群论在量子力学中的应用——选择定则与维格纳埃卡特定理

姓名：屈可立
学号：202200161276
院系：前沿交叉科学青岛研究院 22 级本科生

2025 年 1 月 13 日

摘要

维格纳-艾卡特定理（Wigner-Eckart Theorem）是量子力学中处理具有角动量对称性系统的重要工具，也是李群部分知识在量子力学中应用的一个重要体现。本文旨在探讨该定理的数学表达及其在量子跃迁中的具体应用。分析定理如何简化矩阵元的计算及验证选择定则。

1 维格纳-埃卡特定理（Wigner-Eckart Theorem）定义

$$\left(\psi_{Njm}, \hat{S}_{j_1 m_1} \psi_{N_2 j_2 m_2}\right) = C^{(j_1 j_2)}_{jm, m_1 m_2} S_{N N_2 j j_1 j_2} \tag{5.215}$$

上式即为维格纳-埃卡特定理的数学形式，表明一个不可约张量算符在角动量本征态之间的矩阵元，等于一个 CG 系数与其约化矩阵的乘积。这样不可约张量算符的矩阵元与 CG 系数有相同的选择定则，即只有当

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2|, \quad m = m_1 + m_2 \tag{5.216}$$

时，不可约张量算符的矩阵元才不为 0。[1]

2 定理证明

2.1 前置知识

除下列公式外，波函数按照定义，在坐标转动变换下属于不可约张量算符视为已知，不做赘述。

2.1.1 CG 系数的定义（坐标基矢的变换）：

$$\hat{P}(R)\psi_{jm}(r) = \sum_{m'} D^{(j)}_{m'm}(R)\psi_{jm'}(r), \tag{5.137}$$

2.1.2 CG 系数中 m 与 m_1,m_2 的关系：

$$C^{(j_1j_2)}_{jm,m_1m_2} = C^{(j_1j_2)}_{j,m_1m_2}\delta_{m,m_1+m_2}, \tag{5.162}$$

2.1.3 两个 SO(3) 群直积的表示约化后的表示矩阵按照上式改写后的结果：

$$D^{(j_1)}_{m'_1m_1}(R)D^{(j_2)}_{m'_2m_2}(R) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} C^{(j_1j_2)}_{j,m'_1m'_2} D^{(j)}_{m'_1+m'_2,m_1+m_2}(R) C^{(j_1j_2)}_{j,m_1m_2}. \tag{5.163}$$

2.1.4 利用李群的特征标正交关系得到的权重因子：

其中 α，β，γ 是欧拉角，相应的范围分别是 0-π，0-π，0-2π

$$\int w(\alpha,\beta,\gamma)\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma = 8\pi^2. \tag{5.165}$$

2.1.5 l 阶不可约张量算符的定义：

$$\hat{S}'_{lm}(r) = \hat{P}(R)\hat{S}_{lm}(r)\hat{P}^{-1}(R) = \sum_{m'} D^{(l)}_{m'm}(R)\hat{S}_{lm'}(r), \tag{5.195}$$

2.2 证明

设有波函数 $\psi_{N_2j_2m_2}(r)$ 与 $\psi_{Njm}(r)$，其中的 N_2 与 N 代表除 j_2m_2 或 jm 以外的其他量子数，不可约张量算符 $\hat{S}_{j_1m_1}(r)$ 在二者间的矩阵元为

$$\begin{aligned}
&\left(\psi_{Njm}, \hat{S}_{j_1m_1}\psi_{N_2j_2m_2}\right) \\
&= \left(\hat{P}(R)\psi_{Njm}, \hat{P}(R)\hat{S}_{j_1m_1}\hat{P}^{-1}(R)\hat{P}(R)\psi_{N_2j_2m_2}\right) \\
&= \sum_{m'm'_1m'_2} D^{(j)*}_{m'm}(R)D^{(j_1)}_{m'_1m_1}(R)D^{(j_2)}_{m'_2m_2}(R)\left(\psi_{Njm'}, \hat{S}_{j_1m'_1}\psi_{N_2j_2m'_2}\right),
\end{aligned} \tag{5.212}$$

