

# 量子力学 II

Ryelin

September 2024



# 前言

本篇笔记的初版整理自 2024 年秋季学期中国人民大学物理系《高等量子力学》的授课内容，主讲老师为谢志远老师。课程的指定教材是谢老师的讲义，本笔记的内容大多数来自于此，并按照我更喜欢的物理语言和物理记号进行整理。在编写过程中，陈童老师的《量子力学新讲》，David Tong 的《Quantum Hall Effect》等教材也有所参考。

按照我们的授课内容，本讲义的主要内容覆盖量子力学更加理论化的内容。我们在第一章重新回顾《量子力学 I》中建立起的量子力学理论框架，在第二章着重强调了时间演化的内容，简单介绍了时间演化算符、相干态、路径积分等。在第三章中，我们以“从统计各个粒子转变为统计各个单体态”的方式，引入了粒子数表象和二次量子化的基本原理，我们并没有介绍更多的二次量子化实例，更多在量子多体物理中的例子可以参考我的《量子统计物理》和《固体理论》等笔记。在第四章中，我们着重介绍了角动量和转动操作，强调了量子转动应当被  $SU(2)$  群描述，这与  $SO(3)$  操作稍有不同，特别是涉及到半整数自旋的系统。在第五章中，我们介绍了量子力学中的几种典型对称性，包括库伦势场中的  $SO(4)$  对称性、空间反演、时间反演以及晶格平移对称性。在第六章，我们介绍了不含时与含时微扰论，并在极端时间依赖下，引入了量子力学中的几何相位。最后，我们简单介绍了相对论量子力学的一些出发点和基本方程。本讲义没有涉及到散射理论，这或许要等到我明年的时候再做补充。

本讲义中，蓝色字体是脱离讲述主线的“宕开一笔”，原则上读者可以跳过蓝色字体的部分而不会对整体的阅读产生障碍。红色字体以及标注有 Question 的地方是我目前还没有搞明白或者仍然存疑的地方。

最后，感谢我的授课老师谢志远老师，在本学期的旁听过程中以及课下讨论中给予过我很多的关照和指导。



# 目录

<b>第一章 量子力学基本概念</b>	<b>9</b>
1.1 Stern-Gerlach 实验	9
1.1.1 SG 实验及其推论	9
1.1.2 光波类比及扩张到复数域的必要性	10
1.2 态矢与算符的 Dirac 记号	12
1.2.1 态矢量与算符	12
1.2.2 厄米算符的本征系统	13
1.2.3 算符的矩阵表示	14
1.3 测量、可观测量与不确定关系	16
1.3.1 SG 实验与自旋算符	17
1.3.2 可观测量的相容性	19
1.3.3 不对易算符的不确定关系	20
1.4 表象与表象变换	22
1.5 连续表象	25
1.5.1 基本对易关系与平移算符	25
1.5.2 波函数	28
1.5.3 高斯波包	30
<b>第二章 量子动力学</b>	<b>33</b>
2.1 时间演化算符与薛定谔方程	33
2.1.1 时间演化算符的定义与显式表达	33
2.1.2 定态与时间演化算符的定态展开	35
2.1.3 磁场中的自旋进动	36
2.2 绘景	38
2.2.1 海森堡图像下单粒子运动方程	39
2.2.2 绘景中的基矢	40
2.3 谐振子与相干态	41
2.3.1 一维谐振子的激发数表象	41
2.3.2 坐标表象下的谐振子本征态	44
2.3.3 海森堡绘景下的动力学	45
2.3.4 谐振子相干态	47

2.4	波函数的薛定谔方程	50
2.4.1	坐标表象下的薛定谔方程	50
2.4.2	几率密度与几率流	51
2.4.3	相位动力学	53
2.5	路径积分	55
2.5.1	传播子	55
2.5.2	传播子与格林函数	56
2.5.3	一维自由粒子的传播子	58
2.5.4	传播子的其他物理特性	59
2.5.5	从传播子到路径积分	60
<b>第三章</b>	<b>二次量子化</b>	<b>65</b>
3.1	交换对称性	65
3.1.1	二体对换与二体对换算符	65
3.1.2	关于全同粒子系统的若干事实	66
3.1.3	二电子系统的置换对称性	68
3.2	二次量子化	72
3.2.1	Fock 表象	72
3.2.2	二次量子化下的动力学变量	73
3.3	几种常见算符的二次量子化表达	79
3.3.1	实空间的场算符	80
3.3.2	晶格系统的 Bloch 表象和 Wannier 表象	80
3.3.3	自旋算符	82
3.3.4	Yukawa 势场	82
3.4	二次量子化的形式理论	84
<b>第四章</b>	<b>角动量理论</b>	<b>87</b>
4.1	转动操作	87
4.1.1	经典转动及其描述	87
4.1.2	量子转动	88
4.1.3	量子转动与经典转动的局域同构	89
4.1.4	两个量子动力学问题的重新审视	92
4.2	自旋 1/2 系统	92
4.3	$SU(2)$ , $SO(3)$ 群与欧拉转动	95
4.4	一般角动量的本征态	99
4.5	角动量耦合的形式理论	102
4.5.1	CG 系数与角动量的直和分解	102
4.5.2	CG 系数的递推关系	105
4.5.3	两种表象下的量子转动	107
4.5.4	角动量的 Schwinger Boson 表示	108

<b>第五章 对称性理论</b>	<b>113</b>
5.1 对称性、守恒律与正则简并	113
5.1.1 经典物理中的对称性	113
5.1.2 量子力学中的对称性	117
5.2 库伦粒子的 $SO(4)$ 对称性	120
5.3 空间反演对称	128
5.4 时间反演	131
5.5 晶格平移算符	134
<b>第六章 微扰论与量子力学中的相位</b>	<b>137</b>
6.1 不含时微扰论的 Rayleigh—Schrodinger 理论	137
6.1.1 非简并微扰论	138
6.1.2 简并微扰论	140
6.2 含时微扰论	147
6.3 极端时间依赖与量子力学的几何相位	150
<b>第七章 相对论量子力学</b>	<b>159</b>
7.1 Klein-Gordan 方程	159
7.1.1 为什么说薛定谔方程不满足 Lorentz 协变性	159
7.1.2 Klein-Gordan 方程的构造	161
7.1.3 Klein-Gordan 方程的旋量形式与能谱	163
7.2 Dirac 方程	164
7.2.1 Dirac 方程的若干构造	164
7.2.2 自旋的导出	166
7.2.3 Dirac 方程的自由粒子解与反粒子解	166
<b>附录 A 代数学基本概念回眸</b>	<b>169</b>
A.1 从集合到域代数	169
A.2 从线性空间到 Hilbert 空间	171
A.2.1 线性空间	171
A.2.2 有度量的线性空间 I: 赋范线性空间	171
A.2.3 有度量的线性空间 II: 内积空间	172
A.2.4 完备的有度量线性空间	173
A.3 线性代数回眸	173
A.3.1 矩阵的本征系统	173
A.3.2 厄米矩阵的本征系统	174
<b>附录 B 常用算符恒等式证明</b>	<b>175</b>
B.1 算符函数	175
B.2 GBH 公式与 Glauber 展开	176
B.3 周期算符	177

B.4 与算符矢量、矢量算符有关的结论 .....	178
---------------------------	-----



# 第一章 量子力学基本概念

尽管对于量子力学的诠释有多种观点，我们在整本书中采用哥本哈根诠释，其基本观点包括

- 几率波：量子客体的自由度取值总是概率性的，若取作空间自由度，则这一概率分布在实空间中形成几率波。
- 互补原理：在同一个经典实验体系中，不能同时表现量子客体的粒子性和波动性
- 对应原理：量子客体在  $\hbar \rightarrow 0$  的能标下将会回归经典行为

我们不涉及对量子力学诠释的哲学讨论，而直接认定哥本哈根诠释为基本公理。

## 1.1 Stern-Gerlach 实验

### 1.1.1 SG 实验及其推论

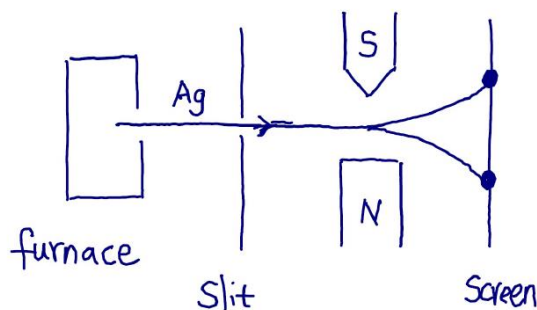


图 1.1: SG 实验的基本示意图

如图 1.1 所示，我们可以将电中性的银原子以一定初速度进入**非均匀**磁场中，电子束会等权重地分成两束，在长时极限下，劈裂强度相同。后续的电子自旋理论可以解释其劈裂现象，自旋向上的原子向上偏转，而自旋向下的原子向下偏转。

这个实验首先可以说明银原子本身一定是有磁性的。根据现代观点，银原子的电子排布为  $K^2L^8M^{18}N(s^2p^6d^{10})O^1$ ，它的浅层  $K, L, M$  轨道全部占满， $N$  轨道的  $s, p, d$  子壳层全部填满，但  $O$  轨道却多出了一个  $5s^1$  电子，并无轨道磁矩，从这一角度来说，这意味着电子一定存在一个特殊的磁矩。

我们可以类比经典情形。经典磁矩  $\mu$  会在磁场  $B$  中获得一个能量  $H = -\mu \cdot B$ 。如果磁场是均匀的，那么在空间各处磁场获能都是均匀的。而非均匀磁场对不同磁矩会提供不同的能量梯度，从而使得不同取向的磁矩会在非均匀磁场中受到不同的力，从而出现劈裂。但如果是一个经典磁矩，由于在空间中取向是完全随机的，因此受力情况也是任意的，从而劈裂条纹将会是连续分布的。而此时，实验结果所表现出的离散条劈裂，证实了磁矩在空间中的量子化。定量而言，在  $z$  方向上，我们有

$$F_z = -\frac{\partial(-\mu_z B_z)}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = g s_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

银原子存在两束劈裂，证明了自旋磁矩分量  $s_z$  存在两种取值。

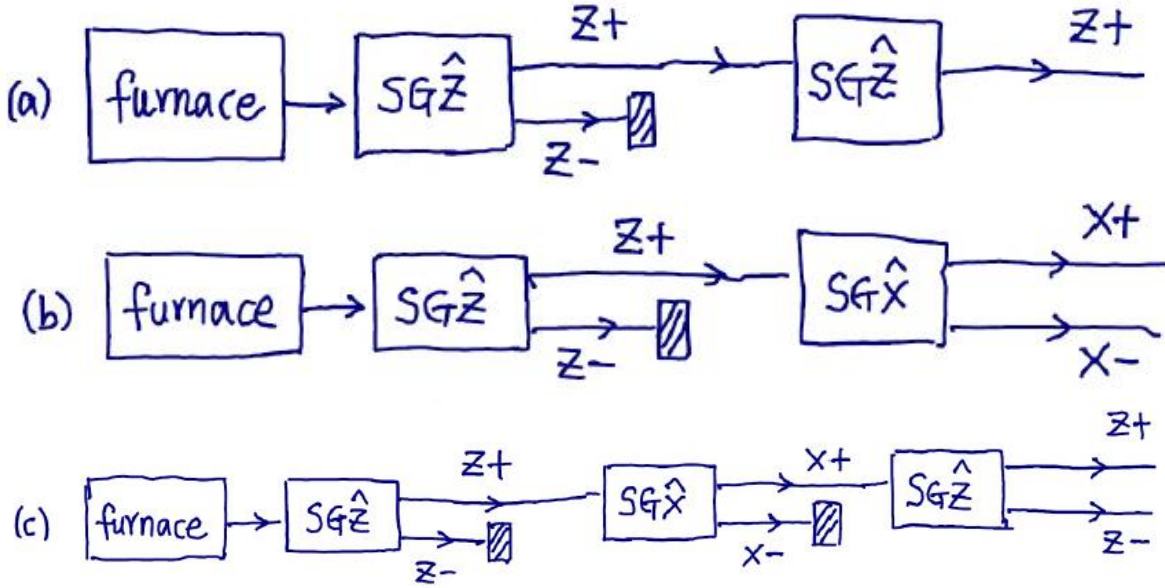


图 1.2: 几种级联 SG 实验的探测结果

接下来我们考察级联 SG 实验体系。我们可以考虑磁场沿着  $x, y, z$  三种方向的非均匀设置，我们可以记为  $SGX, SGY, SGZ$  设备。如图 1.2-(a) 所示，我们先让银原子通过  $SGZ$ ，向上劈裂的银原子束再通过一次  $SGZ$ ，此时发现银原子束不再劈裂。但如果如图 1.2-(b) 所示，通过  $SGZ$  以后，使得向上劈裂的银原子束通过  $SGX$  时，发现再次被劈裂。我们可以理解为  $Z\pm$  原子束中仍然含有  $X+, X-$  两种成分，所以会被  $SGX$  设备劈裂。

一个不自然的事情是，如图 1.2-(c) 所示，如果将  $SGZ, SGX$  劈裂出的  $x+$  原子束，再次通过  $SGZ$ ，我们发现在第一次通过  $SGZ$  设备以后，不再出现  $z-$  磁矩的银原子，又一次在第二个  $SGZ$  设备的劈裂中又出现了。这意味着，原子的自旋状态不能用简单的标量成分作为类比，必须用矢量描述。并且， $SGX$  设备完全破坏了之前的  $Z\pm$  信息，这也就意味着我们无法同时确定  $Z, X$  两个方向的信息。

### 1.1.2 光波类比及扩张到复数域的必要性

为了解这一现象，我们需要用偏振光的数学模式来进行类比。在光学中，我们知道存在所谓的完全偏振光，即线偏振光。完全沿  $x$  轴和  $y$  轴偏振的沿  $z$  轴传播的线偏振光，光矢量  $E$  的时

空分布为

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \mathbf{e}_y$$

由着两束线偏振光，我们可以构成一个圆偏振光，但却可以有左右旋的差别

$$\mathbf{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \left[ \mathbf{e}_x \cos(kz - \omega t) + \mathbf{e}_y \cos\left(kz - \omega t + \frac{\pi}{2}\right) \right]$$

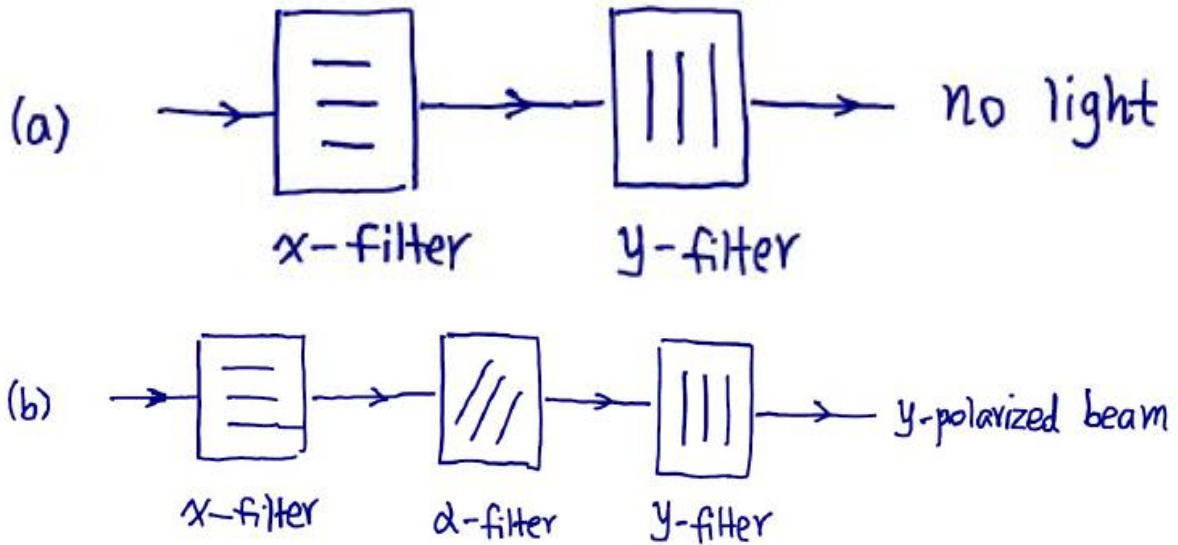


图 1.3: 用于类比的光学偏振级联装置。

现在，我们开始对光波进行级联偏振。如图 1.3-(a) 所示，一束光经过一个  $x$ -filter 时，得到严格  $x$  线偏振光，再经过  $y$ -filter 时，就不存在光波滤出。这里， $x, y$  偏振光就可以类比成  $|S_z+\rangle$  与  $|S_z-\rangle$  自旋状态。当我们已经得到了  $x$  方向偏振光以后，就相当于得到了一个  $|S_z-\rangle$  自旋态。此时，再经过一个  $y$ -filter，就相当于将所有自旋  $|S_z-\rangle$  自旋态挡住，从而最后不存在  $|S_z-\rangle$  的结果。

但如果从  $x$ -filter 以后，经过一个  $\alpha$ -filter 以后，再经过  $y$ -filter 时，却存在  $y$  偏振光的输出。如图 1.3-(b) 所示，这里  $\alpha$ -filter 会给出在  $\alpha$  方向  $x'$  和垂直于  $\alpha$  方向  $y'$  的两种偏振光，它们可以类比成  $|S_x+\rangle$  与  $|S_x-\rangle$  量子态。当我们第一次经过 SGZ 设备后，就像经过了一个  $x$ -filter 得到了  $x$  方向偏振光一样，得到了  $|S_z+\rangle$  自旋态。而在经过 SGX 设备时，就像光波经过了一个  $\alpha$ -filter 一样， $x'$  方向的偏振被滤出，我们会得到自旋  $|S_x+\rangle$  自旋态。最后，再经过 SGZ 设备时，就像光波最后又经过了一个  $y$ -filter 一样，尽管在最开始已经没有在  $y$  方向的偏振分量，但是  $\alpha$ -filter 重新给出了  $y$  方向的偏振，从而最后经过  $y$ -filter 会出现光信号，我们这里经过 SGZ 设备后，也会出现  $|S_z-\rangle$  量子态，尽管在经历第一次 SGZ 设备时，就已经将其舍弃。这意味着，中间一次 SGX 的测量，已经破坏了第一次 SGZ 测量的信号。

借鉴在光学中的偏振态经典矢量描述。在光学中， $x'$  方向偏振光可以视为  $x, y$  两方向偏振光

的等权线性叠加，因此我们也可以将  $|S_x\pm\rangle$  态视为  $|S_z\pm\rangle$  态的等权线性叠加，从而有

$$\begin{pmatrix} |S_z+\rangle \\ |S_z-\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |S_x+\rangle \\ |S_x-\rangle \end{pmatrix}$$

然而值得注意的是，如果线性表出系数被限制在实数域的时候，等权叠加系数矩阵也就只有上式一种可能，因为等权叠加要求矩阵元为  $\pm 1$ ，但同一行为  $-1, -1$  和  $1, 1$  事实上是等价的。因此，如果自旋是被实线性空间中的矢量所描述，那么  $|S_y+\rangle, |S_y-\rangle$  将和  $|S_x+\rangle, |S_x-\rangle$  完全相同的叠加方式。但从实验上， $|Y\pm\rangle$  和  $|Z\pm\rangle$  同样可以互相等权表出。因此，实线性空间已经不能满足对三个方向自旋态的完备描述。我们被迫将态矢量线性空间的陪域，从实数域扩展到复数域。当进行了这样的扩张以后，我们就可以给出从  $|S_x\pm\rangle$  出发的两种不同等权叠加方案，作为  $|S_x\pm\rangle$  和  $|S_y\pm\rangle$  的表出方案

$$\begin{pmatrix} |S_z+\rangle \\ |S_z-\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |S_x+\rangle \\ |S_x-\rangle \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} |S_y+\rangle \\ |S_y-\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |S_x+\rangle \\ |S_x-\rangle \end{pmatrix}$$

## 1.2 态矢与算符的 Dirac 记号

### 1.2.1 态矢量与算符

量子力学中的量子态是用复 Hilbert 空间中的元素来描述，称之为**态矢量**，在这一空间中，定义了封闭的态矢量加法以及对复数的域乘法，同时定义有完备的范数和内积。一般用  $|\alpha\rangle$  来标记一个量子态，由于量子力学不关注态矢量的大小，因此  $|\alpha\rangle$  与  $c|\alpha\rangle$  在不关注相位因素的时候，可以视为是相同的量子态。同时，我们引入 Hilbert 的对偶空间  $\mathcal{H}^*$ ，其中的态矢量用  $\langle\alpha|$  来定义。我们要求 Hilbert 空间的对偶空间  $\mathcal{H}^*$  和  $\mathcal{H}$  应当完全同构，每一个  $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$  都能够在  $\mathcal{H}^*$  中找到一个同构对应  $\langle\alpha|$ ，对偶映射  $DC: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$  应当是一个同构映射。在  $\mathcal{H}$  空间中加法和域乘法的结果，对应在对偶空间变为

$$|\alpha\rangle + \beta|\alpha\rangle \xrightarrow{DC} \langle\alpha| + \langle\beta|$$

$$c|\alpha\rangle \xrightarrow{DC} c^* \langle\alpha|$$

由此，我们可以诱导出 Hilbert 空间及其对偶空间上的内积运算  $\langle\cdot|\cdot\rangle: \mathcal{H}^* \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ ，它将满足内积运算的半正定性、共轭性、分配律以及标度律（参见 A.2.3）。而  $\mathcal{H}$  上的范数运算  $\|\cdot\|: \mathcal{H} \rightarrow [0, \infty]$  可以由内积直接诱导得到，即  $|\alpha| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}$ 。

量子系统中一般用厄米算符来描述可观测量，而用一些特殊的非厄米算符来描述某些物理操作。算符对量子态作用以后，仍然得到处于  $\mathcal{H}$  中的态矢量，相当于是作用在  $\mathcal{H}$  上的一个变换，通常是线性变换。通过对  $\mathcal{H}$  中任意一个态矢量的作用，我们可以定义算符之间的相等、加法、乘法的定义。我们认为如果两个算符  $\hat{A}, \hat{B}$  作用在任意一个态矢量  $|\alpha\rangle$  上得到的态矢量，总是有  $\hat{A}|\alpha\rangle = \hat{B}|\alpha\rangle$  时，称两个算符  $\hat{A} = \hat{B}$ ，此时两个算符是同一个算符，没有区别。除此以外，两个算符相加  $\hat{A} + \hat{B}$  的效果，等价于对同一个量子态作用效果相加  $\hat{A}|\alpha\rangle + \hat{B}|\alpha\rangle$  的效果。而两个算符的乘法  $\hat{A}\hat{B}$  的效果，应当是相继作用在任意量子态上的效果，即  $(\hat{A}\hat{B})|\alpha\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\alpha\rangle)$ 。

我们约定，算符总是应当从左边作用到 ket 态矢量上，总是应当从右边作用到 bra 态矢量上。通过态矢量的对偶映射，我们按照如下方式定义一个算符  $\hat{A}$  的伴算符  $\hat{A}^\dagger$ ：一个算符作用在 bra(或者 ket) 上得到的态矢量，应当是它的伴算符作用在 ket(或者 bra) 上得到的态矢量的对偶矢量，即

$$\hat{A}|\alpha\rangle \stackrel{DC}{\leftrightarrow} \langle\alpha|\hat{A}^\dagger$$

仿照态矢量的对偶，我们也可以认为  $\hat{A}$  与  $\hat{A}^\dagger$  算是彼此对偶的算符  $\hat{A} \stackrel{DC}{\leftrightarrow} \hat{A}^\dagger$ 。按照这一观点，我们应当认为  $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ ，这是因为

$$(\hat{A}\hat{B})|\alpha\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\alpha\rangle) \stackrel{DC}{\leftrightarrow} DC(\hat{B}|\alpha\rangle) \cdot \hat{A}^\dagger = \langle\alpha|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = \langle\alpha|(\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger)$$

其中  $DC(\hat{B}|\alpha\rangle)$  代表将这一左矢映射到在  $\mathcal{H}^*$  中的右矢，而这一映射本身应当有  $\hat{B}|\alpha\rangle \stackrel{DC}{\leftrightarrow} \langle\alpha|\hat{B}$ 。如果一个算符满足  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ，那么它就被称为**厄米算符**。如果一个算符满足  $\hat{A}^\dagger\hat{A} = \hat{I}$ ，那么它就被称为一个**么正算符**。

到此为止，算符的乘法、算符对量子态的作用以及量子态之间的内积都已经被定义了。我们需要指出，这三种运算具有一种贯通的结合律。具体而言，对于一个态矢量表达式  $|\alpha\rangle\langle\beta|\gamma\rangle$ ，它代表先由  $\langle\beta|$  和  $|\gamma\rangle$  之间进行内积运算，用所得到的结果作为域元再和  $|\alpha\rangle$  进行域乘法运算，最后得到了一个新的量子态。但我们也可以这样理解，它相当于用一个算符  $|\alpha\rangle\langle\beta|$  作用在了量子态  $|\gamma\rangle$  上，最后得到了一个新的量子态。我们认为，这两种运算是等价的，即有

$$|\alpha\rangle\langle\beta|\gamma\rangle = (|\alpha\rangle\langle\beta|)|\gamma\rangle$$

