec{x})\Big)\psi(\vec{x}) - \psi^\dagger(\vec{x})\nabla^2\psi(\vec{x})\Big)
\end{aligned}$$

即有

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2im}\Big(\Big(\nabla^2\psi^\dagger(\vec{x})\Big)\psi(\vec{x}) - \psi^\dagger(\vec{x})\nabla^2\psi(\vec{x})\Big)$$

由 $\nabla\cdot\vec{J} = -\frac{\partial\rho}{\partial t}$

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2im}\Big(\psi^\dagger\nabla\psi - (\nabla\psi^\dagger)\psi\Big) \tag{32}$$

而实际上，在经典上可以将这个问题阐释得更加清楚一些。

在经典上，粒子数守恒即

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\dot{z} \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla\rho = 0\end{aligned}$$

在考虑这些粒子时，速度与空间位置视为相互独立，所以可以有：

$$\vec{J} = \rho\vec{v} = \sum_\alpha \vec{v}_\alpha \delta(\vec{x}-\vec{x}_\alpha) \tag{33}$$

实际上如果将两者看成算符，两个厄米算符的乘积必须进行厄米化：

$$\vec{J} = \frac{1}{2}(\rho\vec{v} + \vec{v}\rho) \tag{34}$$

有趣的点在于如何如何定义 $\vec{v}$，实际上在我们上述的计算中，可以看出 $\frac{\vec{p}}{m} = \vec{v}$

而在有电磁场的情况下，有：

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

那么显然，粒子流算符将多一个额外的项：

$$J^{(2)} = -\frac{q\vec{A}}{m}\psi^\dagger\psi \tag{35}$$

称为的抗磁流（为了反抗磁场），其与电磁场大小有关，而 $J^{(1)} = \frac{\hbar}{2im}\Big(\psi^\dagger\nabla\psi - (\nabla\psi^\dagger)\psi\Big)$ 称为顺磁流，与电磁场的扰动不直接相关。

带上载流电荷，电流也有平均意义上的要求，有：

$$\vec{J}_{\mathrm{tot}} = q\langle\vec{J}^{(1)}\rangle + q\langle\vec{J}^{(2)}\rangle = \frac{\hbar q}{2im}\Big\langle\psi^\dagger\nabla\psi - (\nabla\psi^\dagger)\psi\Big\rangle - \frac{q^2}{m}\vec{A}\langle\psi^\dagger\psi\rangle$$

常取元电荷（如电子的情况），有：

$$\vec{J}_P = -\frac{e\hbar}{2im}\Big(\psi^\dagger\nabla\psi - (\nabla\psi^\dagger)\psi\Big) \tag{36}$$

$$\vec{J}_D = -\frac{e^2}{m}\vec{A}\rho \tag{37}$$

3.2 电导率的 Kubo 公式

计算的时候一定要想清楚自己的目的，而不是闷头剥蒜。电导是在考虑，如果给导体加一个电场作为微扰，这个体系的电流如何线性地关于电场进行响应。所以但凡有超过线性的部分，我们就不要考虑更细节的事情了。

首先，电磁场不做量子化，所以电磁场在我们的计算中只是数而不是算符。电磁场我们取库伦规范 $\nabla\cdot\vec{A}=0$，有：

$$\vec{E}(\vec{r},t)=-\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r},t)$$

取傅里叶变换在频域有：

$$\vec{E}(\vec{r},\omega)=i\omega\vec{A}(\vec{r},\omega)$$

而体系的哈密顿量, 在有电磁场是, 有: (这里去掉 ϕ 是因为在非相对论情况下, $A^0=\phi/c\to 0$, 所以可以忽略这一项)

$$H=H_0-\int \mathrm{d}^3\vec{r}\,(\vec{J}_{\mathrm{tot}}(\vec{r},t)\cdot\vec{A}(\vec{r},t))$$

进而取微扰 Hamiltonian:

$$H'(t')=-\int \mathrm{d}^3\vec{r}\,(\vec{J}_{\mathrm{tot}}(\vec{r},t')\cdot\vec{A}(\vec{r},t'))$$

在原平衡态时, 总流应为 0, 因此电流可以认为都是有微扰产生的, 我们考虑其正比与电场 (即正比于 $\vec{A}$) 的响应。

显然根据 (37) 结果，抗磁项直接就正比于 $\vec{A}$ 。电流取平均意义：

$$\langle\delta J_D\rangle(\vec{r},\omega)=-\frac{e^2}{m}\langle\rho\rangle_0\vec{A}\equiv-\frac{n_0(\vec{r})e^2}{im\omega}\vec{E}(\vec{r},\omega) \tag{38}$$