上式第一等号用到了算符 $\hat{P}(R)$ 的幺正性 [为简洁起见，上式中的变量 r 没有写出，下同] [1]。由 (5.163) 式知

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(R)D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(R)=\sum_{j'=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}C^{(j_1j_2)}_{j',m_1'm_2'}D^{(j')}_{m_1'+m_2',m_1+m_2}(R)C^{(j_1j_2)}_{j',m_1m_2},\tag{5.213}$$

将 (5.213) 代入 (5.212) 式，得

$$\begin{aligned}&\left(\psi_{Njm},\hat{S}_{j_1m_1}\psi_{N_2j_2m_2}\right)\\=&\sum_{j'm'm_1'm_2'}C^{(j_1j_2)}_{j',m_1'm_2'}C^{(j_1j_2)}_{j',m_1m_2}D^{(j)*}_{m'm}(R)D^{(j')}_{m_1'+m_2',m_1+m_2}(R)\left(\psi_{Njm'},\hat{S}_{j_1m_1'}\psi_{N_2j_2m_2'}\right).\end{aligned}$$

上式两边对欧拉角 α、β、γ 加权重 $\sin\beta$ 积分，并利用不可约表示的正交关系 (5.164) 及 (5.165) 式得

$$\begin{aligned}&\left(\psi_{Njm},\hat{S}_{j_1m_1}\psi_{N_2j_2m_2}\right)\\=&\sum_{j'm'm_1'm_2'}C^{(j_1j_2)}_{j',m_1'm_2'}C^{(j_1j_2)}_{j,m_1m_2}\frac{1}{2j+1}\\&\times\delta_{jj'}\delta_{m',m_1'+m_2'}\delta_{m,m_1+m_2}\left(\psi_{Njm'},\hat{S}_{j_1m_1'}\psi_{N_2j_2m_2'}\right)\\=&C^{(j_1j_2)}_{j,m_1m_2}\delta_{m,m_1+m_2}\sum_{m'm_1'm_2'}\frac{1}{2j+1}C^{(j_1j_2)}_{j,m_1'm_2'}\delta_{m',m_1'+m_2'}\left(\psi_{Njm'},\hat{S}_{j_1m_1'}\psi_{N_2j_2m_2'}\right)\end{aligned}$$

这一步利用（5.162）式即可得到下式

$$=C^{(j_1j_2)}_{jm,m_1m_2}\sum_{m'm_1'm_2'}\frac{1}{2j+1}C^{(j_1j_2)}_{jm',m_1'm_2'}\left(\psi_{Njm'},\hat{S}_{j_1m_1'}\psi_{N_2j_2m_2'}\right),\tag{5.214}\ (1)$$

(5.214) 式的求和部分仅与 N、N_2、j、j_1 与 j_2 有关，与 m、m_1 与 m_2 无关，为简单起见，将其记为 $S_{NN_2jj_1j_2}$，称为不可约张量算符的约化矩阵，则 (5.214) 式可变写成

$$\left(\psi_{Njm},\hat{S}_{j_1m_1}\psi_{N_2j_2m_2}\right)=C^{(j_1j_2)}_{jm,m_1m_2}S_{NN_2jj_1j_2},\tag{5.215}$$

上式即为维格纳-埃卡特定理的数学形式，表明一个不可约张量算符在角动量本征态之间的矩阵元，等于一个 CG 系数与其约化矩阵的乘积。这样不可约张量算符的矩阵元与 CG 系数有相同的选择定则，即只有当

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,\cdots,|j_1-j_2|\,,m=m_1+m_2\tag{5.216}$$

时，不可约张量算符的矩阵元才不为零。

3 定理应用

3.1 原子核 γ 跃迁的选择定则

计算 γ 光子的跃迁矩阵元，通常需要计算矩阵元 $(\psi_{N_1j_1m_1},Y_{lm}\psi_{N_2j_2m_2})$，其中 $\psi_{N_1j_1m_1}(r)$ 与 $\psi_{N_2j_2m_2}(r)$ 为原子核的初、末两态，由于 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是 l 阶不可约张量算符，从维格纳–艾卡特定

理的角度看，我们将**角度部分**（由克莱布什–高登系数体现）与**径向或内部部分**（由约化矩阵元体现）完全分离。按维格纳-埃卡特定理 (5.215) 式

$$(\psi_{N_1 j_1 m_1}, Y_{lm}\psi_{N_2 j_2 m_2}) = C^{(l j_2)}_{j_1 m_1, m m_2} Y_{N_1 N_2 j_1 l j_2}, \tag{5.232}$$