可以看出这是一种在内积运算和态矢量运算之间贯通的结合律。在这里，我们定义了一个外积算符  $\hat{X} = |\alpha\rangle\langle\beta|$ ，它的厄米共轭为  $(|\alpha\rangle\langle\beta|)^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha|$ 。

除此以外，我们考察  $\langle\alpha|$  与  $\hat{X}|\beta\rangle$  矢量的内积运算，即  $\langle\alpha|\cdot\hat{X}|\beta\rangle$ ，它将同样可以被理解为  $\langle\alpha|\hat{X}$  这一左矢和  $|\beta\rangle$  之间的内积运算，即  $\langle\alpha|\hat{X}\cdot|\beta\rangle$ ，即有

$$\langle\alpha|\cdot\hat{X}|\beta\rangle = \langle\alpha|\hat{X}\cdot|\beta\rangle \equiv \langle\alpha|\hat{X}|\beta\rangle$$

这一结果得到的是一个复数，对这一复数取复共轭，就应当是对内部乘法的元素全部取到对偶的元素，即有

$$\langle\alpha|\hat{X}|\beta\rangle^* = \langle\beta|\hat{X}^\dagger|\alpha\rangle$$

### 1.2.2 厄米算符的本征系统

如果一个算符  $\hat{A}$  和量子态  $|\alpha\rangle$  满足  $\hat{A}|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle$ ，这里  $a$  是 Hilbert 空间的域元，在量子系统中即为复数，此时我们就称  $a$  是算符  $\hat{A}$  的一个本征值，而  $|\alpha\rangle$  是算符  $\hat{A}$  关于该本征值的一个本征态。

可以证明，如果算符  $\hat{A}$  是厄米的，那么它的本征值都是实数，并且所有的本征态都可以被正交化，因此我们经常用其本征态构成一组正交归一完备基底 (CON 基底)  $[|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots]$ ，即这组基底将满足

$$\langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij} \quad \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

其中完备性条件意味着任意一个态矢量都可以被这组基矢展开，原因是

$$|\alpha\rangle = \left( \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right) |\alpha\rangle = \sum_i \langle a_i|\alpha\rangle |a_i\rangle$$

其中  $\langle a_i|\alpha\rangle = c_i$  是态  $|\alpha\rangle$  在基矢  $|a_i\rangle$  方向上的分量权重。由于态矢量往往被要求归一化  $\langle\alpha|\alpha\rangle$ ，因此在某一组基底下的分量的模平方也满足归一条件，即有

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \sum_{ij} \langle a_i|\alpha\rangle \langle\alpha|a_j\rangle \langle a_j|a_i\rangle = \sum_i |\langle a_i|\alpha\rangle|^2 \stackrel{!}{=} 1$$

我们定义  $\Lambda_i = |a_i\rangle \langle a_i|$  为向  $|i\rangle$  本征态上的投影算符，于是基底的正交归一条件就等价于投影算符的正交归一条件

$$\hat{\Lambda}_i \hat{\Lambda}_j = |a_i\rangle \langle a_i|a_j\rangle \langle a_j| = \Lambda_i \delta_{ij} \quad \sum_i \Lambda_i = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}$$

假设某一矩阵可以被相似对角化，那么这一对角化过程可以写为

$$\hat{A} = P \Lambda P^{-1} = \sum_i \lambda_i |p_i\rangle \langle p_i^{-1}|$$

这里对角矩阵  $\Lambda$  的对角元为  $\lambda_i$ ，矩阵  $P$  的列向量对应于  $|p_i\rangle$ ，而  $P^{-1}$  的行向量对应于  $|p_i^{-1}\rangle$ 。如果同时这个矩阵是厄米的，那么这一相似变换矩阵  $P$  将成为么正矩阵，并且  $P^{-1}$  的每一列， $P$  的每一行都对应着每个本征值的本征矢量，从而我们可以给出

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|$$

这一形式即为厄米算符的谱分解表达形式。

**Homework1** 假设  $|i\rangle, |j\rangle$  都是厄米算符  $\hat{A}$  的本征态，试问在何种条件下，可以立刻得出  $(|i\rangle + |j\rangle)$  也是  $\hat{A}$  的本征态？

**解.** 我们假设  $\hat{A}|i\rangle = a_i|i\rangle, \hat{A}|j\rangle = a_j|j\rangle$ ，从而我们有

$$\hat{A}(|i\rangle + |j\rangle) = a_i|i\rangle + a_j|j\rangle$$

要使得  $\hat{A}(|i\rangle + |j\rangle) \propto |i\rangle + |j\rangle$ ，唯一的可能性是在  $a_i = a_j$  的时候，即当  $|i\rangle, |j\rangle$  属于同一个本征值，即处在同一个本征空间的时候，才能成立。若  $|i\rangle, |j\rangle$  处于同一个本征值的本征空间时，它们的任意线性组合都将是  $\hat{A}$  的本征态。□

### 1.2.3 算符的矩阵表示

利用完备性，选取任意一组 CON 基底可以将任意一个算符展开为

$$\hat{X} = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_i|\hat{X}|a_j\rangle \langle a_j| = \sum_{ij} X_{ij} |a_i\rangle \langle a_j|$$

从而  $X_{ij} = \langle a_i|\hat{X}|a_j\rangle$  为算符在这一组基矢下的矩阵表示。如果选用的 CON 基底正好是  $\hat{X}$  的本征态，那么这一表达即为谱分解。

对于算符的乘积，我们也可以在任意一个表象（即选取一组 CON 基底）下给出其矩阵表示

$$\hat{X}\hat{Y} = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_i| \hat{X}\hat{Y} |a_j\rangle \langle a_j| = \sum_{ijk} \langle a_i| \hat{X} |a_k\rangle \langle a_k| \hat{Y} |a_j\rangle |a_i\rangle \langle a_j| = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_j| \left( \sum_k X_{ik} Y_{kj} \right)$$

从而算符乘积的矩阵表示，即为对应的表示矩阵的矩阵乘积运算。

同理，我们也可以考察算符  $\hat{A}$  在态矢量  $|\alpha\rangle$  上作用的矩阵表示

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \hat{A}\hat{I}|\alpha\rangle = \hat{A} \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle = \sum_{ij} |a_j\rangle \langle a_j| \hat{A} |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle = \sum_j |a_j\rangle \cdot \sum_i A_{ji} \alpha_i$$

这里  $\alpha_i = \langle a_i|\alpha\rangle$  是  $|\alpha\rangle$  在该表象下的列矢量表示元素，从而可以看到算符  $\hat{A}$  在态矢量  $|\alpha\rangle$  上的作用，选定表象以后即为算符的表示矩阵  $A_{ji}$  对态矢量的表示列向量  $\alpha_i$  的作用。

同理，我们也可以发现两矢量的内积，即为表示列向量之间的内积

$$\langle \alpha|\beta\rangle = \sum_i \langle \alpha|a_i\rangle \langle a_i|\beta\rangle = \sum_i \alpha_i^* \beta_i$$

而两态矢量组合成的跃迁算符，则对应于列向量的并矢运算

$$|\alpha\rangle \langle \beta| = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \langle \beta|a_j\rangle \langle a_j| = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_j| \cdot \alpha_i \beta_j^*$$

并且得到的矩阵元为  $\alpha_i \beta_j^*$ ，也符合列向量的并矢运算规则。

**Homework2** 利用在分量下的左矢-右矢表示代数规则

(a) 证明  $\text{Tr}\{\hat{X}\hat{Y}\} = \text{Tr}\{\hat{Y}\hat{X}\}$

**证明.** 选定一组表象  $[|n\rangle]$ ，我们有

$$\text{Tr}\{\hat{X}\hat{Y}\} = \sum_n \langle n|\hat{X}\hat{Y}|n\rangle = \sum_{mn} \langle n|\hat{X}|m\rangle \langle m|\hat{Y}|n\rangle = \sum_{mn} \langle m|\hat{Y}|n\rangle \langle n|\hat{X}|m\rangle = \text{Tr}\{\hat{Y}\hat{X}\}$$

□

(b) 证明  $(\hat{X}\hat{Y})^\dagger = \hat{Y}^\dagger \hat{X}^\dagger$

**证明.** 选定一组表象  $[|n\rangle]$ ，我们有

$$\begin{aligned} (\hat{X}\hat{Y})^\dagger &= \left( \sum_{mn} |m\rangle \langle n| \cdot \sum_k X_{mk} Y_{kn} \right)^\dagger = \sum_{mn} |n\rangle \langle m| \cdot \sum_k Y_{kn}^* X_{mk}^* \\ &= \sum_{mnk} |n\rangle \langle n|\hat{Y}^\dagger|k\rangle \langle k|\hat{X}^\dagger|m\rangle \langle m| = \hat{Y}^\dagger \hat{X}^\dagger \end{aligned}$$

□

(c) 求  $\exp(\hat{A})$ ，这里  $\hat{A}$  是厄米算符，本征值为  $a_i$

**解.** 我们选择  $\hat{A}$  表象，从而有

$$\exp(\hat{A}) = \sum_{ij} |a_i\rangle \langle a_i| \exp(\hat{A}) |a_j\rangle \langle a_j| = \sum_{ij} \exp(a_j) |a_i\rangle \langle a_i|a_j\rangle \langle a_j| = \sum_i \exp(a_i) |a_i\rangle \langle a_i|$$

□

(d) 求  $\sum_{a'} \psi_{a'}^*(\mathbf{x}') \psi_{a'}(\mathbf{x}'')$

解. 我们有

$$\sum_{a'} \psi_{a'}^*(\mathbf{x}') \psi_{a'}(\mathbf{x}'') = \sum_{a'} \langle a' | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}'' | a' \rangle = \sum_{a'} \langle \mathbf{x}'' | a' \rangle \langle a' | \mathbf{x}' \rangle = \langle \mathbf{x}' | \mathbf{x}'' \rangle = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')$$

□

**Homework3** 假设某一个双态系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = a(|1\rangle \langle 1| - |2\rangle \langle 2| + |1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|)$$

这里  $a$  是具有能量量纲的系数。计算这一系统的能量本征值以及相应的能量本征态。

解. 我们直接在  $[|1\rangle, |2\rangle]$  表象下对角化这一哈密顿量, 此时哈密顿量的矩阵表示为

$$\hat{H} \cong a \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

从而本征值将满足

$$\begin{vmatrix} 1 - \varepsilon & 1 \\ 1 & -1 - \varepsilon \end{vmatrix} = (\varepsilon^2 - 1) - 1 \stackrel{!}{=} 0$$

从而我们可以得到两个能量本征值为  $E_1 = \sqrt{2}a, E_2 = -\sqrt{2}a$ 。将  $E_1$  代回到本征方程, 可以得到本征矢量为  $\psi_1 = \left( \frac{1}{4 - 2\sqrt{2}}, \frac{\sqrt{2} - 1}{4 - 2\sqrt{2}} \right)^T$ , 因此对应的能量本征态为

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{4 - 2\sqrt{2}} \left[ |1\rangle - (\sqrt{2} - 1) |2\rangle \right]$$

将  $E_2$  代回到本征方程, 可以得到本征矢量为  $\psi_2 = \frac{1}{4 - 2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & 1 + \sqrt{2} \end{pmatrix}^T$ , 因此对应的能量本征态为

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{4 - 2\sqrt{2}} \left[ (\sqrt{2} + 1) |2\rangle - |1\rangle \right]$$

□

### 1.3 测量、可观测量与不确定关系

在哥本哈根诠释中, 对物理量的测量操作是指量子客体与一些宏观经典客体之间发生相互作用, 并返回某些物理量的信息。测量操作会使得量子态立刻进入到可观测量算符的一个本征态中。只要测量之前量子客体并不处于本征态, 那么测量过程一定会导致量子态的改变, 坍缩到对应的本征态。进入到哪个本征态是随机的, 坍缩到  $|a_i\rangle$  的几率正比于初始状态  $|\alpha\rangle$  中的分量权重  $|\langle a_i | \alpha \rangle|^2$ 。这一种对于测量的诠释, 相当于随机的单分量 *fliter* 实验, 而在数学上相当于随机地选取某个本征态的投影算符作用在初态上。



我们定义对  $\hat{A}$  测量的期望值为

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle = \sum_i a_i \cdot |\langle a_i | \alpha \rangle|^2$$

即测量的期望值为本征值依分量权重的叠加。

### 1.3.1 SG 实验与自旋算符

借助测量理论，我们就可以一般性地对 SG 实验做出描述。首先，我们考虑单一 SGZ 实验，此时对于  $S_z$  的测量只有  $\pm \frac{\hbar}{2}$  两种可能，因此我们认为每一个测量结果都是非简并的，对应的本征态分别标记为  $|S_z+\rangle, |S_z-\rangle$ ，从而我们就有

$$\hat{S}_z |S_z+\rangle = \frac{\hbar}{2} |S_z+\rangle \quad \hat{S}_z |S_z-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |S_z-\rangle$$

在这一组表象下，我们就有两个本征态的表示矢量

$$|S_z+\rangle \cong \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |S_z-\rangle \cong \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

而  $\hat{S}_z$  的表示矩阵即为  $\hat{S}_z \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$ 。

由于  $|S_x+\rangle$  是  $|S_z\pm\rangle$  的等权叠加，因此我们可以一般性地给出

$$|S_x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_z+\rangle + e^{i\delta_x} |S_z-\rangle)$$

而由于  $|S_x-\rangle$  与  $|S_x+\rangle$  应当是正交的，因此借助  $|S_z\pm\rangle$  的正交归一性质，我们就有

$$|S_x-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_z+\rangle - e^{i\delta_x} |S_z-\rangle)$$

SGX 装置将会指出  $|S_x\pm\rangle$  分别代表  $\hat{S}_x$  的两个测量结果，即通过 SGX 装置的向上偏转和向下偏转，因此  $|S_x\pm\rangle$  是  $\hat{S}_x$  算符的本征态，我们可以因此将  $\hat{S}_x$  算符写成谱表示展开

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} (|S_x+\rangle \langle S_x+| - |S_x-\rangle \langle S_x-|)$$

再将  $|S_x\pm\rangle$  用  $|S_z\pm\rangle$  表示，就可以得到  $\hat{S}_x$  在  $|S_z\pm\rangle$  表象下的矩阵表示

$$\begin{aligned} \hat{S}_x &= \frac{\hbar}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_z+\rangle + e^{i\delta_x} |S_z-\rangle) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle S_z+| + e^{-i\delta_x} \langle S_z-|) - \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_z+\rangle - e^{i\delta_x} |S_z-\rangle) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle S_z+| - e^{-i\delta_x} \langle S_z-|) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2} (e^{-i\delta_x} |S_z+\rangle \langle S_z-| + e^{i\delta_x} |S_z-\rangle \langle S_z+|) \end{aligned}$$

由此，在  $|S_z\pm\rangle$  表象下， $\hat{S}_x$  的矩阵表示即为  $\hat{S}_x \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & e^{-i\delta_x} \\ e^{i\delta_x} & \end{pmatrix}$ 。按照完全相同的原理，我们也

可以得到  $\hat{S}_y$  的矩阵表示为  $\hat{S}_y \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & e^{-i\delta_y} \\ e^{i\delta_y} & \end{pmatrix}$ 。

接下来，由于  $|S_x \pm\rangle$  和  $|S_y \pm\rangle$  彼此之间也是正交的，因此我们就应当要求

$$\langle S_x \pm | S_y \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle S_z + | \pm e^{-i\delta_x} \langle S_z - |) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (| S_z + \rangle \pm e^{i\delta_y} | S_z - \rangle) = \frac{1}{2} (1 \pm e^{i(\delta_x - \delta_y)}) \stackrel{!}{=} 0$$

这要求  $\delta_x - \delta_y = 0$ 。一般地，我们取  $\delta_x = 0, \delta_y = \pi/2$ ，于是我们就得到了在  $|S_z \pm\rangle$  表象下三个自旋算符分量的矩阵表示

$$\hat{S}_x \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

为了方便，略去  $\frac{\hbar}{2}$ ，我们可以定义无量纲的 Pauli 算符  $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ ，我们可以立刻发现，Pauli 算符具有平方厄米性  $\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i^\dagger, \hat{\sigma}_i^2 = \hat{I}$ ，同时具有不对易循环律  $\sigma_i \sigma_j = i \sigma_k \varepsilon_{ijk}$ ，从而具有对易和反对易关系

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad \{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$$

同时，我们发现

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \quad \hat{S}^2 \equiv \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$$

这同时意味着以下对易关系的成立

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0$$

**Homework1** 利用  $|S_z +\rangle, |S_z -\rangle$  的正交归一性，证明

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i \varepsilon_{ijk} \hbar \hat{S}_k \quad \{\hat{S}_i, \hat{S}_j\} = \frac{\hbar^2}{2} \delta_{ij}$$

解. 我们可以给出

$$\begin{aligned} \hat{S}_x \hat{S}_y &= \frac{i\hbar^2}{4} (|+\rangle \langle -| + |- \rangle \langle +|) (|- \rangle \langle +| - |+ \rangle \langle -|) = \frac{i\hbar^2}{4} (|+\rangle \langle +| - |- \rangle \langle -|) = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_z \\ \hat{S}_y \hat{S}_z &= \frac{i\hbar^2}{4} (|- \rangle \langle +| - |+ \rangle \langle -|) (|+\rangle \langle +| - |- \rangle \langle -|) = \frac{i\hbar^2}{4} (|- \rangle \langle +| + |+ \rangle \langle -|) = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_x \\ \hat{S}_z \hat{S}_x &= \frac{\hbar^2}{4} (|+\rangle \langle +| - |- \rangle \langle -|) (|+\rangle \langle -| + |- \rangle \langle +|) = \frac{\hbar^2}{4} (|+\rangle \langle -| - |- \rangle \langle +|) = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_y \end{aligned}$$

而由由于  $S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}$ ，因此我们又可以得到

$$\hat{S}_y \hat{S}_x = \frac{2}{i\hbar} \cdot \hat{S}_z \hat{S}_x^2 = \frac{2}{\hbar} \cdot \frac{\hbar^2}{4} \hat{S}_z = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_z \quad \hat{S}_z \hat{S}_y = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_x \quad \hat{S}_x \hat{S}_z = -\frac{i\hbar}{2} \hat{S}_y$$

从而我们先证明了  $\hat{S}_i \hat{S}_j = \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$ 。进一步地，我们就有

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \hat{S}_i \hat{S}_j - \hat{S}_j \hat{S}_i = \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k - \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{jik} \hat{S}_k = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$$

以及

$$\{\hat{S}_i, \hat{S}_j\} = \hat{S}_i \hat{S}_j + \hat{S}_j \hat{S}_i = \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k + \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{jik} \hat{S}_k = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_k (\varepsilon_{ijk} + \varepsilon_{jik}) = 0$$

但如果  $i = j$ ，我们就有  $\{\hat{S}_i, \hat{S}_i\} = 2\hat{S}_i^2 = \frac{\hbar^2}{2}$ ，因此归纳可得  $\{\hat{S}_i, \hat{S}_j\} = \frac{\hbar^2}{2} \delta_{ij}$ 。 □

### 1.3.2 可观测量的相容性

彼此对易的算符称之为相容的算符。由于对于外界而言，本征值是一个量子态唯一的一个可辨识的标记，因为测量总是返回一个数值，而并非一个量子态。这意味着一旦本征态出现简并时，就多个量子态对应同一个本征值，测量就不能给出系统的状态。但如果有两个相容的力学量，我们可以通过接连测量两个力学量，来得到该量子态的额外信息，却又不破坏这一量子态。如果上述联合测量还是不能确定具体的量子态，我们就寻找更多相容的力学量，直到可以完全确定。其中，与哈密顿量对易的力学量都是守恒量，守恒量越多，哈密顿量就越容易被对角化。值得注意的是，由于简并的存在，算符的对易性不可以简单传递。在算符的简并子空间中的一种组合和一个算符对易，但和另一个算符对易时可以采用另一种组合，这种组合上的不同，导致了同时和该算符对易的两个算符不一定对易，除非这几个算符都是非简并的。

在量子系统中，本征态的简并往往是由于某些对称性导致的。这些对称性会使得特定的某些量子态仅仅相差一些对称操作，而系统在这些对称操作下保持不变，从而会给出相同的测量值，这就导致了这些本征态很可能就是简并的。但并非所有的简并都是系统的对称性所致，也有可能由于算符具体细节上的巧合，使得在某些本征值上出现偶然简并。

一个简单的相容算符是角动量算符  $L^2$  和角动量  $z$  分量  $L_z$ ，假定测量给出  $L^2 |*\rangle = l(l+1)\hbar^2 |*\rangle, L_z |*\rangle = l_z |*\rangle$ 。显然单独测量并不能确定  $|*\rangle$  处于哪个态，但如果联合测量，就可以唯一地确定这一组本征态。通常我们引入集体标记  $|K_i\rangle = |a_i, b_i, \dots\rangle$ ，其中  $a_i, b_i, \dots$  是各个相容算符的本征值。

例如在 SG 实验中，假定有三个不相容的算符  $A, B, C$ 。假设在  $A$  测量以后得到  $|a\rangle$ ，那么在做图中观测到  $|c\rangle$  的几率为

$$P_{a \rightarrow c} = |\langle c|a\rangle|^2 = \sum_{ij} \langle c|b_i\rangle \langle b_i|c\rangle \cdot \langle a|b_j\rangle \langle b_j|c\rangle$$

这里我们用  $B$  的完备集进行了一次展开。现在，在  $AC$  测量中间再进行一次  $B$  测量，因此通过  $|b_i\rangle$  得到  $|c\rangle$  的几率为

$$P_{a \rightarrow b_i \rightarrow c} = |\langle b_i|a\rangle|^2 \cdot |\langle c|b_i\rangle|^2 = \langle c|b_i\rangle \langle b_i|a\rangle \cdot \langle a|b_i\rangle \langle b_i|c\rangle$$

从而总观测几率为

$$P_{a \rightarrow c} = \sum_i P_{a \rightarrow b_i \rightarrow c} = \sum_i \langle c|b_i\rangle \langle b_i|a\rangle \cdot \langle a|b_i\rangle \langle b_i|c\rangle$$

这和只进行  $AC$  测量得到的几率不同。其中，导致差异最根本的原因在于直接测量利用量子态的叠加，而间接测量利用的事经典几率的叠加，然而几率是量子态叠加系数的模方，而非系数本身。另外，间接测量必直接测量排除了  $i \neq j$  的可能性，只有在  $B$  也是相容的条件下，这两种测量所得到的结果才是相等的。

**Homework2** 假设  $\hat{O}_1, \hat{O}_2$  是两个可观测量，它们的共同本征态  $|o'_1, o'_2\rangle$  构成了全空间的一组正交完备基。是否总是可以得出  $\hat{O}_1$  与  $\hat{O}_2$  对易的结论？

解. 我们有

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 |o'_1, o'_2\rangle &= o_1 |o'_1, o'_2\rangle \\ \hat{O}_2 |o'_1, o'_2\rangle &= o_2 |o'_1, o'_2\rangle\end{aligned}$$

于是我们立刻就有

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 \hat{O}_2 |o'_1, o'_2\rangle &= o_1 o_2 |o'_1, o'_2\rangle \\ \hat{O}_2 \hat{O}_1 |o'_1, o'_2\rangle &= o_1 o_2 |o'_1, o'_2\rangle\end{aligned}$$

这意味着

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] |o'_1, o'_2\rangle = 0$$

由于  $|o'_1, o'_2\rangle$  是正交完备的基底, 因此算符  $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$  将  $\mathcal{H}$  都映射到零矢量, 从而这一对易子必为空算符, 因此  $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = 0$  一定成立。□

**Homework3** 如果两个厄米算符  $\hat{O}_1, \hat{O}_2$  是反对易的, 是否可能存在  $\hat{O}_1, \hat{O}_2$  的共同本征态?

解. 我们假设这两个算符确实存在某一个共同的本征态, 记为  $|o_1, o_2\rangle$ , 并且有

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 |o_1, o_2\rangle &= o_1 |o_1, o_2\rangle \\ \hat{O}_2 |o_1, o_2\rangle &= o_2 |o_1, o_2\rangle\end{aligned}$$

那么我们会得到

$$\{\hat{O}_1, \hat{O}_2\} |o_1, o_2\rangle = 2o_1 o_2 |o_1, o_2\rangle$$

但由于两个算符是反对易的, 因此我们得到

$$o_1 o_2 |o_1, o_2\rangle = 0$$

因此, 这两个算符可以有共同的本征态, 但这一本征态必须使得至少某一个算符的本征值为零。□

### 1.3.3 不对易算符的不确定关系

我们定义厄米算符关于某一个量子态的方差

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$$

这个量表达了算符在量子态上的模糊程度。可以看到, 算符在自己的本征态上是确定的, 但是在非自身本征态上会出现弥散。例如我们取量子态为  $|S_z \pm\rangle$ , 那么  $\hat{S}_z$  算符将有归零的弥散, 但是对于  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$ , 将有  $\langle \hat{S}_x \rangle = \langle \hat{S}_y \rangle = 0 \neq \hat{S}_{x/y}^2$ , 从而会出现弥散。