这一项不需要我们动用线性响应理论，就可以直接看出线性响应结果。如果更精细地对 $\langle\rho\rangle$ 分析，也是得到更高阶的 $\vec{A}$ 非线性项，没有考虑的意义了，或者说不是我们计算我们期望的物理量需要关心的事情。

而另一项应当要用线性响应理论处理: 考虑哈密顿量 $H'(t')$ 确实是时间调制的, 形如 (28):

$$\begin{aligned}H'(t')&=\int \mathrm{d}^3\vec{r}\left(e\vec{J}^{(1)}+\frac{e^2}{m}\rho\vec{A}\right)\cdot\vec{A}(\vec{r},t')\\&=e\int \mathrm{d}^3\vec{r}\sum_{\alpha}\vec{J}^{(1)}_{\alpha}(\vec{r})A^{\alpha}(\vec{r},t)+\frac{e^2}{m}\int \mathrm{d}^3\vec{r}\,\rho(\vec{r},t')A^2(\vec{r},t)\end{aligned}$$

由于 A^2 不是线性项，没有考虑的必要了，丢掉后面的流荷关联。实际上由于非相对论情况下，不考虑流和荷的关联函数，即认为：

$$C^R_{J^{\alpha}\rho}(t-t')=0$$

注：非相对论系统的动力学由 Galilei 对称性主导，而非 Lorentz 对称性。此时，电荷密度和电流密度的演化相对独立。在低频（如直流）极限下，电荷密度的涨落因静电屏蔽效应（如托马斯-费米屏蔽）被强烈抑制，而电流的涨落主导电导响应。因此，电流-电流关联成为主要贡献，电荷-电流关联的贡献可忽略。

因此，计算由 (30) 可以变为：(下面顺磁流都略去上标)

$$\langle\delta J_P^\alpha\rangle(\vec{r},\omega)=-e^2\int \mathrm{d}^3\vec{r}'\sum_\beta C^R_{J^\alpha(\vec{r})J^\beta(\vec{r'})}(\omega)A^\beta(\vec{r}',\omega)$$

进而，记：

$$\Pi^R_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)=C^R_{J^\alpha(\vec{r})J^\beta(\vec{r'})}(\omega) \tag{39}$$

则有

$$\langle\delta J_P^\alpha\rangle(\vec{r},\omega)=-\frac{e^2}{i\omega}\int \mathrm{d}^3\vec{r'}\sum_\beta \Pi^R_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)E^\beta(\vec{r}',\omega) \tag{40}$$

进而最终我们算出

$$\begin{aligned}
\langle\delta J_e^\alpha\rangle(\vec{r},\omega)&=\langle\delta J_D\rangle(\vec{r},\omega)+\langle\delta J_P^\alpha\rangle(\vec{r},\omega)\\
&=\frac{ie^2}{m\omega}n_0(\vec{r})E^\alpha(\vec{r},\omega)+\frac{ie^2}{\omega}\int \mathrm{d}^3\vec{r'}\sum_\beta \Pi^R_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)E^\beta(\vec{r'},\omega)\\
&=\frac{ie^2}{\omega}\int \mathrm{d}^3\vec{r'}\sum_\beta\Big(\frac{n_0(\vec{r'})}{m}\delta_{\alpha\beta}\delta^3(\vec{r}-\vec{r'})+\Pi^R_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)\Big)E^\beta(\vec{r'},\omega)\\
&\equiv\int \mathrm{d}^3\vec{r'}\sigma_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r}';\omega)E^\beta(\vec{r'},\omega)
\end{aligned}$$

最终，我们计算出了电导在频域中的的计算公式：

$$\sigma_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)=\frac{ie^2}{\omega}\Big(\frac{n_0(\vec{r'})}{m}\delta_{\alpha\beta}\delta^3(\vec{r}-\vec{r'})+\Pi^R_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r'};\omega)\Big) \tag{41}$$

称为电导率的 Kubo 公式。

但我们目前没有办法计算电导率，因为我们不会计算 $\Pi^R_{\alpha\beta}$，而这要求我们引入格林函数以及细致地讨论如何求解格林函数。

4 介电常数的计算

上面的计算看着有些不清晰，但是对后面的霍尔效应是重要的。电导率与流流关联有关，而实际上我们可以想，荷荷关联是否也有对应。

4.1 Lorentz 模型——经典计算

描述电子因为正电荷的吸引，在电场作用下，有：

$$\ddot{x}_\alpha+\gamma\dot{x}_\alpha+\omega_0^2x_\alpha=-eE_\alpha(t)/m \tag{42}$$