其中 $Y_{N_1 N_2 j_1 l j_2}$ 为约化矩阵元。由于存在 CG 系数，所以任何可能使得 CG 系数为 0 的项和使约化矩阵的矩阵元为 0 的项都会变为 0，从而被“禁止”，这就形成了“选择定则”。

$$j_1 + j_2 \geq l \geq |j_1 - j_2|, \tag{5.233}$$
$$m = m_1 - m_2,$$

上式给出辐射出 γ 光子的角与磁量子数需满足的条件，只有满足上述条件的 γ 光子才能辐射产生，称为原子核 γ 跃迁的选择定则。

3.2 氢原子从 1s 到 2p 激发态跃迁过程的解释

令初态为 $\psi_{N_2 j_2 m_2} = \psi_{1\,0\,0}$，末态为 $\psi_{Njm} = \psi_{2\,1\,0}$，并取算符 $\hat{S}_{j_1 m_1} = \hat{S}_{1\,0}$（即秩 $j_1 = 1$、磁量子数 $m_1 = 0$ 的球张量算符，可对应电偶极算符的零分量）。根据式 (5.215)，有

$$\left(\psi_{2\,1\,0},\ \hat{S}_{1\,0}\,\psi_{1\,0\,0}\right) \ = \ C^{(1\,0)}_{1\,0,\,0\,0}\ \ S_{2\,1\,1\,1\,0}.$$

下面分别讨论克莱布什–高登系数 $C^{(1\,0)}_{1\,0,\,0\,0}$ 以及约化矩阵元 $S_{2\,1\,1\,1\,0}$ 的非零性。

- **克莱布什–高登系数部分**

  由角动量耦合规则可知，若要 $C^{(j_1\,j_2)}_{j\,m,\,m_1\,m_2} \neq 0$，则必须满足

  $$m = m_1 + m_2 \quad \text{以及} \quad |j_2 - j_1| \ \leq \ j \ \leq \ j_2 + j_1.$$

  在本例中，$j = 1$，$m = 0$，$j_1 = 1$，$m_1 = 0$，$j_2 = 0$，$m_2 = 0$，显然满足 $0 = 0 + 0$ 及 $|\,0 - 1\,| \leq 1 \leq 0 + 1$, 故 $C^{(1\,0)}_{1\,0,\,0\,0} \neq 0$。

- **约化矩阵元部分**

  $S_{N\,N_2\,j\,j_1\,j_2}$ 表示与角动量 m, m_1, m_2 无关的“径向或内部”积分部分。对氢原子 (忽略自旋)，可将其与波函数的径向积分对应起来 [2]，例如

  $$S_{2\,1\,1\,1\,0} \ \sim \ \int_0^\infty R_{n=2,\,l=1}(r)\ \big(r\big)\ R_{n=1,\,l=0}(r)\ r^2\,dr,$$

  其中 $R_{n,l}(r)$ 为氢原子的径向波函数。对于 $1s \to 2p$，该积分不会因正交性或宇称等对称性因素而为 0，实际计算也给出非零结果。因而约化矩阵元 $S_{2\,1\,1\,1\,0} \neq 0$。

由于克莱布什–高登系数和约化矩阵元均非零，故

$$\left(\psi_{2\,1\,0},\ \hat{S}_{1\,0}\,\psi_{1\,0\,0}\right) \ = \ C^{(1\,0)}_{1\,0,\,0\,0}\,S_{2\,1\,1\,1\,0} \ \neq \ 0,$$

这表明从 $\psi_{1\,0\,0}$ (基态 $1s$) 到 $\psi_{2\,1\,0}$ ($2p$ 激发态) 的电偶极跃迁在角动量和对称性上均无禁戒，因而是允许跃迁。同理，若取 $m_1 = \pm 1$ 亦可对应 $\Delta m = \pm 1$ 的其它分量，进一步与电偶极跃迁的一般选择定则 $\Delta j = 0, \pm 1$（但 $j = 0 \not\to j = 0$ 排除）、$\Delta m = 0, \pm 1$ 等相符合。

参考文献

[1] 姜志进《群论及其在粒子物理中的应用》

[2] R.Shankar《Principles of Quantum Mechanics》