为了定量给出算符之间不确定度的关联, 我们需要给出关于 Schwarz 不等式的引理: 对于任意两个量子态的内积, 总是有

$$|\alpha|^2 |\beta|^2 \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2$$

这等价于说向量的长度  $|\alpha|^2$  不小于向量在某一方向上的投影  $\frac{|\langle\alpha|\beta\rangle|^2}{|\beta|^2}$ ，是一个很平庸的结论，因为我们可以引入对  $|\beta_0\rangle$  方向上的投影算符  $\Lambda_0$ ，从而对于  $|\gamma\rangle = |\alpha\rangle - \Lambda|\alpha\rangle$ ，我们有

$$|\gamma|^2 = (\langle\alpha| - \langle\alpha|\Lambda)(|\alpha\rangle - \Lambda|\alpha\rangle) = |\alpha|^2 - |\langle\beta_0|\alpha\rangle| > 0$$

而另一方面，任意一个内积的模平方，都可以视为某个投影算符的期望值

$$|\langle\beta|\alpha\rangle|^2 = |\beta|^2 \cdot \langle\alpha|\Lambda|\alpha\rangle$$

我们有以下事实。第一，反厄米算符  $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$  的期望值一定是纯虚数，这直接来源于  $\langle\alpha|\hat{A}|\beta\rangle = \langle\beta|\hat{A}^\dagger|\alpha\rangle^*$  的定义；第二，任意两个算符的乘积，总是可以写成其对易子和反对易子的线性组合，即  $\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2}([\hat{A}, \hat{B}] + \{\hat{A}, \hat{B}\})$ ；第三，任意两个厄米性相同的算符，那么它们的对易子一定厄米，而反对易子一定反厄米；第四，任意一个厄米算符的平方期望值，总是可以写成某个态矢量的模平方，因为  $\langle\alpha|\hat{A}^2|\alpha\rangle = (\hat{A}|\alpha\rangle)^2$ 。利用这些事实，我们可以给出如下不确定关系

**定理 1.3.1.** 任意两个厄米算符在某个态矢量下，总是满足

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq \frac{1}{4}\left[\left|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\right|^2 + \left|\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle\right|^2\right]$$

**证明.** 显然  $\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}$  都是厄米算符，从而不等式左侧我们有

$$\langle\Delta\hat{A}\rangle^2\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle = |\Delta\hat{A}|\alpha\rangle|^2|\Delta\hat{B}|\alpha\rangle|^2 \geq |\langle\alpha|\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}|\alpha\rangle|^2$$

不等式右侧是对两个算符的乘积做期望值，可以分成一个厄米的反对易子和反厄米的对易子之和，它们的期望值分别是纯虚数和实数，从而有

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq |\langle\alpha|\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}|\alpha\rangle|^2 = \frac{1}{4}\left|\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle\right|^2 + \frac{1}{4}\left|\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle\right|^2$$

即下界可以由涨落算子的对易子和反对易子在该量子态中的期望值模平方给出。根据涨落的定义，我们总是有  $[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ ，于是得证。□

如果引入期望值涨落  $\sigma_{\hat{A}} \equiv \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}$ ，那么不确定关系就有

$$\sigma_{\hat{A}}\sigma_{\hat{B}} \geq \frac{1}{2}\left|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\right|$$

**Homework4** 如果定义  $\langle(\Delta\hat{O})^2\rangle = \langle\hat{O}^2\rangle - \langle\hat{O}\rangle^2$ ，请在  $|S_z+\rangle$  和  $|S_x+\rangle$  两个量子态下分别验证

$$\langle(\Delta\hat{S}_x)^2\rangle\langle(\Delta\hat{S}_y)^2\rangle \geq \frac{1}{4}\left|\langle[\hat{S}_x, \hat{S}_y]\rangle\right|^2$$

**证明.** 由于  $S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}$ ，因此无论在什么量子态下都有

$$\langle\hat{S}_x^2\rangle = \langle\hat{S}_y^2\rangle = \langle\hat{S}_z^2\rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

我们取  $|S_z+\rangle, |S_z-\rangle$  表象, 于是在  $|S_z+\rangle$  态下, 有

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0\end{aligned}$$

而我们又有

$$\frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} \left| i\hbar \cdot \langle \hat{S}_z \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^4}{16}$$

从而我们就有

$$\langle (\Delta \hat{S}_x)^2 \rangle \langle (\Delta \hat{S}_y)^2 \rangle = \left( \langle \hat{S}_x^2 \rangle - \langle \hat{S}_x \rangle^2 \right) \left( \langle \hat{S}_y^2 \rangle - \langle \hat{S}_y \rangle^2 \right) = \frac{\hbar^4}{16} = \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle \right|^2$$

从而满足不确定关系的不等式。我们也可以在  $|S_x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z+\rangle + |S_z-\rangle)$  态下进行验证, 于是就有

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} (1+1) = \frac{\hbar}{2} \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{4} (-i+i) = 0\end{aligned}$$

而另一方面我们有

$$\frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left| \langle \hat{S}_z \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left| \frac{\hbar}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left| \frac{\hbar}{4} \cdot 0 \right|^2 = 0$$

因此显然有

$$\langle (\Delta \hat{S}_x)^2 \rangle \langle (\Delta \hat{S}_y)^2 \rangle = \left( \langle \hat{S}_x^2 \rangle - \langle \hat{S}_x \rangle^2 \right) \left( \langle \hat{S}_y^2 \rangle - \langle \hat{S}_y \rangle^2 \right) > 0 = \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle \right|^2$$

也满足不确定关系 □

## 1.4 表象与表象变换

不同的厄米算符, 可以为同一空间提供不同的 CON 基底。如果选用厄米算符  $\hat{A}$  的本征态来刻画目标空间中的量子态与算符, 那么就称所使用的表象为 A 表象。当  $\hat{A}, \hat{B}$  不对易时, A 表象和 B 表象互不相容, 我们需要讨论这两种不相容表象之间的关系。

任意两组 CON 基底  $[|a_i\rangle], [|b_i\rangle]$ , 都可以通过一个么正算符  $\hat{U} = \sum_i |b_i\rangle \langle a_i|$  来联系, 从而有

$$|b_i\rangle = \hat{U} |a_i\rangle$$

很自然可以给出其么正性的证明

$$\begin{aligned}\hat{U}\hat{U}^\dagger &= \sum_i |b_i\rangle \langle a_i| \sum_j |a_j\rangle \langle b_j| = \sum_i |b_i\rangle \langle b_i| = \hat{I} \\ \hat{U}^\dagger\hat{U} &= \sum_i |a_i\rangle \langle b_i| \sum_j |b_j\rangle \langle a_i| = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}\end{aligned}$$

这里一个事实是  $U = |\rangle\langle|$  的跃迁算符构造，总是将 bra 空间基矢映射到 ket 空间。

接下来我们考察任意一个量子态在两种表象下的表示。我们有

$$|\alpha\rangle = \sum_i \langle a_i|\alpha\rangle |a_i\rangle = \sum_i \langle b_i|\alpha\rangle |b_i\rangle$$

于是我们就有

$$\langle b_i|\alpha\rangle = \langle b_i|\sum_j |a_j\rangle \langle a_j|\alpha\rangle = \sum_j \langle b_i|a_j\rangle \langle a_j|\alpha\rangle = \sum_j \langle a_i|U^\dagger|a_j\rangle \langle a_j|\alpha\rangle$$

因此，态矢量表示将有

$$\alpha_i^{(b)} = U_{ij}^\dagger \alpha_j^{(a)}$$

这里  $\alpha_i^{(b)}$  表示在  $[|b_i\rangle]$  表象下态矢量的第  $i$  分量。另外，么正算符  $\hat{U}$  在两套表象下的矩阵表示都是一致的。

在 B 表象下的算符矩阵表示，和在 A 表象下的算符矩阵表示，具有如下关系

$$\langle b_i|\hat{X}|b_j\rangle = \sum_{mn} \langle a_i|\hat{U}^\dagger|a_m\rangle \cdot \langle a_m|\hat{X}|a_n\rangle \cdot \langle a_n|U|a_j\rangle$$

从而矩阵形式下，将有

$$X_{ij}^{(b)} = U_{im}^\dagger X_{mn}^{(a)} U_{nj}$$

我们立刻可以得到的推论是，在不同表象下，算符的表示矩阵迹相等，即表象变换是保迹的。证明是直接的，我们有

$$\sum_i \langle a_i|X|a_i\rangle = \sum_{ijk} \langle a_i|b_j\rangle \langle b_j|\hat{X}|b_k\rangle \langle b_k|a_i\rangle = \sum_{jk} \langle b_j|X|b_k\rangle \sum_i \langle b_k|a_i\rangle \langle a_i|b_j\rangle = \sum_j \langle b_j|X|b_j\rangle$$

一个常见的结论是  $\text{Tr}\{|a\rangle\langle b|\} = \langle b|a\rangle$ 。另外，在有限维空间中，迹运算是可以交换的，即有  $\text{Tr}\{\hat{A}\hat{B}\} = \text{Tr}\{\hat{B}\hat{A}\}$ ，但是在无限维空间中这不一定成立。

我们可以考察两个么正等价的厄米算符  $\hat{A}, \hat{B}$ ，其中  $\hat{B} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger$ ，如果算符  $\hat{A}$  有  $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$ ，我们立刻可以得到

$$\hat{B}U|a_i\rangle = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}|a_i\rangle = \hat{U}\hat{A}|a_i\rangle = a_i\hat{U}|a_i\rangle$$

即这两个算符将共享同一些本征值，而属于两个算符的同一本征值的本征态分别为  $|\alpha\rangle$  和  $\hat{U}|\alpha\rangle$ 。值得注意的是，这相当于对  $[|\alpha\rangle]$  进行了一个表象变换，而新的表象基矢  $[|\alpha\rangle]U$  的父算符即为  $\hat{B} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger$ 。

**Homework1** 给出将  $\hat{S}_z$  本征态映射到  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  本征态的么正变换矩阵  $V^{zx}, V^{zy}$

**解.** 设  $\begin{bmatrix} |S_x+\rangle & |S_x-\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |S_z+\rangle & |S_z-\rangle \end{bmatrix} V^{zx}$ , 于是就有

$$\hat{S}_x \begin{bmatrix} |S_x+\rangle & |S_x-\rangle \end{bmatrix} = \hat{S}_x \begin{bmatrix} |S_z+\rangle & |S_z-\rangle \end{bmatrix} V^{zx} \stackrel{!}{=} \begin{bmatrix} |S_x+\rangle & |S_x-\rangle \end{bmatrix} \Lambda = \begin{bmatrix} |S_z+\rangle & |S_z-\rangle \end{bmatrix} V^{zx} \Lambda$$

因此就应当有

$$D(\hat{S}_x) V^{zx} = V^{zx} \Lambda$$

这里  $D(\hat{S}_x)$  是  $\hat{S}_x$  在  $\hat{S}_z$  基底下的矩阵表示, 因此对角化这一矩阵, 我们就得到

$$V^{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

它对应于  $|S_x\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z+\rangle \pm |S_z-\rangle)$ 。同理, 我们就有

$$V^{zy} = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

它对应于  $|S_y\pm\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|S_z+\rangle \pm |S_z-\rangle)$

□

**Homework2** 对于自旋进动问题, 考虑哈密顿量  $\hat{H} = \omega \hat{S}_z$ 。

(a) 在薛定谔绘景下计算  $\langle \hat{S}_x \rangle, \langle \hat{S}_y \rangle, \langle \hat{S}_z \rangle$  的时间演化

**解.** 如果我们可以选取初态在任意量子态  $|\psi\rangle = \psi_+ |\uparrow\rangle + \psi_- |\downarrow\rangle$  上, 那么经历时间演化后, 该量子态将演化至

$$|\psi(t)\rangle = \psi_+ e^{-i\omega t/2} |\uparrow\rangle + \psi_- e^{i\omega t/2} |\downarrow\rangle$$

此时直接计算可以得到

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2)$$

仍然保持不变, 即在  $z$  轴上的期望值仍然因为  $\hat{S}_z$  的守恒而保持不变。而另外两个方向就有

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c.$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c.$$

引入  $\Psi = \psi_+^* \psi_- = |\Psi| e^{i\theta}$ , 于是

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \frac{\hbar |\Psi|}{2} (e^{i(\omega t + \theta)} + c.c.) = \hbar |\Psi| \cos(\omega t + \theta)$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = -\frac{i\hbar |\Psi|}{2} (e^{i(\omega t + \theta)} + c.c.) = \hbar |\Psi| \sin(\omega t + \theta)$$

□



(b) 在海森堡绘景下给出含时算符  $\hat{S}_x(t), \hat{S}_y(t), \hat{S}_z(t)$  的海森堡运动方程，并求解之

解. 海森堡运动方程有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{S}_x(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_x, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_x, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = -i\hbar\omega \hat{S}_y(t) \\ i\hbar \frac{d\hat{S}_y(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_y, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_y, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = i\hbar\omega \hat{S}_x(t) \\ i\hbar \frac{d\hat{S}_z(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_z, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_z, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = 0 \end{aligned}$$

□

由于  $\hat{S}_z$  是守恒量，因此立刻得到  $\hat{S}_z(t) = 0$ 。  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  则由

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left( i\hbar \frac{d\hat{S}_x(t)}{dt} \right) = i\hbar \left( -i\hbar\omega \frac{d\hat{S}_y(t)}{dt} \right) = \hbar^2 \omega^2 \hat{S}_x(t)$$

即

$$\frac{d^2 \hat{S}_x(t)}{dt^2} = -\omega^2 \hat{S}_x(t)$$

立刻得到

$$\hat{S}_x(t) = S_x \cos(\omega t + \theta)$$

于是

$$\hat{S}_y(t) = \hat{S}_y \sin(\omega t + \theta)$$

## 1.5 连续表象

### 1.5.1 基本对易关系与平移算符

前面所给出的 CON 都是离散集合，但有些性质是可以直接推广到连续集合情形  $[\xi]$ ，此时正交归一性即为

$$\langle \xi | \xi' \rangle = \delta(\xi - \xi')$$

而完备性变为

$$\int |\xi\rangle \langle \xi| d\xi = \hat{I} \quad |\alpha\rangle = \int |\xi\rangle \langle \xi|\alpha\rangle d\xi$$

态矢量归一化即为

$$1 = \langle \alpha | \alpha \rangle = \int |\langle \xi | \alpha \rangle|^2$$

对于连续谱的测量，会使得态矢量  $|\alpha\rangle = \int |x\rangle \langle x|\alpha\rangle dx$  立刻变为  $\int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} |x\rangle \langle x|\alpha\rangle \approx \langle x_0|\alpha\rangle \int_{x_0-\Delta/2}^{x_0+\Delta/2} |x\rangle$ ，这里假设内积在  $\Delta$  范围内变化不大， $|\langle x_0|\alpha\rangle|^2$  称之为均匀几率密度。

对于三维坐标矢量算符，一般认为不同方向的坐标算符彼此对易，即三个方向可以同时测准，而本征集  $|x_i\rangle$  可以构成一个 CON，于是任何量子态可以在坐标表象下展开为

$$|\alpha\rangle = \int |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|\alpha\rangle d\mathbf{x} = \int \psi_\alpha(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

忽略相因子，我们定义无穷小平移算符  $\hat{J}(d\mathbf{x})$ ，使得  $\hat{J}(d\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle$ ，于是

$$\hat{J}(d\mathbf{x})|\alpha\rangle = \int |\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle \psi_\alpha(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int |\mathbf{x}\rangle \psi_\alpha(\mathbf{x} - d\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

进一步地，我们期望这一算符应当是么正的，从而使得态矢量长度不发生变化以保证几率守恒；另外，要求  $J(d\mathbf{x})$  构成一个群（即所谓的平移群），换句话说要保证  $J(d\mathbf{x}_1)J(d\mathbf{x}_2) = J(d\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_2)$ ，并且应当有么元  $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{0}} J(d\mathbf{x}) = \hat{I}$ ，以及存在乘法逆元  $J^{-1}(d\mathbf{x}) = J(-d\mathbf{x})$ 。可以验证，以下的显示表达满足上面的物理期望的

$$J(d\mathbf{x}) = 1 - i\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}$$

具体而言，我们有

$$\hat{J}^\dagger(d\mathbf{x})\hat{J}(d\mathbf{x}) = (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})(1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) = 1 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})^2 \approx 1$$

这里忽略二阶小量，从而验证  $\hat{J}(d\mathbf{x})$  的么正性。同时，我们有

$$\begin{aligned} \hat{J}(d\mathbf{x}_1)\hat{J}(d\mathbf{x}_2) &= (1 - i\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}_1)(1 - i\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}_2) = 1 - i\mathbf{k} \cdot (d\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_2) - (\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}_1)(\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}_2) \\ &\approx \hat{J}(d\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_2) \end{aligned}$$

我们用坐标算符和平移算符接连作用，就有

$$\hat{\mathbf{x}}\hat{J}(d\mathbf{x}) = \hat{\mathbf{x}}|\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle = (\mathbf{x} + d\mathbf{x})|\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle$$

接下来，交换作用，就有

$$\hat{J}(d\mathbf{x})\hat{\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle = \hat{\mathbf{x}}\hat{J}(d\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle$$

因此我们就给出

$$[\hat{\mathbf{x}}, \hat{J}(d\mathbf{x})]|\mathbf{x}\rangle = d\mathbf{x}|\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle = d\mathbf{x}(1 - i\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle$$

于是我们就有

$$[\mathbf{x}, 1 - i\mathbf{k} \cdot d\mathbf{x}] = d\mathbf{x}$$

这意味着

$$\begin{cases} [\hat{x}, \hat{k}_x]dx + [\hat{x}, \hat{k}_y]dy + [\hat{x}, \hat{k}_z]dz = idy \\ [\hat{y}, \hat{k}_x]dx + [\hat{y}, \hat{k}_y]dy + [\hat{y}, \hat{k}_z]dz = idz \\ [\hat{z}, \hat{k}_x]dx + [\hat{z}, \hat{k}_y]dy + [\hat{z}, \hat{k}_z]dz = idz \end{cases}$$

由于上述等式对于任意无穷小位移  $dx, dy, dz$  都成立，从而就应当有  $[\hat{x}, \hat{k}_j] = i\delta_{ij}$ 。其中  $\mathbf{k}$  与经典波矢相对应，即有

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$$

于是我们就得到坐标和动量之间的对易关系

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_i] = i\hbar\delta_{ij} \quad (1.1)$$

这一对易关系被称之为量子力学的基本对易关系。根据这一对易关系，我们可以立刻得到二者的不确定关系

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{|\langle[\hat{x}, \hat{p}]\rangle|^2}{4} + \frac{|\langle\{\Delta x, \Delta p\}\rangle|^2}{4} \geq \frac{\hbar^2}{2}$$

从而就有

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

这一不确定关系由量子力学的基本原理所决定，包括态矢量的不确定关系以及平移算符的动量解释。

值得注意的是刚刚定义的是无穷小平移算符。而对于有效平移算符可以写成无穷多无穷小平移算符的群乘法，即

$$\hat{J}(\Delta \mathbf{x}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{J}^N \left( \frac{\Delta \mathbf{x}}{N} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 - i\mathbf{k} \cdot \frac{\Delta \mathbf{x}}{N} \right)^N = e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{x}} \quad (1.2)$$

从而得到有限平移算符为  $\hat{J}(\Delta \mathbf{x}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{x}}$ 。由此可以得到动量算符之间的对易关系

$$[J(\Delta x), J(\Delta y)] = -\Delta x \Delta y \cdot [k_x, k_y]$$

物理上，两个方向的平移操作应当是可交换的，因此动量算符就应当有

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0$$

即与坐标类似，动量本身的三个分量之间应当是相互对易的，可以同时被精确确定。这一关系来源于平移算符的对易性，我们总是要求平移操作构成一个 Abel 的对易群，而动量  $\mathbf{p}$  是平移群的生成元。

Dirac 发现，量子力学算符的对易子和经典力学的泊松括号之间满足

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \cdot [\hat{A}, \hat{B}]_{cpb} \quad (1.3)$$

这里我们有

$$[A, B]_{cpb} = \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial x_i} \right)$$

这里需要将力学量  $A, B$  视为正则变量  $x, p$  的泛函，而求和指标  $i$  泛指所有自由度，包括空间分量和粒子标记。也因此，泊松括号所满足的运算性质，对于对易子也都仍然成立，包括

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \end{aligned}$$

以及如下的 Jacobi 恒等式

$$[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [[\hat{B}, \hat{C}], \hat{A}] + [[\hat{C}, \hat{A}], \hat{B}] = 0$$

在(1.3)中的因子  $i\hbar$  是合理的，这是因为对易子总是一个反厄米的算符，它的期望值是纯虚的，因此需要添加一个虚数单位使其变为纯实数。而  $\hbar$  的存在也是合理的，因为在  $[A, B]_{cpb}$  中包含空间微分，需要将其凑成动量的量纲。

### 1.5.2 波函数

对于一个确定的量子态  $|\alpha\rangle$ ，我们既可以在离散谱表象中将其表示为  $|\alpha\rangle = \sum_i \langle a_i | \alpha \rangle |a_i\rangle$ ，也可以在连续谱表象中将其表达为

$$|\alpha\rangle = \int \langle \xi | \alpha \rangle |\xi\rangle d\xi$$

在连续谱表象下，由于有不可列的基矢，而这不可列个基矢都有对应的分量。这些分量就构成了一个分量函数  $\psi_\alpha(\xi) = \langle \xi | \alpha \rangle$ ，称之为波函数。最常见的两种连续表象是在坐标表象  $|\mathbf{x}\rangle$  以及动量表象  $|\mathbf{p}\rangle$ ，每一个量子态  $|\alpha\rangle$  在坐标表象和动量表象下，就体现为一个波函数  $\psi_\alpha(\mathbf{x}), \Phi_\alpha(\mathbf{p})$ 。

我们来考察两个量子态的内积运算，但这次我们在坐标表象下进行，于是

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int \langle \alpha | x \rangle \langle x | \beta \rangle dx = \int \psi_\alpha(x) \psi_\beta(x) dx$$

此即为函数空间中的内积表达。值得注意的是，尽管波函数的形式依赖于表象的选取（即自变量究竟是哪个物理量），但是内积的结果应当是不依赖于表象的。

接下来我们考察从离散表象到坐标表象的基矢变换。在离散表象  $[a_i]$  下，我们有  $|\alpha\rangle = \sum_i \langle a_i | \alpha \rangle |a_i\rangle$ ，两边再选取坐标表象，我们就得到

$$\langle x | \alpha \rangle = \sum_i \langle a_i | \alpha \rangle \langle x | a_i \rangle$$

我们记  $|a_i\rangle$  在坐标表象下的波函数为  $\phi_i(x) = \langle x | a_i \rangle$ ，而量子态在  $[a_i]$  表象下的分量为  $c_i = \langle a_i | \alpha \rangle$ ，于是我们就有该量子态在坐标表象下的形式  $\psi_\alpha(x)$  为

$$\psi_\alpha(x) = \sum_i c_i \phi_i(x)$$

这相当于在函数空间中选取基矢  $\phi_i(x)$ ，然后将波函数  $\psi_\alpha(x)$  在这一函数基矢下展开。

最后，算符的矩阵元  $\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle$  在坐标表象下就表达为

$$\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle = \iint dx_1 dx_2 \cdot \langle \alpha | x_1 \rangle \langle x_1 | \hat{A} | x_2 \rangle \langle x_2 | \beta \rangle = \iint \psi_\alpha(x_1)^* \hat{A}_{x_1, x_2} \psi_\beta(x_2) dx_1 dx_2$$

这里  $\hat{A}_{x_1, x_2}$  为算符  $\hat{A}$  在坐标表象下的矩阵元  $\langle x_1 | \hat{A} | x_2 \rangle$ 。

在坐标表象下，平移算符  $\hat{J}(\Delta x)$  对任意量子态  $|\alpha\rangle$  的作用为

$$\hat{J}(\Delta x) |\alpha\rangle = \int \hat{J}(\Delta x) |x\rangle \langle x | \alpha \rangle dx = \int |x + \Delta x\rangle \langle x | \alpha \rangle dx = \int |x\rangle \langle x - \Delta x | \alpha \rangle dx = \int \psi_\alpha(x - \Delta x) |x\rangle dx$$

将波函数展开

$$\psi_\alpha(x) = \psi_\alpha(x) - \Delta x \cdot \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} + \dots \approx \left(1 - \Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_\alpha(x)$$

从而我们就有

$$\hat{J}(\Delta x) |\alpha\rangle = \int |x\rangle \left(1 - \Delta x \frac{\partial}{\partial x}\right) \langle x | \alpha \rangle dx$$

另一方面，根据(1.2)，我们将其展开到一阶，就有

$$\hat{J}(\Delta x) \approx 1 - i\Delta x \hat{k} |\alpha\rangle = 1 - i\Delta x \frac{\hat{p}}{\hbar} |\alpha\rangle \stackrel{!}{=} \int |x\rangle \left(1 - \Delta x \frac{\partial}{\partial x}\right) \langle x | \alpha \rangle dx$$

我们就有

$$\hat{p} |\alpha\rangle = - \int |x\rangle i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \alpha \rangle dx$$

这意味着当我们以动量算符  $\hat{p}$  作用在量子态  $|\alpha\rangle$  上时，在坐标表象下就相当于对于坐标表象波函数  $\psi_\alpha(x)$  以  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  的作用。当然，我们也立刻有

$$\hat{p}^n |\alpha\rangle = \int |x\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi_\alpha(x) dx$$

更清晰的做法是考察两个量子态的内积

$$\langle \beta | \hat{p}^n | \alpha \rangle = \int \langle \beta | x \rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \langle x | \alpha \rangle dx = \int \psi_\beta^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi_\alpha(x) dx$$