运用傅里叶变换求解，取

$$x_\alpha(\omega) = \int \mathrm{d}t\, x_\alpha(t) e^{-i\omega t}$$

则对 (42) 两边进行傅里叶变换，有：

$$(-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2) x_\alpha(\omega) = -eE_\alpha(\omega)/m$$

进而

$$x_\alpha(\omega) = \frac{e/m}{\omega^2 + i\omega\gamma - \omega_0^2} E_\alpha(\omega) \tag{43}$$

而实际上有物理意义：

$$\vec{P} = -ne\vec{x} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}$$

则有频域的极化率：

$$\chi_e(\omega) = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - i\omega\gamma - \omega^2} \tag{44}$$

因而频域（相对）介电函数有：

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - i\omega\gamma - \omega^2} \tag{45}$$

其中：$\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m$ 进而有关系：

$$\vec{P}(\omega) = \chi_e(\omega)\vec{E}(\omega)$$

最终逆傅里叶变换后结果：

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_e(\vec{r}, t - t')\vec{E}(\vec{r}, t')\mathrm{d}t' \tag{46}$$

「我可以用线性响应理论计算」这几个字简直写在了脸上。

4.2 介电函数的 Kubo 公式——量子模型

在有电介质时，总电场和外加电场之间的关系是：

$$\varepsilon \vec{E}_{\text{tot}} = \vec{E}_{\text{ext}}$$

我们考虑近静电场的情况，可以取到电势的关系：

$$\varepsilon \phi_{\text{tot}} = \phi_{\text{ex}}$$

且可以有：

$$\phi_{\text{tot}} = \phi_{\text{ex}} + \phi_{\text{ind}}$$

有：

$$\nabla^2\phi_{\text{tot}} = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho_{\text{tot}}$$
$$\nabla^2\phi_{\text{ext}} = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho_{\text{ext}}$$
$$\nabla^2\phi_{\text{ind}} = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho_{\text{ind}}$$

可以认为诱导电场的产生来自于诱导电荷，所以我们需要计算诱导电荷密度是什么样的，实际上电荷密度就是粒子体密度，有二次量子化的描述。

$$\rho_{\text{ind}} = -e\langle\delta\rho\rangle = -e(\langle\rho\rangle - \langle\rho\rangle_0)$$

对于一个电介质体系，可以写出外加电场产生的扰动：

$$H = H_0 + \int \mathrm{d}^3\vec{r}\,\rho_e(\vec{r})\phi_{\text{ext}}(\vec{r},t) \tag{47}$$

利用线性响应理论，可以计算电荷的响应：

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{ind}}(\vec{r},t) &= -e\langle\delta\rho\rangle(\vec{r},t) \\
&= -e\int \mathrm{d}\vec{r'}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,C^R_{\rho(\vec{r})\rho_e(\vec{r'})}(t-t')\phi_{\text{ext}}(\vec{r'},t') \\
&= e^2\int \mathrm{d}\vec{r'}\int_{-\infty}^{+\infty}C^R_{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}(t-t')\phi_{\text{ext}}(\vec{r'},t')
\end{aligned}$$

记：

$$\chi^R_e(\vec{r},t;\vec{r'},t') = e^2 C^R_{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}(t-t') \tag{48}$$

而有诱导电势

$$\phi_{\text{ind}}(\vec{r}) = \int \mathrm{d}^3\vec{r'}V_c(\vec{r}-\vec{r'})\rho_{\text{ind}}(\vec{r'})$$

其中 $V_c(\vec{r}-\vec{r'}) = 1/4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r'}|$

$$\phi_{\text{tot}}(\vec{r},t) = \phi_{\text{ext}}(\vec{r},t) + \int \mathrm{d}^3\vec{r'}\int \mathrm{d}^3\vec{r''}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,V_c(\vec{r}-\vec{r'})\chi^R_e(\vec{r'},t;\vec{r''},t')\phi_{\text{ext}}(\vec{r''},t') \tag{49}$$

而要求

$$\phi_{\text{tot}}(\vec{r},t) = \int \mathrm{d}^3\vec{r'}\,\varepsilon^{-1}(\vec{r,t};\vec{r'},t')\phi_{\text{ext}}(\vec{r'},t')$$

则直接读出：

$$\varepsilon^{-1}(\vec{r},t;\vec{r'},t') = \delta^3(\vec{r}-\vec{r'})\delta(t-t') + \int \mathrm{d}^3\vec{r''}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\,V_c(\vec{r}-\vec{r''})\chi^R_e(\vec{r''},t;\vec{r'},t') \tag{50}$$

最终声明，这个计算只适用于导体，电极化在屋里图像上是由于导体中等离子体的运动导致的。绝缘体的介电函数要对电子的 Wannier 函数讨论，引入一些拓扑的方法才能解决 (1990)。