如果我们取  $|\beta\rangle = |y\rangle$ ，则

$$\langle y | \hat{p}^n | \alpha \rangle = \int \langle y | x \rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \langle x | \alpha \rangle dx = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \langle y | \alpha \rangle$$

这里利用了  $\langle y | x \rangle = \delta(x - y)$  的坐标基矢正交归一性。进一步，我们就有

$$\langle y | \hat{p}^n | x \rangle = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \delta(x - y)$$

接下来我们看动量表象下的波函数。我们要求

$$\langle x | \hat{p} | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | p \rangle \stackrel{!}{=} p \langle x | p \rangle$$

解这一方程，可以得到通解形式

$$\langle x|p\rangle = ce^{ikx}$$

此即为平面波形式。参数  $c$  应当满足归一化，即

$$\delta(x-y) \stackrel{!}{=} \langle x|y\rangle = \int \langle x|p\rangle \langle p|y\rangle dp = \int e^{ik(x-y)} |c|^2 dp = 2\pi\delta\left(\frac{x-y}{\hbar}\right) |c|^2$$

因此我们就有

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx}$$

根据内积的性质，我们立刻就有

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ikx}$$

此即为坐标本征态在动量表象中的表达式。因此根据前面的讨论，任意一个量子态都可以在坐标表象和动量表象下写成波函数的形式，并且两种波函数  $\psi_\alpha(x), \phi_\alpha(x)$  彼此之间满足

$$\begin{aligned}\psi_\alpha(x) &= \langle x|\alpha\rangle = \int \langle x|p\rangle \langle p|\alpha\rangle dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{ikx} \phi_\alpha(p) dp \\ \phi_\alpha(p) &= \langle p|\alpha\rangle = \int \langle p|x\rangle \langle x|\alpha\rangle dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ikx} \psi_\alpha(x) dx\end{aligned}\quad (1.4)$$

### 1.5.3 高斯波包

#### A. 最小不确定态

我们来考察一维高斯波包波函数

$$\langle x|\alpha\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}d^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right) e^{ikx} \equiv C \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right) e^{-ikx}$$

我们可以证明，此时不对易的坐标和动量的不确定关系精确取为  $\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle$ 。首先，我们有

$$\langle\hat{x}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi_\alpha(x)|^2 dx = 0$$

以及

$$\langle\hat{x}^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi_\alpha(x)|^2 dx = C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{d^2}\right) dx \quad (1.5)$$

利用 Gauss 积分公式  $G(a, n) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}$  (这里  $(-1)!! = 1$ )，我们就有

$$\langle\hat{x}^2\rangle = C^2 G\left(-\frac{1}{d^2}, 1\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}d} \cdot \sqrt{\pi d^2} \frac{1}{2/d^2} = \frac{d^2}{2}$$

从而坐标的弥散为

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle = \langle\hat{x}^2\rangle - \langle\hat{x}\rangle^2 = \frac{d^2}{2}$$

弥散由高斯波包的带宽  $d$  来决定。

接下来，我们考察动量的弥散。为此，我们先给出空间微分算符作用在  $\psi_\alpha(x)$  上的结果

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} &= \left(-\frac{x}{d^2} + ik\right) \psi_\alpha(x) \\ \frac{\partial^2 \psi_\alpha}{\partial x^2} &= \left(-\frac{1}{d^2}\right) \psi_\alpha + \left(-\frac{x}{d^2} + ik\right)^2 \psi_\alpha = \left(-k^2 - \frac{1}{d^2} + \frac{x^2}{d^4} - \frac{2ikx}{d^2}\right) \psi_\alpha\end{aligned}$$

于是我们有

$$\langle \hat{p} \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{x}{d^2} + ik\right) |\psi_\alpha|^2 dx = -i\hbar \cdot (ik) = \hbar k$$

另外，我们有

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}^2 \rangle &= (-i\hbar)^2 \int \left(-k^2 - \frac{1}{d^2} + \frac{x^2}{d^4} - \frac{2ikx}{d^2}\right) |\psi_\alpha|^2 dx \\ &= \left(\hbar^2 k^2 + \frac{\hbar^2}{d^2}\right) - \frac{\hbar^2}{d^4} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi_\alpha|^2 dx\end{aligned}$$

这里第三项由于积分核是奇函数，因此直接归零。根据(1.5)，我们有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi_\alpha|^2 dx = C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{d^2}\right) dx = \frac{d^2}{2}$$

因此我们有

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \left(\hbar^2 k^2 + \frac{\hbar^2}{d^2}\right) - \frac{\hbar^2}{d^4} \cdot \frac{d^2}{2} = \hbar^2 k^2 + \frac{\hbar^2}{2d^2}$$

因此我们就有

$$\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2d^2}$$

从而高斯波包波函数的动量弥散也由高斯带宽  $d$  决定，并且是反相关关系。从而我们得到

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle = \frac{d^2}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{2d^2} = \frac{\hbar^2}{2}$$

在这一波函数上，坐标和动量的不确定关系直接取等。因此高斯波包又称最小不确定态。

## B. 动量表象中的高斯波包

接下来，我们尝试将高斯波包转移到动量表象中。我们的做法是引用(1.4)，于是我们有

$$\phi_\alpha(p') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int C \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2} + ikx\right) e^{-ik'x} dx = \frac{C}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2} + i(k - k')x\right) dx$$

引用 Shifed Guassian 积分的结果  $SG(a, b) = \int \exp(-ax^2 + bx) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a}\right)$ ，我们就有

$$\begin{aligned}\phi_\alpha(p') &= \frac{C}{\sqrt{2\pi\hbar}} SG\left(a = \frac{1}{2d^2}, b = i(k - k')\right) = \frac{C}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{2\pi d^2} \exp\left(\frac{-(k - k')^2 d^2}{2}\right) \\ &= \frac{1}{\pi^{1/4} d^{1/2}} \sqrt{\frac{d^2}{\hbar}} \exp\left(-\frac{(k - k')^2 d^2}{2}\right) = \frac{d^{1/2}}{\pi^{1/4} \hbar^{1/4}} \exp\left(-\frac{d^2 (k - k')^2}{2}\right)\end{aligned}$$

于是我们发现，在坐标表象下形如  $\psi_\alpha(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}d^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right) e^{ik_0x}$  的波数为  $k_0$  的高斯波包，在动量空间中就形如

$$\phi_\alpha(k) = \frac{d^{1/2}}{\pi^{1/4}\hbar^{1/2}} \exp\left(-\frac{d^2(k-k')^2}{2}\right)$$

即在动量空间中，它是一个局域在  $k = k_0$  附近的高斯波包。因此我们发现，实空间的高斯波包，在动量空间中仍是一个高斯波包，但是它们的带宽互为倒数。



## 第二章 量子动力学

在第一章中，我们已经阐述了量子力学的全部基本概念、术语和原理。在本章中，我们将研究量子系统如何随着时间进行演化。在我们讨论的非相对论量子力学中，时间  $t$  仅仅作为一个参数而存在，而并非是一个算符，因此时空地位并不等价。因此严格来说，能量与时间的不确定关系中应当将  $\Delta t$  理解为

$$\Delta t = \sqrt{\langle \Delta \hat{O} \rangle^2} / \left| \frac{d\langle \hat{O} \rangle}{dt} \right|$$

### 2.1 时间演化算符与薛定谔方程

#### 2.1.1 时间演化算符的定义与显式表达

我们可以将不同时刻的态矢量用同一组 CON 固定的基矢展开，于是时间依赖仅仅存在于展开系数中，即

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i \psi_i(t) |E_i\rangle$$

此时我们要求本征态  $|E_i\rangle$  不含时。我们定义时间演化算符  $U(t, t_0)$  为满足以下条件的算符

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

显然我们必须首先要求该算符  $U(t, t_0)$  是么正的，这是因为我们必须保证时间演化不影响态矢量的归一性，从而维护几率守恒。在特定的表象  $[E_i]$  下，态的演化就意味着分量（波函数）的时间演化。此外，所有  $\hat{U}(t, t_0)$  至少应当构成么半群，即连续的时间演化操作应当有  $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0)$ ，并且应当存在准么元  $\hat{I} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \hat{U}(t + \delta t, t)$ 。由于时间单向进行，所以一般不要求具有时间反演。

我们可以验证，如下定义一个无穷小时间演化算符，能满足上述物理要求

$$\hat{U}(t_0 + dt, t_0) = 1 - i\hat{\Omega}dt$$

并且这里  $\hat{\Omega}$  是厄米的。我们暂时考虑  $\hat{\Omega}$  与时间无关。对于无穷小时间演化，这等价于认为  $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}(t_0)$

**证明.** 首先验证其么正性质，我们有

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \left(1 + i\hat{\Omega}^\dagger dt\right) \left(1 - i\hat{\Omega} dt\right) = 1 + \hat{\Omega}^2 (dt)^2 = 1$$

由于考虑的是无穷小时间演化，因此最后一个等号有理由将  $(dt)^2$  项略去。另外，我们有

$$\hat{U}(t_0 + dt_1 + dt_2, t + dt_1) \hat{U}(t_0 + dt_1, t_0) = (1 - i\hat{\Omega}dt_2)(1 - i\hat{\Omega}dt_1) = 1 - i\hat{\Omega}(dt_1 + dt_2) = \hat{U}(t_0 + dt_1 + dt_2, t)$$

准么元的存在是显然的。  $\square$

我们不加证明地赋予  $\hat{\Omega}$  以频率的概念，这使得它与哈密顿量的关系仅差一个  $\hbar$ ，即  $\hat{\Omega} = \hat{H}/\hbar$ 。那么考虑  $\hat{U}$  的差分

$$\frac{\hat{U}(t + dt, t_0) - \hat{U}(t, t_0)}{dt} = \frac{\hat{U}(t + dt, t) \hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t, t_0)}{dt} = \frac{(1 - i\hat{\Omega}dt - 1) \hat{U}(t, t_0)}{dt} = -i\hat{\Omega} \hat{U}(t, t_0)$$

两边取  $dt \rightarrow 0$  极限，那么就有

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t, t_0) \hat{U}(t, t_0)$$

此即为时间演化算符  $\hat{U}(t, t_0)$  所满足的薛定谔方程，也可以视为量子哈密顿量的定义。将等式两边作用于同一个初态  $|\psi(t)\rangle$ ，我们得到

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

利用无穷小平移算符，并且如果  $\hat{H}$  不含时，我们就得到有限时间演化算符

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp(-i\hat{\Omega}(t - t_0)) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right)$$

若  $\hat{H}$  显含时间，仍然可以形式求解，可以写成一个级数形式

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'\right) = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t') \int_{t_0}^t dt' + \frac{(-i/\hbar)^2}{2!} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) dt_1 dt_2 + \dots$$

这一展开式给出了一个全同独立积分形式，我们可以将其改写为一个关联积分形式。可以证明 ([如何证明?](#))， $\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n \hat{H}(t_1) \dots \hat{H}(t_n) = n! \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_1}^{t_2} \dots \int_{t_{n-1}}^t dt_n \hat{H}(t_1) \dots \hat{H}(t_n)$ ，这里要求满足时序关系  $t_0 < t_1 < \dots < t_n < t$ ，从而有

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_1}^t dt_1 dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) + \dots$$

这一级数展开形式被称之为 Dyson 级数。值得注意的是，不同时刻的哈密顿量不一定对易，因此上式必须满足时序要求。有时我们又将 Dyson 级数的紧凑形式记为

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t')\right)$$

这里  $\hat{T}$  为编时标记。

### 2.1.2 定态与时间演化算符的定态展开

我们可以将时间演化算符在能量本征态  $|E_i\rangle$  下展开

$$U(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \sum_i |E_i\rangle \langle E_i| = \sum_i e^{-iE_i t/\hbar} |E_i\rangle \langle E_i|$$

从而任意一个量子态的时间演化就有

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi\rangle = \sum_i e^{-iE_i t/\hbar} |E_i\rangle \langle E_i| \cdot \sum_j \psi_j |E_j\rangle = \sum_i \psi_i e^{-iE_i t/\hbar} |E_i\rangle$$

于是每个分量都会出现一个和频率相关的相因子  $\psi_i \rightarrow \psi_i e^{-i\omega_i t}$ 。但是在时间演化下，这些本征态分量系数的模平方并未发生改变，从而坍缩到这些量子态上的几率也没有发生变化。因此，能量本征态成为定态。当然，任意一组守恒量集的本征态也同时都是能量本征态，因此都可以按上述方式将时间演化算符展开。

任意算符在定态  $|E_i(t)\rangle$  之中的期望值都不随时间变化，即有

$$\langle E_i(t) | \hat{O} | E_i(t) \rangle = \langle E_i | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | E_i \rangle = \langle E_i | e^{iE_i t/\hbar} \hat{O} e^{-iE_i t/\hbar} | E_i \rangle = \langle E_i | \hat{O} | E_i \rangle$$

同时，对于一个守恒量，它的期望值在任何一个量子态中都不会随时间出现变化，无论这一量子态是否是定态，这是因为

$$\langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle = \langle \psi | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle$$

最后一个等号用到了守恒量  $\hat{O}$  和哈密顿量  $\hat{H}$  对易的性质，从而可以交换时间演化算符和守恒量算符。而一般算符在任意一个量子态中可能会出现分量的振荡，即有

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle &= \langle \psi | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle \psi | E_i \rangle \langle E_i | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | E_j \rangle \langle E_j | \psi \rangle \\ &= \langle E_i | e^{iE_i t/\hbar} \hat{O} e^{-iE_j t/\hbar} | E_j \rangle = \sum_{ij} \psi_i^* \psi_j O_{ij} e^{i(E_i - E_j)t/\hbar} \end{aligned}$$

综上所述：任意一个算符只有在定态中期望值才保持不变，而在非定态中的期望值会出现分量振荡。守恒量算符则在任何量子态中都有恒定的期望值。

我们定义所谓的关联振幅  $C(t) = \langle \psi | \psi(t) \rangle$  来刻画经过时间  $t$  演化以后，经过演化的量子态  $|\psi(t)\rangle$  多大程度上还保持在初态  $|\psi\rangle$  上，它本质上时间演化算符在某一量子态上的期望值，即

$$C(t) = \langle \psi | \psi(t) \rangle = \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle$$

对于定态而言，我们有

$$C(t) = \langle E_i | E_i, t \rangle = \langle E_i | e^{-iE_i t/\hbar} | E_i \rangle = e^{-iE_i t/\hbar}$$

其模长为 1，即保持在初态不变。而对于非定态，就有

$$C(t) = \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle \psi | E_i \rangle \langle E_i | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | E_j \rangle \langle E_j | \psi \rangle = \sum_{ij} \psi_i^* \psi_j e^{-iE_j t/\hbar} \delta_{ij} = \sum_i |\psi_i|^2 e^{-iE_i t/\hbar}$$

从而会出现分量振荡。

我们将非定态用连续能谱展开，并引入态密度  $\rho(E)$  以表示连续能谱在各个能量值上的简并度，从而连续能谱的归一化为

$$\sum_i |\psi_i|^2 = 1 \rightarrow \int |\psi(E)|^2 \rho(E) dE = 1$$

于是非定态的关联振幅为

$$C(t) = \int |\psi(E)|^2 e^{-iEt/\hbar} \rho(E) dE = e^{-iE_0 t/\hbar} \int e^{-i(E-E_0)t/\hbar} |\psi(E)|^2 \rho(E) dE$$

这里我们假设初始态能量为  $\hbar\omega_0$ ，积分项代表以其为中心进行振荡，并且由于  $\hbar$  因子的存在，这一  $e$  指数振荡项非常高频。只要时间  $t$  不足够小，那么积分总是可以认为是零，也即经历时间演化后不存在处于能量为  $E_0$  的分量。只有当  $\Delta\omega$  和经过演化的时间  $t$  具有量级关系  $\frac{1}{\hbar}\Delta E \cdot t \sim 1$  时，才认为该积分就会存在非零值，从而在  $\Delta E$  能量区域内都会有分量存在，不能严格地确定能量。因此如果一次观测的时间尺度为  $\Delta t$ ，那么就会带来  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$  的能量不确定性。

### 2.1.3 磁场中的自旋进动

考虑磁场中的单个自旋  $S = 1/2$  粒子，在合适的单位制下，哈密顿量可以被表达为

$$\hat{H} = -\mu_z B = 2BS_z = \hbar\omega\hat{S}_z$$

这里我们记  $\omega = \frac{2B_z}{\hbar}$ 。从这一哈密顿量形式可以看出  $S_z$  是守恒量，从而  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  是定态。本节我们将验证，时间演化算符  $U = e^{-i\omega t \hat{S}_z/\hbar}$  实质上代表一个量子转动。

对于任意一个量子态的时间演化，可以用  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  来展开为

$$|\psi(t)\rangle = \psi_+ e^{-i\omega t/2} |\uparrow\rangle + \psi_- e^{i\omega t/2} |\downarrow\rangle$$

于是关联振幅为

$$C(t) = \langle\psi|\psi(t)\rangle = (\psi_+^* e^{i\omega t/2} + \psi_-^* e^{-i\omega t/2})(\psi_+ e^{i\omega t/2} + \psi_- e^{-i\omega t/2}) = \sum_{i=\pm} |\psi_i|^2 e^{-i\omega_i t}$$

我们不妨假设最开始粒子处于  $|S_x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$  量子态上，于是有  $\psi_+ = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ，即有

$$|S_x, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\omega t/2} |\uparrow\rangle + e^{i\omega t/2} |\downarrow\rangle)$$

从而

$$C(t) = \frac{e^{i\omega t/2} + e^{-i\omega t/2}}{2} = \cos \frac{\omega t}{2}$$

定义跃迁振幅为演化之后如何相似于其他的量子态

$$T(t) = \langle\phi|U(t)|\psi\rangle = \sum_i \phi_i^* \psi_i e^{-iE_i t/\hbar}$$

于是起初处于  $|S_x+\rangle$  的量子态，到它的另一本征态  $|S_x-\rangle$  的跃迁振幅为

$$T(t) = \langle S_x-|U(t)|S_x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega t/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t/2} = -i \sin \frac{\omega t}{2}$$

即如果初态处于  $|S_x+\rangle$ ，那么经过时间  $t$  以后，将有  $\sin^2 \frac{\omega t}{2}$  的几率跃迁到  $|S_x-\rangle$ 。因此系统的  $|S_x\pm\rangle$  显然不是定态。而这一非定态的时间演化，相当于磁矩矢量在  $XY$  平面的进动，这是因为

$$\begin{aligned} |S_x, t\rangle &= \langle S_x+|\psi(t)\rangle |S_x+\rangle + \langle S_x-|\psi(t)\rangle |S_x-\rangle \\ &= |S_x+\rangle C(t) + |S_x-\rangle T(t) = \cos \frac{\omega t}{2} |S_x+\rangle - i \sin \frac{\omega t}{2} |S_x-\rangle \end{aligned}$$

于是利用谱展开，就得到（在  $S_x$  表象计算）

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \langle S_x, t | \hat{S}_x | S_x, t \rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega t}{2} & i \sin \frac{\omega t}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hbar/2 & \\ & -\hbar/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega t}{2} \\ -i \sin \frac{\omega t}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cos \omega t$$

对于  $\hat{S}_y$ ，它的期望值也有（在  $S_z$  表象计算）

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \langle S_x+, t | \hat{S}_y | S_x+, t \rangle = \begin{pmatrix} \frac{e^{i\omega t/2}}{\sqrt{2}} & \frac{e^{-i\omega t/2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{e^{-i\omega t/2}}{\sqrt{2}} \\ \frac{e^{i\omega t/2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \left( -\frac{1}{2} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} e^{-i\omega t} \right) = \frac{\hbar}{2} \sin \omega t$$

而对于  $\hat{S}_z$ ，作为一个守恒量，它不会随着时间演化，由于初态上  $\hat{S}_z |S_x+\rangle = 0$ ，因此后续就有

$$\langle \hat{S}_z \rangle = 0$$

于是我们有

$$\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle = \frac{1}{2} \cos \omega t \cdot \mathbf{e}_x + \frac{1}{2} \sin \omega t \cdot \mathbf{e}_y$$

如果将  $\langle \mathbf{S} \rangle$  视为自旋角动量的经典对应，那么可以发现初始状态处于  $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{\hbar}{2} \mathbf{e}_x$  的自旋角动量，在时间演化下在  $XY$  平面内进动，进动频率  $\omega = \frac{2B_z}{\hbar}$  由磁场强度决定。

如果我们可以选取初态在任意量子态  $|\psi\rangle = \psi_+ |\uparrow\rangle + \psi_- |\downarrow\rangle$  上，那么经历时间演化后，该量子态将演化至

$$|\psi(t)\rangle = \psi_+ e^{-i\omega t/2} |\uparrow\rangle + \psi_- e^{i\omega t/2} |\downarrow\rangle$$

此时直接计算可以得到

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2)$$

仍然保持不变，即在  $z$  轴上的期望值仍然因为  $\hat{S}_z$  的守恒而保持不变。而另外两个方向就有

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle &= \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c. \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c. \end{aligned}$$

引入  $\Psi = \psi_+^* \psi_- = |c|e^{i\theta}$ , 于是

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_x \rangle &= \frac{\hbar|\Psi|}{2}(e^{i(\omega t + \theta)} + c.c.) = \hbar|\Psi| \cos(\omega t + \theta) \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= -\frac{i\hbar|\Psi|}{2}(e^{i(\omega t + \theta)} - c.c.) = \hbar|\Psi| \sin(\omega t + \theta)\end{aligned}$$

因此  $\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle$  会绕着  $z$  轴进动, 时间演化对应着这一粒子自旋矢量的量子转动。值得注意的是, 只有单自旋情形下量子转动才能保证长度  $|\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle|$  保持不变, 对于多体系统的时间演化, 这一点不能保证。

## 2.2 绘景

在前面一节中, 讨论量子系统的动力学时, 我们总是认为量子态在随时间演化, 而算符总是保持不变。但事实上, 真正有意义的是力学量的期望值  $\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} | \psi \rangle$ , 因此究竟是量子态在时间演化还是力学量算符在时间演化, 都是可以的。采用不同的绘景, 实质上就是在讨论量子动力学由算符还是量子态来刻画。有两种最常见的等价绘景

- 薛定谔绘景 (S): 动力学由态矢量来刻画。在时间演化过程中, 算符保持不变 (由于算符是以对基矢的作用来定义算符, 所以算符保持不变, 就意味着要求基矢保持不变)。
- 海森堡绘景 (H): 动力学由算符的演化来刻画, 而量子态始终保持规范。它意味着基矢会发生变化

注意到, 在表象理论中, 联系两组基矢的幺正变换, 会导致量子态和算符的表示出现变化。在薛定谔绘景中, 时间演化不能简单理解为表象变换。但海森堡绘景下, 时间演化就是自然的基矢幺正变换。

定义海森堡绘景下的算符为

$$\hat{O}_H(t) = \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U}(t)$$

显然薛定谔绘景算符是海森堡绘景算符的初值。而所有的守恒量无须区分绘景, 这是因为守恒量一定和时间演化算符对易。两个绘景等价, 是因为对算符做某一量子态下的平均, 给出的结果相等。利用时间演化算符的微分方程

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}$$

我们就得到海森堡绘景算符的时间演化

$$i\hbar \frac{d\hat{O}_H}{dt} = i\hbar \left( \frac{d\hat{U}^\dagger}{dt} \hat{O} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{O} \frac{d\hat{U}}{dt} \right) = (\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{O} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{H} \hat{U}) = (-\hat{H} \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} \hat{H}) = [\hat{O}_H, \hat{H}]$$

从而我们得到在海森堡绘景下力学量算符时间演化所满足的海森堡运动方程

$$i\hbar \frac{d\hat{O}_H}{dt} = [\hat{O}_H, \hat{H}] = \hat{U}^\dagger [\hat{O}, \hat{H}] \hat{U}$$

### 2.2.1 海森堡图像下单粒子运动方程

我们宣称以下事实：对于任意算符的解析泛函  $f(\hat{p}), g(\hat{x})$ ，将有

$$[x, f(p)] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p} \quad [p, g(x)] = -i\hbar \frac{\partial g}{\partial x}$$

对于一维自由粒子，我们有  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ 。我们考虑坐标算符和动量算符的时间演化，就有

$$i\hbar \frac{\partial \hat{p}_H}{\partial t} = \hat{U}^\dagger [\hat{p}, \hat{H}] \hat{U} = 0$$

从而动量是守恒量。而对于坐标算符，就有

$$i\hbar \frac{\partial \hat{x}_H}{\partial t} = \hat{U}^\dagger \left[ \hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] \hat{U} = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_H$$

于是我们得到

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{\hat{p}_H}{m}$$

于是对于自由粒子就有

$$\hat{x}_H(t) = \hat{x} + \frac{\hat{p}}{m}t$$

这和经典物理中给出的结果很类似。值得注意的是，我们有

$$[\hat{x}_H(t_1), \hat{x}_H(t_2)] = \left[ \hat{x} + \frac{\hat{p}}{m}t_1, \hat{x} + \frac{\hat{p}}{m}t_2 \right] = \frac{i\hbar}{m}(t_2 - t_1) \neq 0$$

从而坐标算符在不同时刻下是不对易的，我们可以给出其不确定关系

$$\sigma_{x(t_1)}\sigma_{x(t_2)} \geq \frac{\hbar}{2m}(t_2 - t_1)$$

这意味着自由粒子不能被精确跟踪，并且时间越长就越不容易被预测，这是保持动量精确不变的代价。

对于准自由粒子，即当粒子处于一个势场  $V(x)$  中，我们会给出

$$i\hbar \frac{\partial \hat{p}_H}{\partial t} = \hat{U}^\dagger [\hat{p}, V(\hat{x})] \hat{U} = -i\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial V(x)}{\partial x} \hat{U} = -i\hbar \frac{\partial V(x_H)}{\partial x_H}$$

从而有

$$\frac{d\hat{p}_H}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x_H}$$

这是经典物理中的 Newton 第二定律。两边给出期望值，我们就给出

$$\left\langle \frac{d\hat{p}_H}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

此即为 Ehrenfest 定理，其中第一个等号的成立是因为

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{d}{dt} \left\langle \psi \left| U^\dagger(t) \hat{p} \hat{U}(t) \right| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \left| \frac{d(\hat{U}^\dagger \hat{p} \hat{U})}{dt} \right| \psi \right\rangle$$

尽管上述推导是在海森堡绘景下得到的，但由于期望值不依赖于绘景，因此这一定理的成立也不依赖于绘景。

### 2.2.2 绘景中的基矢

在薛定谔绘景中，我们选择了静止基矢的规范，从而算符与本征态的对应关系不会随着时间发生变化。

而在海森堡绘景下要满足上述物理预期，那么本征态基矢就必须反向演化。即若在薛定谔绘景中有  $\hat{A}_S |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle$ ，那么在海森堡绘景下，本征态要演化为  $\hat{U}^\dagger |a_i\rangle$ ，这是因为

$$\hat{A}_H \hat{U}^\dagger |a_i\rangle = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} \cdot \hat{U}^\dagger |a_i\rangle = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S |a_i\rangle = a_i \hat{U}^\dagger |a_i\rangle$$

因此绘景的不同角度本质上在于如何看待波函数的演化。这源于量子力学关于期望值的诠释，即期望值本身不依赖于绘景和表象，只是测量总是在某种表象下进行，但结果却给出了不依赖于表象的期望值。

注意，并非所有力学量算符在薛定谔绘景下都不含时，在海森堡绘景下就一定含时。有的力学量的定义是借助态矢量来定义的（例如密度算符），此时在薛定谔绘景下，密度算符为

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i c_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \sum_i c_i \hat{U}(t) |\psi\rangle \langle \psi| \hat{U}^\dagger = \hat{U} \hat{\rho}(0) \hat{U}^\dagger$$

因此它是在薛定谔绘景下的含时算符，它的时间演化和海森堡运动方程是不同的。而在海森堡绘景下，由于态矢量是不含时的，因此密度算符也是不含时的。

**Homework1** 对于自旋进动问题，考虑哈密顿量  $\hat{H} = \omega \hat{S}_z$ 。

(a) 在薛定谔绘景下计算  $\langle \hat{S}_x \rangle, \langle \hat{S}_y \rangle, \langle \hat{S}_z \rangle$  的时间演化

**解.** 如果我们可以选取初态在任意量子态  $|\psi\rangle = \psi_+ |\uparrow\rangle + \psi_- |\downarrow\rangle$  上，那么经历时间演化后，该量子态将演化至

$$|\psi(t)\rangle = \psi_+ e^{-i\omega t/2} |\uparrow\rangle + \psi_- e^{i\omega t/2} |\downarrow\rangle$$

此时直接计算可以得到

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2)$$

仍然保持不变，即在  $z$  轴上的期望值仍然因为  $\hat{S}_z$  的守恒而保持不变。而另外两个方向就有

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle &= \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c. \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= \begin{pmatrix} \psi_+^* e^{i\omega t/2} & \psi_-^* e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ e^{-i\omega t/2} \\ \psi_- e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \psi_+^* \psi_- e^{i\omega t} + c.c. \end{aligned}$$

引入  $\Psi = \psi_+^* \psi_- = |\Psi| e^{i\theta}$ ，于是

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle &= \frac{\hbar |\Psi|}{2} (e^{i(\omega t + \theta)}) + c.c. = \hbar |\Psi| \cos(\omega t + \theta) \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= -\frac{i\hbar |\Psi|}{2} (e^{i(\omega t + \theta)}) + c.c. = \hbar |\Psi| \sin(\omega t + \theta) \end{aligned}$$

□



(b) 在海森堡绘景下给出含时算符  $\hat{S}_x(t), \hat{S}_y(t), \hat{S}_z(t)$  的海森堡运动方程，并求解之

解. 海森堡运动方程有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{S}_x(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_x, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_x, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = -i\hbar\omega \hat{S}_y(t) \\ i\hbar \frac{d\hat{S}_y(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_y, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_y, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = i\hbar\omega \hat{S}_x(t) \\ i\hbar \frac{d\hat{S}_z(t)}{dt} &= \hat{U}^\dagger [\hat{S}_z, \hat{H}] \hat{U} = \hat{U}^\dagger [\hat{S}_z, \omega \hat{S}_z] \hat{U} = 0 \end{aligned}$$

□

由于  $\hat{S}_z$  是守恒量，因此立刻得到  $\hat{S}_z(t) = 0$ 。  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  则由

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left( i\hbar \frac{d\hat{S}_x(t)}{dt} \right) = i\hbar \left( -i\hbar\omega \frac{d\hat{S}_y(t)}{dt} \right) = \hbar^2 \omega^2 \hat{S}_x(t)$$

即

$$\frac{d^2 \hat{S}_x(t)}{dt^2} = -\omega^2 \hat{S}_x(t)$$

立刻得到

$$\hat{S}_x(t) = S_x \cos(\omega t + \theta)$$

于是

$$\hat{S}_y(t) = \hat{S}_y \sin(\omega t + \theta)$$

## 2.3 谐振子与相干态

### 2.3.1 一维谐振子的激发数表象

单个自由一维谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad (2.1)$$

它是极少数严格可解的模型之一，任何一个在势阱的平衡位置附近运动的系统都可以用此模型来近似。由于这一哈密顿量是二次型，因此可以构造算符

$$\hat{a} = c_1 \hat{x} + c_2 \hat{p} \quad (2.2)$$

使得哈密顿量构成对角型

$$\hat{H} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + c_3 \quad (2.3)$$

将构造(2.2)代入(2.3)，我们得到

$$\hat{H} = (c_1^* \hat{x} + c_2^* \hat{p})(c_1 \hat{x} + c_2 \hat{p}) + c_3 = |c_1|^2 \hat{x}^2 + |c_2|^2 \hat{p}^2 + (c_1^* c_2 + c_2^* c_1) \hat{p} \hat{x} + (c_3 + i\hbar c_1^* c_2)$$

从而对比哈密顿量原始表达(2.1)，对比系数，我们得到

$$|c_2|^2 = \frac{1}{2m} \quad |c_1|^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 \quad c_1^*c_2 + c_2^*c_1 = 0 \quad c_3 + i\hbar c_1^*c_2 = 0$$

$c_3$  由  $c_1, c_2$  完全决定，而  $c_1, c_2$  包含四个实参数，并满足三个约束方程。额外选取特定的规范作为第四个约束以后，可以反解得到  $c_1, c_2, c_3$  的表达式为

$$c_1 = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} \quad c_2 = i\sqrt{\frac{1}{2m}} \quad c_3 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

提取  $\hat{a}$  中一个  $\sqrt{\hbar\omega}$ ，我们就得到

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

而场算符就被表达为

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}d_0}(\hat{x} + id_0^2\hat{k}) \quad (2.4)$$

这里  $\hat{k} = \hat{p}/\hbar$  是波矢算符。上式中的  $d_0$  是一个长度量纲物理量，表达为

$$d_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

现在我们考察新定义的算符  $\hat{a}$ ，考察它与其厄米共轭的对易子

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2d_0^2}[\hat{x} + id_0^2\hat{k}, \hat{x} - id_0^2\hat{k}] = \frac{i}{2}([\hat{x}, -\hat{k}] + [\hat{k}, \hat{x}]) = \frac{i}{2}(-1 - 1) = 1$$

从而  $\hat{a}$  满足玻色型的对易关系。定义激发数算符  $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ ，于是  $\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right)$ ，从而  $\hat{N}$  与哈密顿量是对易的，并且可以验证  $\hat{N}$  的本征系统都是非简并的，记  $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ ，因此  $\hat{N}$  的本征态  $|n\rangle$  应当即为哈密顿量的本征态，并且有

$$\hat{H}|n\rangle = \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |n\rangle = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |n\rangle$$

注意到，激发数算符  $\hat{N}$  与场算符  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$  具有 Bose-Fermi 统一对易关系

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad [\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = -\hat{a}$$

利用算符  $\hat{N}$ ，可以发现两个场算符  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$  将不同的  $|n\rangle$  关联起来，即

$$\begin{aligned} \hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle &= (\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{N})|n\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle \\ \hat{N}\hat{a}|n\rangle &= (-\hat{a} + \hat{a}\hat{N})|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle \end{aligned}$$

从而有

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle, \hat{a}|n\rangle \propto |n-1\rangle$$

根据归一性  $\langle n|n \rangle = 1$  就可以进一步得到

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle\end{aligned}$$

从而在激发数表象下，我们可以给出场算符的矩阵表示

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}\delta_{m+1,n} & D(\hat{a}) &= \begin{pmatrix} \sqrt{1} & & \\ & \sqrt{2} & \\ & & \ddots \end{pmatrix} = \text{Diag}(+1) \{ \sqrt{1}, \sqrt{2}, \dots, \sqrt{n}, \dots \} \\ \langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{m}\delta_{m,n+1} & D(\hat{a}^\dagger) &= \begin{pmatrix} \sqrt{1} & & \\ & \sqrt{2} & \\ & & \ddots \end{pmatrix} = \text{Diag}(-1) \{ \sqrt{1}, \sqrt{2}, \dots, \sqrt{n}, \dots \}\end{aligned}$$

注意到  $\hat{N}$  是半正定的，这是因为

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = |\hat{a}|n\rangle|^2 \geq 0$$

因此一定有  $n \geq 0$ ，利用这一点以及上面对激发数表象的作用，我们可以说明：首先， $n$  不能取非整数，否则从某一非整数出发，利用  $\hat{a}$  接连作用可以得到无穷多量子态，并且其中一定存在  $|n < 0\rangle$  的负数态，和  $\hat{N}$  正定性矛盾；其次，从某一正整数态  $|n\rangle$  出发，接连作用  $\hat{a}$ ，那么我们有  $\hat{a}|0\rangle = 0|-1\rangle \neq |-1\rangle$ ，从而序列自发截断，不会出现负数态；最后，如果从一个  $n < 0$  的负整数态出发，无法利用  $\hat{a}^\dagger$  达到  $|0\rangle$ ，这是因为  $\hat{a}^\dagger|-1\rangle = 0|0\rangle \neq |0\rangle$ ，因此无法到达  $|0\rangle$ 。注意这里  $|0\rangle$  不是线性空间的加法零元。以上讨论意味着， $n$  只能取到非负整数，从而谐振子的能量  $E_n$  也被离散化。另外，谐振子具有零点能  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 。最后，谐振子的各个本征态和基态可以用产生湮灭算符关联

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$$

通过场算符，我们可以给出两个正则变量算符的场算符表达

$$\begin{aligned}\hat{x} &= \frac{d_0}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \\ \hat{p} &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}d_0}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)\end{aligned}$$

于是给出了场算符，其余任何算符就都可以用场算符表达。为了方便起见，我们不妨定义两个场算符的和算符  $\hat{S}$  和差算符  $\hat{D}$

$$\hat{S} = \hat{a} + \hat{a}^\dagger \quad \hat{D} = \hat{a} - \hat{a}^\dagger$$

$$\text{从而有 } \hat{x} = \frac{d_0}{\sqrt{2}}\hat{S}, \hat{p} = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2}d_0}\hat{D}.$$

**Homework1** 给定如下算符

$$\begin{aligned}\hat{J}_\pm &= \hbar \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\mp & \hat{J}_z &= \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-) \\ \hat{N} &= \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- & \hat{\mathbf{J}}^2 &= \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2} [\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+]\end{aligned}$$

这里  $\hat{a}_\pm^\dagger, \hat{a}_\pm$  是振子的两种独立模式  $|\pm\rangle$  的产生湮灭算符 (后面我们会提到这是自旋算符的二次量子化场算符), 证明

$$\begin{aligned}[J_z, \hat{J}_\pm] &= \pm \hbar \hat{J}_\pm \\ [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] &= 0 \\ \hat{\mathbf{J}}^2 &= \left(\frac{\hbar^2}{2}\right) N \left[\left(\frac{N}{2}\right) + 1\right]\end{aligned}$$

**证明.** 直接验证即可, 注意到

$$\begin{aligned}[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= \frac{\hbar^2}{2} \left( [\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+, \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\mp] - [\hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-, \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\mp] \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left( \hat{a}_\pm^\dagger [\hat{a}_+^\dagger, \hat{a}_\mp] \hat{a}_+ + \hat{a}_\pm^\dagger [\hat{a}_+, \hat{a}_\pm^\dagger] \hat{a}_\mp - \hat{a}_\pm^\dagger [\hat{a}_-^\dagger, \hat{a}_\mp] \hat{a}_- - \hat{a}_\pm^\dagger [\hat{a}_-, \hat{a}_\pm^\dagger] \hat{a}_\mp \right) \\ &= \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} (\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_- + \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-) & (J_\pm \rightarrow J_+) \\ \frac{\hbar^2}{2} (-\hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+ - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+) & (J_\pm \rightarrow J_-) \end{cases} \\ &= \pm \hbar \hat{J}_\pm\end{aligned}$$

借此, 我们就有

$$\begin{aligned}[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] &= \left[ \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2} (\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+), \hat{J}_z \right] = \frac{1}{2} ([\hat{J}_+ \hat{J}_-, \hat{J}_z] + [\hat{J}_- \hat{J}_+, \hat{J}_z]) \\ &= \frac{\hbar}{2} (-\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_- \hat{J}_-) = 0\end{aligned}$$

除此以外, 我们有

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}^2 &= \frac{\hbar^2}{4} (\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-)^2 + \frac{\hbar^2}{2} [(\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-)(\hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+) + (\hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+)(\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-)] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- - 2\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+ \hat{a}_-] + \frac{\hbar^2}{2} (2\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+ \hat{a}_- + \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-) \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [(\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- + 2\hat{a}_+^\dagger \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_+ \hat{a}_-) + 2\hat{N}] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [\hat{N}^2 + 2\hat{N}] = \frac{\hbar^2}{4} \hat{N} (\hat{N} + 2) = \frac{\hbar^2}{2} \hat{N} \left[ \left( \frac{\hat{N}}{2} + 1 \right) \right]\end{aligned}$$

□

### 2.3.2 坐标表象下的谐振子本征态

我们取坐标表象, 就有

$$\langle \hat{x} | \hat{a} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2d_0}} \langle x | (\hat{x} + i\hbar d_0^2 \frac{\partial}{\partial x}) | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2d_0}} \left( x + d_0^2 \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) \stackrel{!}{=} \langle x | 0 \rangle = 0$$

这意味着  $\psi_0(x)$  应当满足

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi_0(x) = -\frac{x}{d_0^2} \psi_0(x)$$

从而就有

$$\psi_0(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2d_0^2}\right)$$

这是一个高斯波包的形式，它的带宽为  $d_0$ ，归一化因子为

$$c_0 = \frac{1}{(\pi d_0^2)^{1/4}}$$

将场算符作用到基态上，我们就可以得到

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (a^\dagger)^n | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \frac{1}{(\sqrt{2}d_0)^n} \left(x - d_0^2 \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \frac{1}{(\pi d_0^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2d_0^2}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{(\sqrt{2}d_0)^n} \frac{1}{(\pi d_0^2)^{1/4}} \left(x - d_0^2 \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \exp\left(-\frac{x^2}{2d_0^2}\right) \end{aligned}$$

此时不再是一个高斯波包的形式，而含有微分项。

注意到，由于场算符  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$  和正则算符  $\hat{x}, \hat{p}$  都是非对角的，因此在任意定态上的期望值一定归零。而和差平方算符存在对角元，即

$$\langle n | S^2 | n \rangle = -\langle n | D^2 | n \rangle = 2n + 1$$

从而我们得到

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{d_0^2}{2} (2n + 1) \quad \langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2d_0^2} (2n + 1)$$

其激发态的弥散会随着激发数  $n$  而变化。

### 2.3.3 海森堡绘景下的动力学

仍然考虑正则变量  $\hat{x}, \hat{p}$ ，从谐振子的哈密顿量出发，我们可以得到海森堡绘景下的动力学方程

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{x}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hat{p}}{m} \\ \frac{d\hat{p}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}] = -k\hat{x} \end{aligned}$$

这一一阶耦合方程可以得到二阶闭合方程

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \hat{x}}{dt^2} &= -\omega^2 \hat{x} \\ \frac{d^2 \hat{p}}{dt^2} &= -\omega^2 \hat{p} \end{aligned}$$

如果采用场算符的描述，我们就有

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{a}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}, \hat{H}] = -i\omega [\hat{a}, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = -i\omega \hat{a} \\ \frac{d\hat{a}^\dagger}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}^\dagger, \hat{H}] = -i\omega [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = i\omega \hat{a}^\dagger \end{aligned}$$

我们立刻可以得到

$$\hat{a}(t) = \hat{a}(0)e^{-i\omega t} \quad \hat{a}^\dagger(t) = \hat{a}^\dagger(0)e^{i\omega t}$$

利用(2.4)将  $\hat{a}(t)$  换成  $\hat{x}(t), \hat{p}(t)$ , 我们就有

$$\begin{aligned} \hat{a}(t) &\stackrel{*}{=} \frac{1}{\sqrt{2}d_0} \left[ \hat{x}(t) + id_0^2 \hat{k}(t) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}d_0} \left[ \hat{x}(t) + i \frac{\hat{p}(t)}{m\omega} \right] \\ &\stackrel{!}{=} \hat{a}e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2}d_0} \left[ \hat{x} + id_0^2 \hat{k} \right] e^{-i\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}d_0} \left[ \hat{x} \cos \omega t - i \hat{x} \sin \omega t + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \cos \omega t + \frac{\hat{p}}{m\omega} \sin \omega t \right] \end{aligned}$$

利用实部虚部相等, 我们就得到

$$\begin{pmatrix} \hat{x}(t) \\ \frac{\hat{p}(t)}{m\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \frac{\hat{p}}{m\omega} \end{pmatrix}$$

即谐振子的时间演化, 等价于一个关于  $\hat{x}, \hat{p}$  的二维转动, 转动频率为  $\omega$ 。注意在  $*$  处我们利用了一个物理事实: 只要算符和基矢量的变换由相同的么正变换所诱导, 那么在海森堡绘景下的算符关系式将和薛定谔绘景下的关系式全同。

上面我们是利用了海森堡运动方程给出了算符演化的微分方程, 从而得到了在海森堡绘景下谐振子正则算符的时间演化。除此以外, 得到时间演化的显式表达也可以直接利用时间演化算符, 即

$$\hat{x}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{x} \hat{U}(t)$$

可以证明

$$\begin{cases} \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_{2m} = (\hbar\omega)^{2m} \hat{x} \\ \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_{2m+1} = \frac{\hbar}{im} (\hbar\omega)^{2m} \hat{p} \end{cases} \quad \begin{cases} \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_{2m} = (\hbar\omega)^{2m} \hat{p} \\ \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_{2m+1} = \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2m+2} \hat{x} \end{cases} \quad (2.5)$$

这是因为对于  $m = 0$  时上面四式显然成立, 于是同时, 假定对于  $m$  阶对易子成立, 我们就有

$$\begin{aligned} \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_{2(m+1)} &= (\hbar\omega)^{2m} \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_2 = (\hbar\omega)^{2m} \left[ \hat{H}, \frac{1}{im} \hat{p} \right] = (\hbar\omega)^{2m} \cdot (\hbar\omega)^2 \hat{x} = (\hbar\omega)^{2(m+1)} \hat{x} \\ \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_{2(m+1)+1} &= \frac{\hbar(\hbar\omega)^{2m}}{im} \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_2 = \frac{\hbar(\hbar\omega)^{2m}}{im} \left[ \hat{H}, im\hat{x} \right] = \frac{\hbar(\hbar\omega)^{2m}}{im} \cdot (\hbar\omega)^2 \hat{p} = \frac{\hbar(\hbar\omega)^{2(m+1)}}{im} \hat{p} \\ \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_{2(m+1)} &= (\hbar\omega)^{2m} \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_2 = (\hbar\omega)^{2m} \left[ \hat{H}, im\hat{x} \right] = (\hbar\omega)^{2m} \cdot (\hbar\omega)^2 \hat{x} = (\hbar\omega)^{2(m+1)} \hat{x} \\ \left[ \hat{H}, \hat{p} \right]_{2(m+1)+1} &= \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2m+2} \left[ \hat{H}, \hat{x} \right]_2 = \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2m+2} \left[ \hat{H}, \frac{1}{im} \hat{p} \right] = \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2m+2} \cdot (\hbar\omega)^2 \hat{p} = \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2(m+1)+2} \hat{p} \end{aligned}$$

因此根据数学归纳原理, 我们就有(2.5)成立。利用 Generalized Baker-Hausdorff 引理  $e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}} =$

$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} [\hat{A}, \hat{B}]_n$ , 我们就有

$$\begin{aligned}
\hat{x}(t) &= e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{x} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^n}{n!} [\hat{H}, \hat{x}]_n \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m}}{(2m)!} [\hat{H}, \hat{x}]_{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m+1}}{(2m+1)!} [\hat{H}, \hat{x}]_{2m+1} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m}}{(2m)!} (\hbar\omega)^{2m} \hat{x} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m+1}}{(2m+1)!} \frac{\hbar}{im} (\hbar\omega)^{2m} \hat{p} \\
&= \hat{x} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (\omega t)^{2m}}{(2m)!} + \frac{\hat{p}}{m\omega} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (\omega t)^{2m+1}}{(2m+1)!} \\
&= \hat{x} \cos \omega t + \frac{\hat{p}}{m\omega} \sin \omega t
\end{aligned} \tag{2.6}$$

同理, 我们就有

$$\begin{aligned}
\hat{p}(t) &= e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{p} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^n}{n!} [\hat{H}, \hat{p}]_n \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m}}{(2m)!} [\hat{H}, \hat{p}]_{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m+1}}{(2m+1)!} [\hat{H}, \hat{p}]_{2m+1} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m}}{(2m)!} (\hbar\omega)^{2m} \hat{p} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(it/\hbar)^{2m+1}}{(2m+1)!} \frac{im}{\hbar} (\hbar\omega)^{2m+2} \hat{x} \\
&= \hat{p} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (\omega t)^{2m}}{(2m)!} - m\omega \hat{x} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (\omega t)^{2m+1}}{(2m+1)!} \\
&= \hat{p} \cos \omega t - m\omega \hat{x} \sin \omega t
\end{aligned}$$

从而我们有

$$\frac{\hat{p}(t)}{m\omega} = \frac{\hat{p}}{m\omega} \cos \omega t - \hat{x} \sin \omega t \tag{2.7}$$

也可以得到相同的动力学结果。

### 2.3.4 谐振子相干态

谐振子的能量本征态并非经典谐振子的对应, 因为在这一量子态下坐标和动量的期望值并不随着时间演化。

我们定义场算符  $\hat{a}$  的本征态  $|\lambda\rangle, \lambda \in \mathbb{C}$ , 这一本征态是连续谱 (有限激发数的系统不存在相干态, 因为  $\hat{a}$  的有限维矩阵形式是 Jordan 标准形, 无法被对角化)。场算符的本征态  $|\lambda\rangle$  在激发数表象下的波函数 (及其模方) 是 Poisson 形式的, 即

$$\langle n|\lambda\rangle = \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} e^{-|\lambda|^2/2} = p_n e^{-|\lambda|^2/2} \quad p_n = \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}$$

同时, 相干态可以视为对基态的平移, 即

$$|\lambda\rangle = \hat{J}(\sqrt{2}d_0\lambda) |0\rangle$$

这里  $\hat{J}(x) = e^{-i\hat{k}x}$ 。并且可以证明，在任意时刻它都是最小不确定态，即有

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

**证明.** 考虑一个泊松形式量子态是否是  $\hat{a}$  本征态，我们就有

$$\hat{a} \sum_{n=0}^{\infty} p_n |n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} p_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_{n+1} \sqrt{n+1} |n\rangle = \lambda \sum_{m=0}^{\infty} p_m |m\rangle$$

这里用到了  $p_{n+1} \sqrt{n+1} = \frac{\lambda^{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}} \cdot \sqrt{n+1} = \lambda \cdot \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} = \lambda p_n$ 。因此泊松形式确实是  $\hat{a}$  的本征态，从而

$$|\lambda\rangle = c \sum_{n=0}^{\infty} p_n |n\rangle$$

根据正交归一，我们有

$$\langle \lambda | \lambda \rangle = |c|^2 \sum_{m,n=0}^{\infty} p_m^* p_n \langle m | n \rangle = |c|^2 \sum_{m=0}^{\infty} |p_m|^2 = |c|^2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{|\lambda|^{2m}}{m!} = |c|^2 e^{|\lambda|^2} \stackrel{!}{=} 1$$

因此我们可以约定

$$c = e^{-|\lambda|^2/2}$$

从而这就有

$$|\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-|\lambda|^2/2} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

接下来我们证明  $\hat{J}(\sqrt{2}d_0\lambda) |0\rangle = |\lambda\rangle$ 。利用场算符，我们就有

$$\hat{J}(l) |0\rangle = \exp\left(\frac{l}{\sqrt{2}d_0} (\hat{a}^\dagger - \hat{a})\right) |0\rangle$$

令  $c = \frac{l}{\sqrt{2}d_0}$ ，利用 Glauber 展开公式，我们有

$$\hat{J}(l) |0\rangle = e^{c\hat{a}^\dagger} e^{-c\hat{a}} e^{-c^2/2} |0\rangle = e^{-c^2/2} e^{c\hat{a}^\dagger} |0\rangle = e^{-c^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c^n (\hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle = e^{-c^2/2} e^{|c|^2/2} |c\rangle$$

从而在适当的对相干态归一系数的约定下，我们就有

$$\hat{J}(\sqrt{2}d_0\lambda) |0\rangle = |\lambda\rangle$$

从而这这就是一个相干态。严格来说具有平移含义的平移算符  $\hat{J}(l)$  应当要求  $l \in \mathbb{R}$ ，但这里相当于解析延拓到了  $\mathbb{C}$ 。



最后验证其最小不确定性。首先我们证明相干态总是最小不确定的

$$\begin{aligned}\langle \hat{x} \rangle &= \frac{d_0}{\sqrt{2}} \langle \hat{a} + \hat{a}^\dagger \rangle = \frac{d_0}{\sqrt{2}} (\lambda + \lambda^*) \\ \langle \hat{x}^2 \rangle &= \frac{d_0^2}{2} \langle \hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle = \frac{d_0^2}{2} [\lambda^2 + (\lambda^*)^2 + 2|\lambda|^2 + 1]\end{aligned}$$

从而我们有

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 = \frac{d_0^2}{2}$$

以及

$$\begin{aligned}\langle \hat{p} \rangle &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}d_0} \langle \hat{a} - \hat{a}^\dagger \rangle = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}d_0} (\lambda - \lambda^*) \\ \langle \hat{p}^2 \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2d_0^2} \langle \hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2d_0^2} [\lambda^2 + (\lambda^*)^2 - 2|\lambda|^2 - 1]\end{aligned}$$

于是

$$\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2d_0^2}$$

从而有

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

因此相干态是最小不确定的。

而经过时间演化后，相干态  $|\lambda\rangle$  将演化到另一个相干态  $|\lambda e^{-i\omega t}\rangle$ ，这是因为

$$\begin{aligned}e^{-i\hat{H}t} |\lambda\rangle &= e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\hat{H}t} |n\rangle = e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+1/2)\omega t} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} e^{-|\lambda e^{-i\omega t}|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\lambda e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} |\lambda e^{-i\omega t}\rangle\end{aligned}$$

因此相干态经历时间演化，其最小不确定性仍然保持不变。 □

**Homework2** 求证：粒子数在谐振子相干态中的期望值和弥散不随时间变化

**证明.** 在相干态  $|\lambda\rangle$  中，我们有

$$\langle \hat{N} \rangle = \langle \lambda | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \lambda \rangle = |\lambda|^2$$

以及

$$\langle \hat{N}^2 \rangle = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = \langle (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a}^2 \rangle + \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = |\lambda|^4 + |\lambda|^2$$

因此我们有

$$\langle \hat{N} \rangle = |\lambda|^2 \quad \langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle = |\lambda|^4$$

由于经历时间演化以后，我们就有  $\lambda \rightarrow \lambda e^{-i\omega t}$ ，因此期望值和弥散都不会变化。 □

相干态的本征态是超完备的，即任意两个相干态之间的内积是非零的，这是因为

$$\begin{aligned}\langle \lambda_1 | \lambda_2 \rangle &= e^{-(|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2)/2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(\lambda_1^*)^m (\lambda_2)^n}{\sqrt{m!n!}} \langle m | n \rangle = e^{-(|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2)/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\lambda_1^* \lambda_2)^m}{m!} \\ &= \exp \left( -\frac{1}{2} (|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 - 2\lambda_1^* \lambda_2) \right) \neq 0\end{aligned}$$

但仍然有完备性  $\frac{1}{\pi} \int |\lambda\rangle \langle \lambda| d\lambda = \pi$ ，这是因为

$$\begin{aligned}\int |\lambda\rangle \langle \lambda| d\lambda &= \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta \cdot e^{-r^2/2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{r^m e^{-im\theta} r^n e^{in\theta}}{\sqrt{m!n!}} |m\rangle \langle n| \\ &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{|m\rangle \langle n|}{\sqrt{m!n!}} \int_0^{\infty} r^{m+n+1} e^{-r^2} dr \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\theta} d\theta \\ &= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle \langle n|}{n!} \int_0^{\infty} r^{2n+1} e^{-r^2} dr \\ &= \pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle \langle n|}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} r^n e^{-r} dr \\ &= \pi \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \pi\end{aligned}$$

而物理上，相干态是最接近经典谐振子的量子态。首先注意到场算符的和差算符在相干态中的时间演化，我们就有

$$\begin{aligned}\langle \lambda, t | \hat{S} | \lambda, t \rangle &= \langle \lambda e^{-i\omega t} | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \lambda e^{-i\omega t} \rangle = \lambda e^{-i\omega t} + \lambda^* e^{i\omega t} \\ \langle \lambda, t | \hat{D} | \lambda, t \rangle &= \langle \lambda e^{-i\omega t} | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | \lambda e^{-i\omega t} \rangle = \lambda e^{-i\omega t} - \lambda^* e^{i\omega t}\end{aligned}$$

如果我们令  $\lambda = |\lambda| e^{i\phi}$ ，我们就有

$$\begin{aligned}\langle \lambda, t | \hat{S} | \lambda, t \rangle &= |\lambda| (e^{-i\omega t + i\phi} + e^{i\omega t - i\phi}) = 2|\lambda| \cos(\omega t - \phi) \\ \langle \lambda, t | \hat{D} | \lambda, t \rangle &= |\lambda| (e^{-i\omega t + i\phi} - e^{i\omega t - i\phi}) = 2i|\lambda| \sin(\omega t - \phi)\end{aligned}$$

因此我们就有

$$\langle \lambda, t | \hat{x} | \lambda, t \rangle = \sqrt{2}d_0 |\lambda| \cos(\omega t - \phi) \quad \left\langle \lambda, t \left| \frac{\hat{p}}{m\omega} \right| \lambda, t \right\rangle = -\sqrt{2}d_0 |\lambda| \sin(\omega t - \phi)$$

这一演化模式和经典谐振子的演化是一致的，即在谐振子势场下的粒子坐标和速度都以三角函数模式演化。

## 2.4 波函数的薛定谔方程

### 2.4.1 坐标表象下的薛定谔方程

一种常见的单体问题是处于势场  $V(\mathbf{r})$  中的准自由粒子，它的势场是单变量的，或者说在坐标表象下是对角的，满足  $\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 。因此，我们可以直接从态矢量的薛定谔方程，

得到波函数的时间演化方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}, t)$$

对于一个定态  $|\psi_i\rangle$ ，方程的左边有

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t}) = E_i e^{-i\omega_i t} \psi_i(\mathbf{r})$$

两边约去相因子，我们会给出本征方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r})$$

此即为定态薛定谔方程。在物理上，我们主要感兴趣的是满足  $\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(\mathbf{r}) = 0$  的束缚态，此时波函数总是被约束在有限空间，这一边界条件称为**零边值条件**。在偏微分理论中，在零边值条件下，只有  $E$  取到一组特定的离散值时，方程才有非零解。因此物理上对束缚态的存在性要求，直接导致了能量的量子化，所有的物理问题都转化为了求解零边值条件下的二阶定态薛定谔方程。

### 2.4.2 几率密度与几率流

满足薛定谔方程的波函数  $\psi(\mathbf{r}, t)$ ，我们定义这个波函数所对应量子态的几率密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  和几率流密度  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - c.c.) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}\{\psi^* \nabla \psi\}$$

可以证明，波函数的振幅满足

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \frac{2\rho}{\hbar} \text{Im}\{V(\mathbf{r})\}$$

此式的成立不依赖于哈密顿量的厄米性，对于复势场同样成立。

**证明.** 我们直接考察几率密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  的时间演化

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -(\hat{H}^* \psi^*) \psi + \psi^* H \psi \\ &= -\psi \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi^* + \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \psi^* \psi [V(\mathbf{r}) - V^*(\mathbf{r})] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \rho \cdot (2i \text{Im}\{V(\mathbf{r})\}) \\ &= -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{j} + 2i\rho \text{Im}\{V(\mathbf{r})\} \end{aligned}$$

于是我们就有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \frac{2\rho}{\hbar} \text{Im}\{V(\mathbf{r})\}$$

□

为了理解这一振幅动力学方程，我们对两边做全空间积分

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\Omega + \int_V (\nabla \cdot \mathbf{j}) d\Omega = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\Omega + \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = \frac{2\rho}{\hbar} \int_V \text{Im}\{V(x)\}$$

因此，振幅的动力学方程代表了一个几率守恒。其中  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  项代表各个空间点的几率密度的变化，而  $\nabla \cdot \mathbf{j}$  则代表了区域边界上几率的流出，而势场的虚部  $\text{Im}\{V(\mathbf{r})\}$  提供了粒子几率的产生湮灭。由于我们考虑的是束缚态，因此必须要求无穷远处没有几率的流入流出，即  $\mathbf{j} = 0$ 。因此全空间一旦几率守恒，即一旦  $\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\Omega = \frac{\partial}{\partial t} 1 = 0$  被满足，那么势场就必须满足

$$\int_V \text{Im}\{V(\mathbf{r})\} d\Omega \stackrel{!}{=} 0$$

在一般的问题中，我们总是考虑一个全域皆实的势场  $V(\mathbf{r})$ ，即使得  $V(\mathbf{r}) = V^*(\mathbf{r})$  对任何场点都成立，这对应于哈密顿量  $\hat{H}$  的厄米性，因此厄米的哈密顿量总是能够保证几率守恒，此时的振幅动力学方程就变成了没有几率源的流守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

如果我们考虑的是厄米系统，那么无穷远处流密度积分归零对非束缚态也是成立的。注意到

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi^* H \psi - \psi H^* \psi^* \stackrel{!}{=} -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{j} + 2i\rho \text{Im}\{V(\mathbf{r})\}$$

对于厄米系统有  $\text{Im}\{V(\mathbf{r})\} = 0$ ，于是就有

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \frac{1}{-i\hbar} (\psi^* H \psi - \psi H^* \psi^*) = \frac{1}{-i\hbar} (\psi^* H \psi - \psi H \psi^*)$$

从而无穷远处就有

$$\oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV = -\frac{1}{i\hbar} \int (\psi^* H \psi - \psi H \psi^*) dV = 0$$

因此尽管哈密顿量的厄米性不会直接要求无穷远处一定不存在  $\mathbf{j}$ ，但一定能保证在无穷远处没有几率流出。

另一方面，波函数在全空间的积分有限性（即平方可积性）对应于束缚态。我们假定在远场位置处，波函数以幂律的形式依赖于径向距离渐近，并且总可以一般性地认为近场处的几率密度要大于远场，从而我们就有

$$1 = \int_V |\psi|^2 d\mathbf{r} \sim \int_0^\infty |\psi(r)|^2 r^2 dr > \int_0^\infty r^{2a+2} dr \sim r^{2a+3}$$

因此在远场处，波函数渐近于  $r^{-3/2}$  的幂律形式，这显然是束缚态的典型特征。从这一渐近行为，可以直接导出流积分归零的结论

$$\iint \mathbf{j} \cdot \mathbf{S} = \frac{\hbar}{m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{S} \sim \int r^{2a-1} r^2 d\Omega \sim r^{2a+1} < r^{-2} \rightarrow 0$$

事实上，在流体力学中， $\mathbf{j}$  有速度密度的含义。在量子力学中，我们有

$$\begin{aligned} -i\hbar \psi^* \nabla \psi &= \psi^* \mathbf{p} \psi = \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle \\ i\hbar \psi \nabla \psi^* &= \psi (\mathbf{p} \psi)^* = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \mathbf{p} \langle \psi | \mathbf{r} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \end{aligned}$$

于是流积分就有

$$\int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{\Omega} = \int \frac{1}{2m} [\langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle] d\mathbf{r} = \frac{1}{2m} [\langle \psi | \mathbf{r} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle] = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m} = \langle \mathbf{v}(t) \rangle$$

因此，几率流密度  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  等价于速度密度，而几率流全空间积分等价于速度期望值。

### 2.4.3 相位的动力学

接下来我们考察相位部分。令  $\psi(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)} e^{i\theta(x, t)}$ 。考虑到

$$\nabla \rho = \nabla (\sqrt{\rho})^2 = 2\sqrt{\rho} \nabla \sqrt{\rho}$$

从而

$$\nabla \sqrt{\rho} = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \nabla \rho$$

于是我们就有

$$\begin{aligned} \psi^* \nabla \psi &= \sqrt{\rho} e^{-i\theta} \nabla (\sqrt{\rho} e^{i\theta}) = \sqrt{\rho} e^{-i\theta} \left[ e^{i\theta} \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \nabla \rho + \sqrt{\rho} i e^{i\theta} \nabla \theta \right] \\ &= \frac{1}{2} \nabla \rho + i \rho \nabla \theta \end{aligned}$$

即它的实部和虚部分别对应于振幅和相位的空间导数。因此我们立刻得到

$$\begin{cases} \psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^* = \nabla \rho \\ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* = 2i \rho \nabla \theta \end{cases}$$

从而几率流密度就有

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = -\frac{i\hbar}{2m} \cdot 2i \rho \nabla \theta = \frac{\hbar \rho}{m} \nabla \theta = \frac{\rho}{m} \nabla \phi$$

这里我们令  $\phi = \hbar \theta$ 。从而波函数相位的空间梯度  $\nabla \phi$  决定了几率流密度  $\mathbf{j}$ ，亦即决定了速度密度。

将波函数显式表达振幅与相位的形式代入到薛定谔方程中，即

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{i\theta(\mathbf{r}, t)} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{i\theta(\mathbf{r}, t)}$$

直接对左端求导，我们得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{i\theta(\mathbf{r}, t)} = \left[ \frac{\partial \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)}}{\partial t} + i \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} \frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right] e^{i\theta(\mathbf{r}, t)} \quad (2.8)$$

而右侧则有

$$\begin{aligned} \nabla^2 (\sqrt{\rho} e^{i\theta}) &= \nabla^2 (\sqrt{\rho}) e^{i\theta} + \nabla (\sqrt{\rho}) (\nabla e^{i\theta}) + \sqrt{\rho} \nabla^2 e^{i\theta} \\ &= e^{i\theta} \left[ \nabla^2 \sqrt{\rho} + 2i (\nabla \sqrt{\rho}) (\nabla \theta) + i \sqrt{\rho} \nabla^2 \theta - \sqrt{\rho} (\nabla \theta)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

物理上可观测的物理量是  $\phi = \theta/\hbar$ ，它具有一个  $\hbar$  的量纲。作为可观测的物理量， $\phi$  应当是一个有限值。因此，考虑经典极限  $\hbar \rightarrow 0$  时，在  $\theta$  中就包含一个  $\hbar^{-1}$  量级的物理量，从而(2.8)就可以略去第一项，得到

$$i\hbar \frac{\partial \sqrt{\rho} e^{i\theta}}{\partial t} \approx i\sqrt{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial t} e^{i\theta}$$

而对于(2.9)，忽略了  $\hbar^{-1}$  以及更高阶数以后，只保留了包含  $\theta^2$  的最后一项，得到

$$\nabla^2(\sqrt{\rho} e^{i\theta}) \approx -\sqrt{\rho}(\nabla\theta)^2 e^{i\theta}$$

将上面两个结果代入，我们就有

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar \cdot i\sqrt{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial t} \stackrel{!}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\rho} (\nabla\theta)^2 + V\sqrt{\rho}$$

于是最终我们得到

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{(\nabla\phi)^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = 0$$

因此波函数的相位  $\phi(\mathbf{r}, t) = \theta(\mathbf{r}, t)/\hbar$  满足哈密顿雅克比方程，相位函数相当于其中的主函数。

这里以尽可能简单的语言介绍所谓的哈密顿雅克比方程。对于一个力学系统，我们有若干广义坐标  $q_i$  和广义动量  $p_i$ ，拉格朗日量  $L(q_i; \dot{q}_i; t)$  为哈密顿量的一个正则变换

$$L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$$

我们尝试找到一组新的广义坐标  $Q_i$  和广义动量  $P_i$ ，使得拉格朗日量仍然描述同一个系统。我们知道，这意味着新旧坐标所描述的拉格朗日量仅仅相差一个函数  $F$  对时间的全导数

$$\left( \sum_j p_j \dot{q}_j - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \right) - \left( \sum_j P_j \dot{Q}_j - H'(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) \right) = \frac{dF}{dt}$$

于是我们得到

$$\begin{aligned} dF(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) &= \sum_j p_j dq_j - \sum_j P_j dQ_j + (H' - H) \\ &\stackrel{!}{=} \sum_j \frac{\partial F}{\partial q_j} dq_j + \sum_j \frac{\partial F}{\partial Q_j} dQ_j + \frac{\partial F}{\partial t} dt \end{aligned}$$

因此我们得到

$$p_j = \frac{\partial F}{\partial q_j} \quad P_j = -\frac{\partial F}{\partial Q_j} \quad H' = H + \frac{\partial F}{\partial t}$$

现在我们如果选取了一个适当的  $F$  函数 (改记为  $S$  函数)，使得  $H' = 0$ ，我们就能得到

$$H\left(\mathbf{q}, \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}}, t\right) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

这被称之为哈密顿雅克比方程， $S$  函数被称为主函数。在这里，我们选取直角坐标  $\mathbf{r}$  为广义坐标，主函数为  $\phi(\mathbf{r}, t)$ ，哈密顿量为

$$H(\mathbf{r}, \nabla\phi, t) = \frac{(\nabla\phi)^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

我们考虑动量的本征态，此时系统的波函数为  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ ，即有

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \omega t$$

在哈密顿雅可比理论中，动量  $\mathbf{p}$  由主函数的空间梯度给出，于是

$$\mathbf{p} = \nabla \phi$$

这是自洽的，即将平面波中的  $\mathbf{p}$  直接定义为量子力学中的动量算符是合适的。而相位的空间导数就有

$$\mathbf{j} = \frac{\rho}{m} \nabla \phi = \frac{\rho}{m} \mathbf{p} = \rho \mathbf{v}$$

这和在一股流体力学中流密度的定义不谋而合。

## 2.5 路径积分

### 2.5.1 传播子

我们在薛定谔绘景中重新审视单个粒子在一维实空间的运动。任意时刻粒子所处的量子态  $|\psi(t)\rangle$  可以被定态展开为

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle = \sum_i |E_i\rangle \langle E_i | \hat{U}(t, t') | \psi(t') \rangle = \sum_i |E_i\rangle \langle E_i | \psi(t') \rangle e^{-i\omega_i(t-t')}$$

转移到坐标表象下，我们就有

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \langle x | \psi(t) \rangle = \sum_i \langle x | E_i \rangle \langle E_i | \psi(t') \rangle e^{-i\omega_i(t-t')} \\ &= \int dx' \sum_i \langle x | E_i \rangle \langle E_i | x' \rangle \langle x' | \psi(t') \rangle e^{-i\omega_i(t-t')} \end{aligned}$$

定义传播子

$$K(x, t; x', t') = \sum_i \langle x | E_i \rangle \langle E_i | x' \rangle e^{-i\omega_i(t-t')} = \sum_i \phi_i(x) \phi_i^*(x') e^{-i\omega_i(t-t')}$$

这里记能量定态的坐标表象为  $\phi_i(x) = \langle x | E_i \rangle$ 。于是

$$\psi(x, t) = \int dx' \cdot K(x, t; x', t') \psi(x', t') dx'$$

这意味着，某一时空点  $\vec{x} = (x, t)$  粒子的几率幅，将由所有  $t < t'$  的时空点  $\vec{x}' = (x', t')$  的几率幅以传播子为权重叠加而来。注意传播子  $K(\vec{x}, \vec{x}')$  不是算符，可以视为时空泛函，并且只依赖于系统的本征系统  $|E_i\rangle$ ，而与任意时刻的量子态  $|\psi_i\rangle$  无关。从而只要给定了初态  $|\psi(t_0)\rangle$ ，不依赖于任意量子态的传播子将决定所有后续物理态，这被称为量子力学的确定因果论。最后在传播子的定义中，时间  $t$  是一个参数，积分只对空间部分  $x$  进行积分。

如果我们将  $K(x, t; x', t')$  中的  $x', t'$  视为固定参数, 那么传播子关于  $x, t$  满足薛定谔方程, 这是因为

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_i \phi_i(x) \phi_i^*(x') e^{-i\omega_i(t-t')} \right] &= \sum_i \phi_i^*(x') \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(x, t - t') \\
&= \sum_i \phi_i^*(x') \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \phi_i(x, t - t') \\
&= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \sum_i \phi_i^*(x') \phi_i(x, t) \\
&= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] K(\vec{x}, \vec{x}')
\end{aligned}$$

另外, 等时传播子在空间的分布是 Dirac 函数  $K(x, t; x', t) = \delta(x - x')$ , 这是因为

$$K(x, t; x', t) = \sum_i \phi_i(x) \phi_i^*(x') = \sum_i \langle x | E_i \rangle \langle E_i | x' \rangle = \langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$$

推导时依赖于定态的完备性  $\sum_i |E_i\rangle \langle E_i| = \hat{I}$ , 物理上这意味着在初始时刻  $t$  粒子必须处于一个固定的位置, 从而不经过时间演化, 粒子的几率幅分布不会自发地出现随机弥散。最后, 传播子本身即为时间演化算符在坐标表象下的矩阵元

$$\langle x | \hat{U}(t, t') | x' \rangle = \sum_i \langle x | e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar} | E_i \rangle \langle E_i | x' \rangle = \sum_i \psi_i(x) \psi_i^*(x') e^{-i\omega_i(t-t')}$$

它可以被视为是当粒子  $t'$  时刻确定地处于  $x'$  点时, 以后某时刻  $t$  在空间  $x$  处的几率幅。

### 2.5.2 传播子与格林函数

我们定义一个数学算符  $L(x)$ , 它是一个依赖于单个或多个变量的线性算符, 于是所有的线性微分方程, 算子部分都可以用  $L(x)$  来简记。我们定义满足

$$L(x)G(x, x') = \delta(x' - x)$$

的函数  $G(x, x')$  是算符  $L(x)$  的格林函数。于是任意一个关于未知函数  $\varphi(x)$  非齐次微分方程  $L(x)\varphi(x) = f(x)$  的解可以被表达为

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + \int G(x, x') \varphi(x') dx'$$

这里  $\varphi_0(x)$  是对应齐次方程的一个特解, 即满足  $L(x)\varphi_0(x) = 0$ 。这个结论被称之为**格林定理**, 它的验证是直接的

$$= L(x) \left[ \varphi_0(x) + \int G(x, x') f(x') dx' \right] = L(x) \int G(x, x') f(x') dx = \int f(x') L(x) G(x, x') dx' = f(x)$$

我们将薛定谔方程改造成偏微分方程的标准形式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) - H\psi(x, t) = 0$$



可以证明, 符合时间演化意义传播子  $K(\vec{x}, \vec{x}')\theta(t-t')$  是算符  $\frac{\partial}{\partial t} - \frac{H}{i\hbar}$  的格林函数, 即应当有

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right] K(x, t; x', t') = i\hbar \delta(x - x') \delta(t - t_0)$$

并且具有演化意义的满足薛定谔方程的波函数形式  $\psi(x, t)\theta(t - t_0)$  是  $L\psi(x, t) = \psi(x, t)\delta(t - t_0)$  的特解

**证明.** 我们只证明两边积分的结果。首先注意到

$$\begin{aligned} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) [K(\vec{x}; \vec{x}')\theta(t - t_0)] &= i\hbar \frac{\partial K(\vec{x}, \vec{x}')}{\partial t} \theta(t - t') + i\hbar K(\vec{x}, \vec{x}') \frac{\partial \theta(t - t')}{\partial t} - HK(\vec{x}, \vec{x}')\theta(t - t') \\ &= HK(\vec{x}; \vec{x}')\theta(t - t') + i\hbar K(\vec{x}; \vec{x}')\delta(t - t') - HK(\vec{x}, \vec{x}')\theta(t - t') \\ &= i\hbar K(\vec{x}, \vec{x}')\delta(t - t') \end{aligned}$$

从而两边积分就有

$$\begin{aligned} \int dx dt \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) K(x, t; x', t_0) &= \int dx dt \cdot i\hbar K(\vec{x}, \vec{x}')\delta(t - t') \\ &= \int dx dt \cdot i\hbar K(x, t; x', t) \\ &= \int \delta(x - x') dx = i\hbar \end{aligned}$$

接下来我们来验证具有演化意义的波函数  $\psi(x, t)\theta(t - t_0)$  是薛定谔方程的特解。我们令  $L(x) = T(t) + V(x) = \frac{\partial}{\partial t} - \frac{H}{i\hbar}$ , 其中  $V(x)$  中不含微分算符, 因此有

$$\begin{aligned} L(x)[\psi(\vec{x})\theta(t - t_0)] &= T[\psi(\vec{x})\theta(t - t_0)] + V[\psi(\vec{x})\theta(t - t_0)] \\ &= [T\psi(\vec{x})]\theta(t - t_0) + \psi(\vec{x})[T(t)\theta(t - t_0)] + V[\psi(\vec{x})\theta(t - t_0)] \\ &= [L\psi(\vec{x})]\theta(t - t') + \psi(\vec{x})[T(t)\theta(t - t_0)] \end{aligned}$$

注意到

$$T(t)\theta(t - t_0) = \frac{\partial \theta(t - t_0)}{\partial t} = \delta(t - t_0)$$

因此我们有

$$L(x)[\psi(x, t)\theta(t - t_0)] = \psi(x, t)\delta(t - t_0)$$

从而具有演化意义的波函数  $\psi(x, t)\theta(t - t_0)$  是  $L$  算符的特解。  $\square$

由此, 传播子的物理表达, 恰好能够给出薛定谔方程的演化解, 即  $\psi(x, t)\delta(t - t')$ 。利用格林定理, 我们可以后续接

$$\psi(x, t)\theta(t - t') = \int K(\vec{x}; \vec{x}')\theta(t - t')\psi(x', t_0)\delta(t - t_0)d\vec{x}' = \int K(x, t; x', t_0)\theta(t - t_0)\psi(x', t_0) = \left[ \int K(x, t; x', t_0)\psi(x', t_0) \right]$$

由此我们就得到了传播子的物理形式

$$\psi(x, t) = \int K(x, t; x', t_0)dx'$$

### 2.5.3 一维自由粒子的传播子

根据传播子的定义，我们只需要知道系统的本征系统，就可以给出传播子的形式，从而传播子的显式表达需要将系统严格对角化。例如对于一维自由粒子，我们已知其本征态为

$$\psi_p(x) = \langle x|p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx}$$

而本征能量为 (以  $\hbar$  为单位)

$$\omega_p = \frac{p^2}{2m\hbar}$$

记  $d = x - x_0, \tau = t - t_0$ ，我们有

$$\begin{aligned} K(x, t; x_0, t_0) &= \int \psi_p(x) \psi_p^*(x_0) e^{-i\omega_p(t-t_0)} dp = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{ik(x-x_0)} e^{i\omega_p(t-t_0)} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp\left(i\left[kd + \frac{p^2\tau}{2m\hbar}\right]\right) dp \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \exp\left(i\left[kd + \frac{\hbar\tau}{2m}k^2\right]\right) dk \\ &= \frac{1}{2\pi} SG\left(a = \frac{i\tau\hbar}{2m}, b = id\right) = \sqrt{\frac{\epsilon}{\pi}} e^{-\epsilon d^2} \end{aligned}$$

前面我们已经指出  $SG(a, b) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(-\frac{b^2}{4a}\right)$ ，因此我们就有

$$K(\vec{x}, \vec{x}_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\tau\hbar}} \exp\left(\frac{-d^2 m}{2i\tau\hbar}\right)$$

我们记  $\epsilon = \frac{m}{2i\tau\hbar}$ ，于是我们就有

$$K(\vec{x}, \vec{x}_0) = \sqrt{\frac{\epsilon}{\pi}} \exp(-\epsilon d^2)$$

从而自由粒子的传播子为高斯波包形式，但这里带宽

$$d_0^2 = \frac{1}{2\epsilon} = \frac{i\tau\hbar}{m}$$

是一个复数。它的模长会随着传播时间  $\tau$  增长而增大，因此经历的时间越长，传播子的弥散就越大，越来越测不准。

**Homework1** 一维谐振子的本征波函数是以厄米多项式加权的高斯函数

$$\psi_n(x) = \psi_n(y) = C f_n(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

这里  $y$  是坐标  $x$  的无量纲化参数，无量纲化为

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

$C$  是一个待定的归一化系数，它的形式为

$$C = \frac{1}{\pi^{1/4}(2^n n!)^{1/2}}$$

$f_n(y)$  是第  $n$  阶厄米多项式，它满足梅勒公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)f_n(y) \left( \frac{u^n}{n!2^n} \right) = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}} \exp \left( \frac{2uxy - (x^2 + y^2)}{1-u^2} \right) e^{x^2+y^2} \quad (2.10)$$

请给出一维谐振子的传播子。

**解.** 直接代入传播子公式计算

$$\begin{aligned} K(x, t; x_0, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(y) \psi_n^*(y_0) e^{-i(n+1/2)\omega t} \\ &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} f_n(y) f_n(y_0) \exp \left( -\frac{y^2 + y_0^2}{2} \right) \exp \left( -i \left[ n + \frac{1}{2} \right] \omega t \right) \\ &= \frac{e^{-i\omega t/2}}{\pi^{1/2}} \exp \left( -\frac{y^2 + y_0^2}{2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} f_n(y) f_n(y_0) \frac{e^{-in\omega t}}{2^n n!} \end{aligned}$$

代入令  $u = e^{-i\omega - t} = e^{-i\omega t - \omega t \epsilon}$  的梅勒公式(2.10)，我们有

$$\begin{aligned} K &= \frac{e^{-i\omega t/2}}{\pi^{1/2}} e^{-(y^2 + y_0^2)/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2i\omega - t}}} \exp \left( \frac{2e^{-i\omega - t} y y_0 - (y^2 + y_0^2)}{1 - e^{-2i\omega - t}} \right) e^{y^2 + y_0^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi i \sin \omega t}} e^{(y^2 + y_0^2)/2} \exp \left( \frac{2e^{-i\omega t} y y_0 - (y^2 + y_0^2)}{1 - e^{-2i\omega t}} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi i \sin \omega t}} \exp \left( \frac{i}{2 \sin(\omega t)} [(y^2 + y_0^2) \cos(\omega t)] - 2y_0 y \right) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin(\omega t)}} \exp \left( \frac{im\omega}{2\hbar \sin(\omega t)} [(x^2 + x_0^2) \cos(\omega t) - 2xx_0] \right) \end{aligned}$$

□

## 2.5.4 传播子的其他物理特性

### A. 虚时传播子

我们考虑  $x = x'$  的同地传播子。假设初始时空点为  $\vec{x}_0 = (x, 0)$ ，于是定义积分

$$G(t) = \int K(x, t; x, 0) dx = \int \langle x | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | x \rangle dx = \text{Tr} \left\{ e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right\} = \sum_i e^{-iE_i t/\hbar}$$

我们发现，如果我们令  $it = \beta\hbar$ ，就有

$$G(t) = Z(\beta) = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta\hat{H}} \right\}$$

这意味着如果我们考虑一个虚时传播  $i\hbar\beta$ ，那么虚时传播子  $G(i\beta)$  就有

$$G(i\beta) = \text{Tr} \left\{ e^{i\hat{H}(i\hbar\beta)/\hbar} \right\} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta\hat{H}} \right\}$$

这意味着一个虚时演化算符  $\hat{U}(i\beta\hbar, 0)$  即为正则系综的密度算符  $\hat{\rho}$ ，即

$$\hat{U}(i\beta\hbar, 0) = e^{i\hat{H}(i\beta\hbar)/\hbar} = e^{-\beta\hat{H}} = \hat{\rho}$$

而对应的同地虚时传播子的迹  $G(i\hbar\beta)$  即为正则系综的配分函数。一个统计物理系统在温度为  $\beta$  的状态，就相当于从极高温的状态  $\beta = 0$  进行虚时演化而来。

## B. 传播子的谱表示

我们记拉普拉斯变换为

$$\mathcal{L}[f(t); p] = \int_0^\infty f(t)e^{-pt} dt$$

于是我们将  $G(t)$  进行如下拉普拉斯变换

$$G(\omega) = -i\mathcal{L}(G(t); -i\omega) = -i \int_0^\infty G(t)e^{i\omega t} dt = -i \sum_i \int_0^\infty e^{i(\omega - \omega_i)t} dt$$

为了使这一积分收敛，给参数  $\omega$  引入一个无穷小虚部  $\omega \rightarrow \omega_+ = \omega + i\varepsilon$ ，使得

$$\int_0^\infty e^{i\omega t} dt = \int_0^\infty e^{i(\omega + i\varepsilon)t} dt = \frac{i}{\omega + i\varepsilon}$$

从而拉普拉斯变换的结果为

$$G(\omega) - i \sum_i \int_0^\infty e^{i(\omega + i\varepsilon - \omega_i)t} dt = -i \sum_i \frac{i}{\omega + i\varepsilon - \omega_i} = \sum_i \frac{1}{\omega + i\varepsilon - \omega_i}$$

因此在频谱空间中，传播子的迹  $G(\omega)$  在复平面上的极点  $\omega_i$  都对应于各个定态能级。这意味着，我们可以从极点的方式来给出系统的能级。

### 2.5.5 从传播子到路径积分

现在我们重新回顾传播子  $K(\vec{x}, \vec{x}_0)$  的形式。在海森堡绘景下，经过时间演化，基矢变换为

$$|x(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t) |x\rangle = e^{i\hat{H}t/\hbar} |x\rangle$$

因此传播子在海森堡绘景下就有

$$K(\vec{x}; \vec{x}_0) = \langle x | e^{-i\hat{H}(t-t_0)} | x_0 \rangle = \langle x(t) | x_0(t_0) \rangle$$

从而传播子可以视为两时刻坐标基矢的内积，即两不同时刻基矢的跃迁振幅。由于基矢在任意时刻都是完备的，因此我们可以在这一内积中间插入另一组坐标基矢，只需要保证它的时间参量  $t_1$  满足  $t_0 < t_1 < t$

$$K(\vec{x}; \vec{x}_0) = \int dx_1 \langle x(t) | x_1(t_1) \rangle \langle x_1(t_1) | x_0(t_0) \rangle = \int dx_1 K(\vec{x}, \vec{x}_1) K(\vec{x}_1, \vec{x}_0)$$

这个过程可以不断重复进行，因此我们可以在  $[t_0, t]$  中插入若干个由时间参量  $t_0 < t_1 < t_2 < \cdots < t_N < t$  的时间参量，从而传播子就被写为

$$K(\vec{x}, \vec{x}_0) = \int dx_1 \cdots dx_N K(\vec{x}, \vec{x}_N) K(\vec{x}_N, \vec{x}_{N-1}) \cdots K(\vec{x}_2, \vec{x}_1) K(\vec{x}_1, \vec{x}_0)$$

当我们插入的时刻遍及所有时刻，也就是当  $\Delta t = t_{i+1} - t_i \rightarrow 0$  时，就有

$$K(\vec{x}, \vec{x}_0) = \int_{x_0 \rightarrow x} \mathcal{D}(x(t)) \prod_{x_i, x_{i-1} \in x(t)} K(\vec{x}_i, \vec{x}_{i-1}) =$$

这个积分相当于  $x_0 \rightarrow x$  的某一条路径上，所有的空间点都是积分变量。积分的进行相当于遍历了路径上某一时刻所有点可能的位置，这相当于积分遍及了全空间中  $x_0 \rightarrow x$  的所有可能路径。它的本质是所有可能的路径  $x(t)$  都对传播子有贡献，而最终的传播子应当将所有的路径的贡献加起来。

在经典力学中，粒子的运动显然只有一条真实的经典路径，这意味着，这条路径会使得作用量  $S = \int_{t_1}^{t_2} L(x, \dot{x}) dt$  最小，从而满足拉格朗日方程

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$$

Dirac 与 Feynman 认为，对于给定的一条从时空点  $\vec{x}_1 \rightarrow \vec{x}_2$  的路径，它的作用量  $S_{21}$  的一个表达式  $e^{iS_{21}/\hbar}$  与量子传播子  $K(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \langle x_2(t_2) | x_1(t_1) \rangle$  成正比，比例系数只依赖于两时空点的时间间隔。从而总的跃迁振幅应当为全部路径的叠加，即

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \sum_{L: x_1 \rightarrow x_2} e^{iS_{21}(L)/\hbar}$$

对于无穷小时间间隔  $\tau$ ，可以认为各个路径的贡献是一致的，都等于直线路径所给出的贡献，因此费曼猜想无穷小时间传播子具有如下的形式

$$p_{21}(\tau) = K(x_2, t + \tau; x_1, t) = f(\tau) e^{iS_{21}^{(0)}/\hbar}$$

这里  $S^{(0)}$  是直线路径给出的作用量。直线轨迹的拉格朗日量为

$$L = \frac{m}{2} \left( \frac{x_2 - x_1}{\tau} \right)^2 + V \left( \frac{x_1 + x_2}{2} \right) = \frac{md^2}{2\tau^2} - V(\bar{x})$$

这里记  $d = x_2 - x_1$ ，从而可以得到

$$S_{21}^{(0)} = \int_t^{t+\tau} L dt = \frac{md^2}{2\tau} - V(\bar{x})\tau$$

进一步得到无穷小传播子

$$p_{21}(\tau) = f(\tau) e^{iS_{21}^{(0)}/\hbar} = f(\tau) \exp \left( i \left[ \frac{md^2}{2\tau\hbar} - \frac{V(\bar{x})\tau}{\hbar} \right] \right) = f(\tau) \exp \left( -\varepsilon d^2 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar} \right)$$

由于  $f(\tau)$  应当只与时间间隔有关，而与势场形式无关，因此  $f(\tau)$  对自由粒子传播子也成立，从而有

$$f(\tau) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}}$$

因此我们就得到了费曼的无穷小传播子形式

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} L_c dt \right)$$

这一形式和 Dirac 的表示吻合。于是通过无穷短时间传播子，我们可以给出任意传播子

$$K(\vec{x}_n, \vec{x}_0) = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{n/2} \int dx_1 \cdots dx_n \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_n} L_c dt\right) = \int_{x_0 \rightarrow x_n} \mathcal{D}[x(t)] \exp\left(\frac{iS_{n0}}{\hbar}\right)$$

这里积分测度选取为  $\int \mathcal{D}[x(t)] = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{n/2} \int \prod_{i=1}^n dx_i$ 。从而每一条路径  $x(t)$  都给出一个  $e^{iS/\hbar}$  的相因子，总的传播子由所有路径的相因子叠加而成。

我们考虑经典极限  $\hbar \rightarrow 0$  的情形。此时，尽管每一条路径都贡献一个相因子，但一个很小的路径变分也会导致一个很大的相位变化，在经典极限下，路径的完备性和连续性将会导致对路径求和以后，任意路径对传播子的贡献都平均为零。除了经典路径，由于经典路径满足哈密顿原理，因此经典路径附近有  $\Delta S = 0$ ，从而经典路径的变分不会将相因子抵消。因此量子路径积分在经典极限下会回归哈密顿原理所选中的经典路径。

接下来我们证明，费曼路径积分给出的传播子形式也满足薛定谔方程，从而满足波动力学。令  $\tau$  为无穷小量，从而有

$$\begin{aligned} \langle x; t + \tau | x_0; t_0 \rangle &= \int dx' \langle x; t + \tau | x'; t \rangle \langle x'; t | x_0; t_0 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \int da \cdot \exp\left(-\varepsilon a^2 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right) \langle x - a; t | x_0; t_0 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \int da e^{-\varepsilon a^2} \exp\left(-\frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right) \langle x - a; \tau | x_0; t_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

这里  $a = x - x'$ 。当  $|\varepsilon| \rightarrow \infty$  时，考虑到

$$\lim_{|\varepsilon| \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} e^{-\varepsilon x^2} = \delta(x)$$

因此右侧积分集中在  $a = 0$  附近，因此可以考虑无穷小量  $\tau$  和  $a$  的展开。我们对(2.11)分别作  $\tau$  的一阶展开和  $a$  的二阶展开，右侧就得到

$$\begin{aligned} \langle x; t + \tau | x_0; t_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} da e^{-\varepsilon a^2} \left[1 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right] \left[\langle x; t | x_0; t_0 \rangle - a \frac{\partial}{\partial x} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle\right] \\ &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left[1 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon a^2} \left[\langle x; t | x_0; t_0 \rangle - a \frac{\partial}{\partial x} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle\right] da \\ &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left[1 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right] \left[\langle x; t | x_0; t_0 \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon a^2} da - \frac{\partial}{\partial x} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \int_{-\infty}^{\infty} a e^{-\varepsilon a^2} da \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \int_{-\infty}^{\infty} a^2 e^{-\varepsilon a^2} da\right] \end{aligned}$$

考虑到

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon a^2} da = \sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} a^2 e^{-\varepsilon a^2} da = \sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon}} \frac{1}{2\varepsilon}$$

从而得到

$$\langle x; t + \tau | x_0; t_0 \rangle = \left[1 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar}\right] \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{1}{4\varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle$$

左侧也可以做类似的展开

$$\langle x; t + \tau | x_0; t_0 \rangle = \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \tau \frac{\partial}{\partial t} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle$$

从而最终给出

$$\langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \tau \frac{\partial}{\partial t} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \stackrel{!}{=} \left[ 1 - \frac{iV(\bar{x})\tau}{\hbar} \right] \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{1}{4\varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle$$

即

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle &= -\frac{iV(\bar{x})}{\hbar} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{1}{4\varepsilon\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \\ &= -\frac{iV(\bar{x})}{\hbar} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{1}{4\tau \cdot \frac{m}{2i\tau\hbar}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \\ &= -\frac{iV(\bar{x})}{\hbar} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle + \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x; t | x_0; t_0 \rangle \end{aligned}$$

此即为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x, t | x_0, t_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle x, t | x_0, t_0 \rangle + V(x) \langle x, t | x_0, t_0 \rangle$$

这给出了薛定谔波动方程。因此，费曼对跃迁振幅的路径积分描述，的确给出了波动力学中的传播子。





## 第三章 二次量子化

### 3.1 交换对称性

#### 3.1.1 二体对换与二体对换算符

在经典物理学中，原则上我们可以通过对每个单粒子着色的方式，使得粒子之间在任意时刻都可以分辨。但在量子力学中，对于系统的有效描述只有系统整体所处的量子态  $|\psi\rangle$ ，最多只区分某一个单体态上占据了多少粒子，而不关心占据某一单体态的是哪些粒子。因此原则上这些粒子之间是不可分辨的，实验上也不会尝试去分辨它们。我们以书写顺序来代表粒子序号，以 ket 中的字母来代表不同的单体态。从而  $|\alpha\rangle|\beta\rangle$  代表粒子 1 处于  $|\alpha\rangle$ ，粒子 2 处于  $|\beta\rangle$ 。因此粒子的不可分辨性意味着：二体测量实验只能给出两个粒子的本征值  $\alpha, \beta$ ，但并不能区分是哪个粒子处于  $|\alpha\rangle$ ，哪个粒子处于  $|\beta\rangle$ 。这一单次测量和微观量子态的不唯一对应关系，称之为交换简并。

我们定义二体对换算符  $\hat{P}$ 。在物理上，二体对换操作  $\hat{P}$  相当于将两个粒子“交换”，而所谓的交换是指将两个粒子所处的物理状态全部交换，也就是说它更改的事粒子对不同单体态的占据关系。按照这一物理理解，我们就定义

$$\hat{P}|\alpha\rangle|\beta\rangle = |\beta\rangle|\alpha\rangle$$

显然  $\hat{P}$  是自逆的，满足  $\hat{P}^2 = \hat{I}$ 。现在考虑一个厄米算符  $\hat{A}$ ，该算符对应的单体本征态  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  以及对应的本征值  $\alpha, \beta$  是已知的。一般认为这一算符是作用于某一个粒子的 Hilbert 子空间上，从而应当带有粒子下标

$$\hat{A}_1|\alpha\rangle|\beta\rangle = \alpha|\alpha\rangle|\beta\rangle \quad \hat{A}_2|\alpha\rangle|\beta\rangle = \beta|\alpha\rangle|\beta\rangle$$

此时，我们就有

$$\hat{P}\hat{A}_1\hat{P} = \hat{A}_2 \quad \hat{P}\hat{A}_2\hat{P} = \hat{A}_1$$

**证明。** 我们验证其在本征态上的成立性

$$\hat{P}\hat{A}_1\hat{P}|\alpha\rangle|\beta\rangle = \hat{P}\hat{A}_1|\beta\rangle|\alpha\rangle = \beta\hat{P}|\beta\rangle|\alpha\rangle = \beta|\alpha\rangle|\beta\rangle = \hat{A}_2|\alpha\rangle|\beta\rangle$$

因此对任意量子态，也都有

$$\hat{P}\hat{A}_1\hat{P}|\gamma_1\rangle|\gamma_2\rangle = \sum_{ij} c_i c_j \hat{P}\hat{A}_1\hat{A}_2|\alpha_i\rangle|\alpha_j\rangle = \sum_{ij} \hat{A}_2|\alpha_i\rangle|\alpha_j\rangle = \hat{A}_2|\gamma_1\rangle|\gamma_2\rangle$$

因此对于任意双粒子直积态而言，对换算符  $\hat{P}$  相当于调换算符的粒子指标。  $\square$

利用这一结论，我们立刻发现当二体相互作用为有心势时，即若哈密顿量形如

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V_{ex}(\hat{x}_1) + V_{ex}(\hat{x}_2) + V_{int}(|x_1 - x_2|)$$

也是具有交换对称性的，这是因为  $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ 。因此，如果初态是  $\hat{P}$  的本征态，即当具有确定的置换宇称时，在时间演化下这一置换宇称将始终保持。

注意到由于  $\hat{P}^2 = \hat{I}$ ，因此置换算符  $\hat{P}$  的本征值只有  $\pm 1$ ，这对应于置换宇称的奇偶性。但值得注意的是  $\hat{P}^2 = \hat{I}$  只是一个假设，这一假设在高于等于三维时是成立的。但在低维系统，例如二维、一维或者分形维度下，都可能存在一些例外情形。在这些低维体系下，粒子的交换不再和置换操作对应，而是和缠绕操作对应。缠绕操作并不具有自逆性，因而可能会伴有更丰富的对换本征值，对应于一个相因子。这些相因子所对应的准粒子会构成准粒子，它的统计是所谓的非标准统计，这种准粒子的激发往往可能是某种分数激发。在我们的笔记中，如无特殊情况，只讨论具有自逆性的置换操作，不考虑其他准粒子

数学上，我们可以通过任意量子态构造具有确定置换宇称的量子态。利用置换算符  $\hat{P}$ ，可以构造对称算符  $\hat{S}$  和反对称算符  $\hat{A}$

$$\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{I} + \hat{P}) \quad \hat{A} = \frac{1}{2}(\hat{I} - \hat{P})$$

将它们作用到任意双粒子直积态  $|\alpha\rangle = |a_i\rangle |a_j\rangle$  上，都可以得到一种对称化的形式

$$\begin{aligned} \hat{S} |a_i\rangle |a_j\rangle &= \frac{\hat{I} + \hat{P}}{2} |a_i\rangle |a_j\rangle = \frac{1}{2}(|a_i\rangle |a_j\rangle + |a_j\rangle |a_i\rangle) \\ \hat{A} |a_i\rangle |a_j\rangle &= \frac{\hat{I} - \hat{P}}{2} |a_i\rangle |a_j\rangle = \frac{1}{2}(|a_i\rangle |a_j\rangle - |a_j\rangle |a_i\rangle) \end{aligned}$$

类似地，我们可以定义多粒子态的二体对换算符  $\hat{P}_{ij}$ ，使得

$$\hat{P}_{ij} |b_1\rangle \cdots |b_i\rangle \cdots |b_j\rangle \cdots |b_N\rangle = |b_1\rangle \cdots |b_j\rangle \cdots |b_i\rangle \cdots |b_N\rangle$$

从群论上我们有如下两个结论：其一， $P_{ij} = P_{ji}$ ，并且对于特定的两个粒子，自逆性  $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{I}$  的自逆性仍然成立；其二，涉及到同一粒子的两个不同置换相互不对易，即  $[\hat{P}_{12}, \hat{P}_{23}] \neq 0$ 。从二体对换算符出发，我们就可以定义多体置换算符。由于置换总是可以被表达为一系列对换的联合操作，因此原则上置换算符  $\hat{P}$  也应当总是可以表达为一系列

### 3.1.2 关于全同粒子系统的若干事实

实验发现，全同粒子系统的波函数总是具有确定的置换对称性。即，对系统进行任意两个粒子之间的对换操作  $\hat{P}_{ij}$ ，波函数在此操作下的变换总是呈现出对称性或者反对称性，而不存在混合的对称性。具体而言，如果一个系统含有  $N$  个粒子，单体态数目为  $M$ ，对于能级  $E_i$ ，分别用  $d_i, n_i$  表示能级简并度和占据某能级所有单体态的粒子数综合，则实验上只发现两种情况：其一，波函数对于任意两个粒子的自由度满足置换对称，这种粒子被称为 Boson，并且平衡态下在各个能级上占据的粒子数满足所谓的 Bose-Einstein 分布

$$n_i = \frac{d_i}{e^{-\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

其二，波函数满足置换反对称性，这种粒子被称为 Fermion，并且平衡态下在各个能级上占据的粒子数并满足所谓的 Fermi-Dirac 分布

$$n_i = \frac{d_i}{e^{-\beta(e_i - \mu)} + 1}$$

因此，在不考虑任意子的情形，自然界的所有全同粒子系统，只分为玻色系统和费米系统两种，因而在自然界中基本粒子只分为 Boson 和 Fermion 两种，这被称为**量子力学的交换对称公设**。

实验发现，各种基本粒子的角动量存在**自旋统计定理**：整数自旋粒子都是玻色子，玻色子都具有整数自旋；半整数自旋粒子都是费米子，费米子都具有半整数自旋。这一定理同时具有叠加性质，可以用于描述复合粒子，例如库伯对是由作为费米子的两个电子组成，因而它具有整数自旋，是一个玻色子，服从玻色子的各种统计分布。自旋统计定理在非相对论量子力学作为一个实验公理，在相对论量子力学中，可以作为对称性公设的推论。从自旋统计定理可以推出泡利不相容原理，即两个全同费米子不允许占据相同的量子态，因为若两个费米占据相同量子态，则这一量子态必然是置换偶宇称的，这和费米子的对称性公设矛盾。

一般而言，玻色子往往是媒介粒子。例如自旋为 0 的 Higgs 粒子，它通过自发破缺规范对称性来提供质量，自旋为 1 的传播电磁相互作用的光子、传递强相互作用的胶子和传递弱相互作用的 W/Z 玻色子，引力理论中传递引力的自旋为 2 的引力子。而费米子一般是物质粒子，例如自旋为 1/2 的质子、中子、夸克、电子、中微子。

我们不妨考虑一个双粒子双态系统，这里单体态为  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 。对于费米子，只有一种满足反对称约束的二体态

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle|\beta\rangle - |\beta\rangle|\alpha\rangle) \quad (3.1)$$

而对于玻色子来说，有三种满足对称约束的二体态

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle]$$

因此，如果我们形式上分析两个粒子占据同一量子态的概率，那么费米子的几率为零，玻色子的几率为 2/3，经典粒子为 1/2。

而对于三体三态全同系统，记  $b_1, b_2, b_3$  三个单体态可被占据，此时系统的本征直积态将有六个，分别为

$$|b_1\rangle|b_2\rangle|b_3\rangle, |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle, |b_3\rangle|b_1\rangle|b_2\rangle, |b_3\rangle|b_2\rangle|b_1\rangle, |b_2\rangle|b_1\rangle|b_3\rangle, |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle$$

这六个基矢中，完全对称和完全反对称的线性组合分别都只有一种，记为

$$|S\rangle = \frac{1}{3!}[(|b_1\rangle|b_2\rangle|b_3\rangle + |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle + |b_3\rangle|b_1\rangle|b_2\rangle) + (|b_3\rangle|b_2\rangle|b_1\rangle + |b_2\rangle|b_1\rangle|b_3\rangle + |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle)]$$

$$|A\rangle = \frac{1}{3!}[(|b_1\rangle|b_2\rangle|b_3\rangle + |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle + |b_3\rangle|b_1\rangle|b_2\rangle) - (|b_3\rangle|b_2\rangle|b_1\rangle + |b_2\rangle|b_1\rangle|b_3\rangle + |b_2\rangle|b_3\rangle|b_1\rangle)]$$

完全对称的波函数符合玻色子的完全交换对称物理特性，而完全反对称的波函数符合费米子的完全交换反对称物理特性，而其他的置换对称类型不适用于普通的玻色子与费米子。对于  $|S\rangle$ ，可以看到事实上允许出现两个单态一致，即  $|b_1\rangle = |b_2\rangle$  的情形，它对应着有多个粒子占据同一个单体态。但费米子一旦出现  $|b_1\rangle = |b_2\rangle$ ，那么  $|A\rangle$  一定归零，对应于没有任何多个粒子占据同一个单体态的几率幅，这对应于费米子的 Pauli 不相容原理。

### 3.1.3 二电子系统的置换对称性

我们考虑二电子系统，从而可以将电子波函数  $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1^z; \mathbf{r}_2, s_2^z)$  分为空间部分  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  和自旋部分波函数  $\chi(s_1^z, s_2^z)$  的直积形式。由于电子总的波函数要满足置换反称，因此空间宇称和自旋宇称一定相反。

#### A. 自旋部分

由于允许两个电子占据相同的自旋态（此时空间波函数必须反对称），因此它们能构造的对称和反对称态为

$$|\alpha_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\alpha_2\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, |\alpha_3\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad |\beta\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

我们将证明这四个自旋态是海森堡相互作用  $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z$  的本征态，并且有

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\alpha_i\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\alpha_i\rangle \quad \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\beta\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |\beta\rangle$$

**证明.** 定义升降算符  $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ ，可以立刻验证

$$\hat{S}^x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} \quad \hat{S}^y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$

$$\hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y = \frac{1}{2} (\hat{S}_+^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)})$$

对于任意角动量  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  系统，升降算符应当满足如下要求（将在角动量一章中给出解释）

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

在我们这里作为自旋 1/2 电子系统，上式即为

$$\hat{S}_+ |\uparrow\rangle = \hat{S}_- |\downarrow\rangle = 0$$

$$\hat{S}_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle \quad \hat{S}_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle$$

于是我们就有

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\alpha_1\rangle = \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_+^{(1)} \hat{S}_-^{(2)} + \frac{1}{2} \hat{S}_-^{(1)} \hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right] |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\alpha_1\rangle$$

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\alpha_2\rangle = \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_+^{(1)} \hat{S}_-^{(2)} + \frac{1}{2} \hat{S}_-^{(1)} \hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right] |\downarrow\downarrow\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow\downarrow\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\alpha_2\rangle$$

我们注意到

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\uparrow\downarrow\rangle = \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_+^{(1)} \hat{S}_-^{(2)} + \frac{1}{2} \hat{S}_-^{(1)} \hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right] |\uparrow\downarrow\rangle = \frac{\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow\downarrow\rangle$$

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\downarrow\uparrow\rangle = \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_+^{(1)} \hat{S}_-^{(2)} + \frac{1}{2} \hat{S}_-^{(1)} \hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right] |\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar^2}{2} |\downarrow\uparrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow\uparrow\rangle$$

将这一结果代入到  $|\alpha_3\rangle, |\beta\rangle$  表达式下, 就有

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\alpha_3\rangle &= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2} |\downarrow\uparrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow\downarrow\rangle \right) + \left( \frac{\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow\uparrow\rangle \right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \cdot \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} |\alpha_3\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 |\beta\rangle &= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2} |\downarrow\uparrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow\downarrow\rangle \right) - \left( \frac{\hbar^2}{2} |\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow\uparrow\rangle \right) \right] \\ &= -\frac{3\hbar^2}{4} \cdot \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = -\frac{3\hbar^2}{4} |\beta\rangle\end{aligned}$$

由此, 我们就证明了这四个直积态都是自旋 Heisenberg 相互作用的本征态。其中,  $|\beta\rangle$  是非简并的基态, 习惯上称之为自旋单态; 而  $|\alpha_{1,2,3}\rangle$  是三重简并的激发态, 习惯上称之为自旋三态。  $\square$

我们定义二电子系统的总自旋角动量为  $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ , 对应的总自旋角动量分量为  $\hat{S}_z = \hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z$ , 因此对于总自旋角动量  $\hat{\mathbf{S}}$  也有一套  $\hat{\mathbf{S}}$  和  $\hat{S}_z$  的共同本征态  $|s, s_z\rangle$  使得

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |s, s_z\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, s_z\rangle \quad \hat{S}_z |s, s_z\rangle = s_z \hbar |s, s_z\rangle$$

我们可以证明,  $|\alpha_{1,2,3}\rangle$  都是自旋 1 态, 即它们都满足  $\hat{\mathbf{S}}^2 |\alpha_i\rangle = 2\hbar^2 |\alpha_i\rangle$ ; 而  $|\beta\rangle$  是自旋 0 态, 即满足  $\hat{\mathbf{S}}^2 |\beta\rangle = 0$ 。

**证明.** 注意到  $\hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{\mathbf{S}}_2^2$  都是单体算符, 因此对于自旋 1/2 系统, 总是有  $\hat{\mathbf{S}}_1^2 = \hat{\mathbf{S}}_2^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$ , 因此立刻得到

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\alpha_i\rangle = (\hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) |\alpha_i\rangle = \left( \frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} + 2 \cdot \frac{\hbar^2}{4} \right) |\alpha_i\rangle = 2\hbar^2 |\alpha_i\rangle \quad (3.2)$$

类似地, 也能得到

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\beta\rangle = (\hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) |\beta\rangle = \left( \frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} - \frac{3\hbar^2}{2} \right) |\beta\rangle = 0 \quad (3.3)$$

$\square$

数学上, 我们可以验证四个二次型算符  $\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$  是彼此对易的, 这是它们存在共同本征态  $|\alpha_i\rangle, |\beta\rangle$  的更底层原因。更进一步, 由于  $\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z$  也是对易的, 因此  $|s, s_z\rangle$  和  $|\alpha_i\rangle, |\beta\rangle$  应当张成同一组 Hilbert 子空间, 因此  $|\alpha_i\rangle, |\beta\rangle$  也都具有确定的  $s_z$  取值。可以证明

$$|\alpha_1\rangle = |s=1, s_z=1\rangle \quad |\alpha_2\rangle = |s=1, s_z=-1\rangle \quad |\alpha_3\rangle = |s=1, s_z=0\rangle \quad |\beta\rangle = |s=0, s_z=0\rangle$$

验证是直接的

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |\alpha_1\rangle &= (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle = \hbar |\alpha_1\rangle \\ \hat{S}_z |\alpha_2\rangle &= (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) |\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar |\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar |\alpha_2\rangle \\ \hat{S}_z |\alpha_3\rangle &= (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 0 \\ \hat{S}_z |\beta\rangle &= (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0\end{aligned}$$

到此，我们给出了两个自旋 1/2 电子的二体自旋角动量算符之间的对易性关系。值得注意的是，事实上对于任意的描述两个自由度的单体角动量  $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2$ ，它们的四个二次型算符  $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$  和总角动量算符  $z$  分量  $\hat{J}_z$  总是互相易。

**Homework1** 三电子系统在  $S_z$  表象下单电子本征态组合出的允许自旋量子态有哪些？

**解.** 自旋部分必须具有确定的置换宇称，并且这一置换宇称必须是对任意两个粒子都成立，即电子的置换必须是全对称或者全反对称的。由于此时只有两个单体态，因此三个粒子的占据一定不存在全反对称量子态，从而因此允许的自旋量子态只有置换全对称的，任意两个粒子的置换都不会改变量子态的相位

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle_S &= |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle_S &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{2}{\sqrt{6}}(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \\ |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle_S &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle) = \frac{2}{\sqrt{6}}(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle_S &= |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

□

**Homework2** 证明由四个自旋角动量组成的多体系统，海森堡相互作用

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_4 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1$$

与总自旋  $\hat{\mathbf{S}}_t = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_4$  的所有分量都对易。试问这一相互作用哈密顿量与部分自旋和  $\hat{\mathbf{S}}_p = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3$  是否对易？

**证明.** 哈密顿量算符按照分量展开，可以被表达为

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j}^4 S_i^{\alpha} S_j^{\alpha}$$

于是我们有

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{S}_t^{\beta}] &= \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j}^4 \sum_k S_k^{\beta} S_k^{\beta} \right] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j}^4 \sum_{k=1}^4 [S_i^{\alpha} S_j^{\alpha}, S_k^{\beta}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j}^4 \sum_{k=1}^4 (S_i^{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \delta_{jk} S_j^{\gamma} + \delta_{ik} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_i^{\gamma} S_j^{\alpha}) \\ &\stackrel{*}{=} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j}^4 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (S_i^{\alpha} S_j^{\gamma} + S_j^{\alpha} S_i^{\gamma}) = 0 \end{aligned}$$

最后一个等号是因为求和项中  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  对于指标  $\alpha, \gamma$  是反对称的，而  $(S_i^{\alpha} S_j^{\gamma} + S_j^{\alpha} S_i^{\gamma})$  对于指标  $\alpha, \gamma$  则是对称的，因此对于  $\alpha, \gamma$  的求和是反对称求和，从而结果一定归零。由此我们证明了

$$[\hat{H}, \hat{S}_t] = 0$$

值得注意的是，在证明中  $\hat{S}_p^\beta$  是关键的一步。如果我们是考虑对部分自旋  $\hat{S}_p^\beta$  进行对易子运算，那么

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{S}_p^\beta] &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{i \neq j}^3 + \delta_{i4} \sum_{j=1}^3 + \sum_{i=1}^3 \delta_{j4} \right] \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} [S_i^\alpha S_k^\gamma \delta_{jk} + S_k^\gamma S_j^\alpha \delta_{ik}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \epsilon_{ijk} \left[ S_i^\alpha \sum_{j=1}^3 S_j^\gamma + S_4^\alpha \sum_{i=1}^3 S_i^\gamma \right] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ijk} (S_4^\alpha S_i^\gamma + S_4^\alpha S_i^\gamma) \neq 0 \end{aligned}$$

因此此时不再对易。显然这个结论可以推广到更多的自旋系统。对于  $N$  个自旋，它们具有海森堡相互作用

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \cdots + \hat{\mathbf{S}}_{N-1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_N + \hat{\mathbf{S}}_N \cdot \hat{\mathbf{S}}_1$$

则这个海森堡相互作用项，总是和所有自旋的和算符  $\hat{\mathbf{S}}_t = \hat{\mathbf{S}}_1 + \cdots + \hat{\mathbf{S}}_N$  互相对易，但不与其中任意部分自旋和对易。□

## B. 空间部分

我们假设二电子系统不存在电子之间的相互作用关联，从而薛定谔方程表达为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.4)$$

当我们假定了自旋自由度和空间自由度可以分离时，电子波函数的反对称性就要求空间波函数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  也应当具有确定的置换宇称，并且置换宇称应当和此时自旋部分的置换宇称相反。我们假设在某个定态下，两个电子分别占据两个空间单体态，这两个空间单体态在坐标表象下被表达为波函数  $f(\mathbf{r}), g(\mathbf{r})$ 。因此二电子系统的空间波函数应当具有对称化形式  $\psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  或者反对称化形式  $\psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\psi^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (f(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2) \pm g(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2))$$

因此，可以计算空间的几率密度

$$\begin{aligned} |\psi^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 &= \frac{1}{2} |f(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2) \pm g(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2)|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left[ |f(\mathbf{r}_1)|^2 |g(\mathbf{r}_2)|^2 + |f(\mathbf{r}_2)|^2 |g(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \pm \text{Re}\{f(\mathbf{r}_1)f^*(\mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_1)g^*(\mathbf{r}_2)\} \end{aligned}$$

第一个中括号项是两粒子的经典密度分布，而第二项被称为交换密度，由量子交换关联效应所引发。对于反铁磁相互作用，当处在自旋基态  $|\beta\rangle$  时，由于自旋是置换反称的，因此轨道波函数必须是置换对称的，从而两个粒子处于同一点的几率为

$$\begin{aligned} |\psi^+(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 &= \frac{1}{2} \left[ |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 + |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 \right] + \text{Re}\{f(\mathbf{r})f^*(\mathbf{r})g(\mathbf{r})g^*(\mathbf{r})\} \\ &= |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 + |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 \\ &= 2|f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

这一几率是纯粹经典情形的两倍，意味着自旋部分的反铁磁海森堡相互作用使得电子倾向于聚集。另一方面，对于自旋激发态  $|\alpha\rangle$ ，由于自旋置换是对称的，因此空间波函数必须是反对称的，此时两个电子处于空间同一点的几率为

$$\begin{aligned} |\psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 &= \frac{1}{2} \left[ |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 + |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 \right] - \text{Re}\{f(\mathbf{r})f^*(\mathbf{r})g(\mathbf{r})g^*(\mathbf{r})\} \\ &= |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 - |f(\mathbf{r})|^2 |g(\mathbf{r})|^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

因此两个电子不允许处于同一个坐标本征态上。这是 Pauli 不相容原理的自然结果。当两个粒子在空间上相距很远，即  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  相当大时，一般在同一个密度分布下，空间距离相当远的分布关联很小，即此时  $f(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2) \rightarrow 0, g(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2) \rightarrow 0$ ，从而量子关联效应几乎消失。在这种情形下，由于置换对称性所导致的空间分布几乎消失，粒子已经几乎可以依靠所处空间位置  $|\mathbf{r}_1\rangle, |\mathbf{r}_2\rangle$  来区分。

## 3.2 二次量子化

对于一个多体系统，系统的量子态可以视为各个粒子占据某些单体态的直积态的对称化或者反对称化。这一对称化或者反对称化过程为了消除利用粒子占据单体态的情形从而能够将全同粒子区分开的可能性，需要将所有的占据情况进行线性组合。因此，对于  $N$  个粒子，不同粒子对不同量子态的占据就有  $N!$  种直积态表示，这种表示结构的存储极其困难。

我们注意到，量子力学不关心每个粒子对于各个单体态的占据情况，真正决定物理量测量值的仅仅是各个单体态上有多少个粒子。因此，从一开始，我们就不需要将单体态显式写出，而是可以直接改用所谓的占据数表象，来统计有多少个粒子处于每个单体态上。这种在占据数表象 (Fock 表象) 来描述多体系统量子态的书写过程，被称之为二次量子化。

原则上，Fock 表象是单粒子表象，也就是无相互作用表象，这意味着它总是假设存在一个单粒子算符，并且和粒子数算符  $\hat{N}$  对易，只有这样假设，才使得多体态可以通过统计单体态的占据数  $N_i$  进行表示，在具有相互作用的实际情况，这种图像可能没有意义。但考虑到作为完备集的意义下，我们总是可以认为单体态  $\varphi_i$  是存在的 (因为它并不显式地出现)。严格来说，它的成立是需要实验检验的。

### 3.2.1 Fock 表象

现在假设有若干单体力学量，它们的共同本征态  $|a_i\rangle$  可以张成一个单自由度系统的 Hilbert 空间  $\mathcal{H}_1$ 。一个多体系统的量子态  $|\psi\rangle$ ，总是可以用各个粒子在不同单体本征态  $|a_i\rangle$  上的占据情况直积以后，再进行线性组合对称化和反对称化来表达，于是这种粒子在单体态上占据的表达，有效的信息来自各个单体态上所占据的粒子数，因此原则上，我们可以用一个新的记号  $|n_1, n_2, \dots\rangle$  来表达一个  $N = \sum_i n_i$  系统的量子态，它代表有  $n_i$  个粒子占据  $|i\rangle$  态，这些态可以张成一组  $N$  体系统的 Hilbert 空间  $\mathcal{H}_N$ 。

我们定义所谓的**真空态**  $|0\rangle$ ，它意味着所有单体态上都没有粒子占据。而一个单体态，意味着只有第  $i$  个本征态  $\varphi_i$  上有一个粒子占据，在 Fock 表象下，我们将其记为

$$|a_i\rangle = |0, 0, \dots, n_i = 1, 0, \dots\rangle \quad (3.5)$$



接下来定义场的产生湮灭算符  $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$ , 它满足

$$\hat{a}_i^\dagger |n_i\rangle \propto |n_i + 1\rangle \quad \hat{a}_i |n_i\rangle \propto |n_i - 1\rangle$$

并且这一算符有系数规范

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |0\rangle &= |a_i\rangle = |\cdots, n_i = 1, \cdots\rangle \\ \hat{a}_i |a_i\rangle &= \hat{a}_i |\cdots, n_i = 1, \cdots\rangle = |0\rangle \\ \hat{a}_i |a_j\rangle &= \hat{a}_i |\cdots, n_j = 1, \cdots\rangle = \hat{a}_i |0\rangle = 0 \end{aligned}$$

连续的产生算符  $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger$  应当理解为先在  $|a_j\rangle$  上占据一个粒子, 再在  $|a_i\rangle$  上安排第二个粒子, 因此交换两个算符的位置, 等价于对两个粒子进行置换操作, 即

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |\alpha\rangle = \pm \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger |0\rangle$$

上式对于任意的多体态都是成立的, 这意味着, 对于任意两个态的产生算符, 我们就有

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] &= 0 \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0 \quad \text{For Boson} \\ \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} &= 0 \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \quad \text{For Fermion} \end{aligned}$$

值得注意的是, 对于费米子, 这一关系意味着  $(\hat{a}_i^\dagger)^2 = (\hat{a}_i)^2 = 0$ , 此即为 Pauli 不相容原理的结果。受到谐振子体系升降算符的启发, 我们可以令场算符之间满足对易关系满足

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] &= \delta_{ij} \quad \text{For Boson} \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} &= \delta_{ij} \quad \text{For Fermion} \end{aligned} \quad (3.6)$$

上式可以用另一种方式统一表达为

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j - \varepsilon \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger = \delta_{ij} \quad (3.7)$$

与谐振子情形一致, 第  $i$  个单体态  $|a_i\rangle$  上的粒子数算符  $\hat{N}_i$  就被定义为  $\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ 。可以证明, 两种粒子都满足统一对易关系

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad [\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$$

**证明.** 对于 Boson, 这一点已经在 2.3.1 中给出证明, 这里来验证费米子算符也满足这一对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \stackrel{*}{=} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger \\ [\hat{N}, \hat{a}] &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \stackrel{*}{=} -\hat{a} - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} = -\hat{a} \end{aligned} \quad (3.8)$$

这里  $\stackrel{*}{=}$  利用了费米子场算符的对易关系(3.6), 从而费米子也满足粒子数算符的统一对易关系。□

### 3.2.2 二次量子化下的动力学变量

#### A. 基矢变换

在一次量子化下, 当利用幺正算符  $\hat{U} = \sum_i |b_i\rangle \langle a_i|$  进行表象变换  $|b_i\rangle = \hat{U} |a_i\rangle$  时, 记算符  $\hat{U}$  对应的矩阵为  $U$ , 矩阵元为  $U_{ij} = \langle a_i | b_j \rangle$ , 于是这一表象变换对于基组  $[|b\rangle], [|a\rangle]$ 、态矢量分量

$\psi_b, \psi_a$  以及算符表示  $D_b, D_a$  之间有

$$[|b\rangle] = [|a\rangle]U \quad \psi_b = U^\dagger \psi_a \quad D_b(\hat{X}) = U^\dagger D_a(\hat{X})U$$

在二次量子化下，场算符  $[\hat{a}^\dagger]$  替代了一次量子化下的基矢  $[|a\rangle]$ ，从而表象变换形式为

$$[\hat{b}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger]U \quad \begin{bmatrix} \hat{b}_1^\dagger & \cdots & \hat{b}_n^\dagger \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{a}_1^\dagger & \cdots & \hat{a}_n^\dagger \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \langle a_1|b_1\rangle & \cdots & \langle a_1|b_n\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle a_n|b_1\rangle & \cdots & \langle a_n|b_n\rangle \end{pmatrix} \quad b_i^\dagger = \sum_j U_{ji} \hat{a}_j^\dagger = \sum_j \hat{a}_j^\dagger \langle a_j|b_i\rangle$$

两边取复共轭，可以得到

$$\begin{bmatrix} \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_n \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \langle b_1|a_1\rangle & \cdots & \langle b_1|a_n\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle b_n|a_1\rangle & \cdots & \langle b_n|a_n\rangle \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \hat{a}_1 \\ \vdots \\ \hat{a}_n \end{bmatrix} \quad \hat{b}_i = \sum_j U_{ji}^* \hat{a}_j = \sum_j \langle b_i|a_j\rangle \hat{a}_j$$

类似地，我们立刻可以写出

$$\hat{a}_i^\dagger = \sum_j \hat{b}_j^\dagger \langle b_j|a_i\rangle \quad \hat{a}_i = \sum_j \langle a_i|b_j\rangle \hat{b}_j$$

我们可以验证这一变换是自洽的，验证方法是场算符的变换关系作用在真空态上

$$\hat{a}_i^\dagger |0\rangle = \sum_j \hat{b}_j^\dagger U_{ji}^\dagger |0\rangle = \sum_j \langle b_j|a_i\rangle |b_j\rangle = \sum_j |b_j\rangle \langle b_j|a_i\rangle = |a_i\rangle$$

当然值得注意的是，严格意义上单粒子算符不一定存在，只是二次量子化忽略了这一问题，并直接讨论了假想的单体态在不同表象下的场算符变换。

## B. 单体算符

首先我们考虑单体算符  $\hat{S} = \sum_i \hat{S}_i$ ，这里  $i$  是粒子标记，并且  $\hat{S}_i |a_k\rangle = s_k |a_k\rangle$  已经完全求解。

我们可以选取  $|a_i\rangle$  作为基组来构造 Fock 表象。在期望值意义下，我们期待

$$\langle \hat{S} \rangle = \sum_i \langle \hat{S}_i \rangle = \sum_k s_k N_k$$

这里最后一个等号能够成立来源于以下讨论： $\langle \hat{S} \rangle$  应当为每个粒子自由度上  $\langle \hat{S}_i \rangle$  的加和，在  $|a_k\rangle$  基组下，每个粒子的  $\langle \hat{S}_i \rangle$  都是确定的，并且只有可能占据  $|a_k\rangle$  中任意确定的一个。因此，我们可以将统计各个粒子  $i$  占据哪些单体态，变成统计各个单体态  $|a_k\rangle$  占据了几个粒子，只要假定了单体态的粒子数算符  $\hat{N}_k$  和单体粒标算符  $\hat{S}_i$  对易，这两种统计方式就是完全等价的。由于在 Fock 多体本征态上这一关系成立，因此我们可以将  $\hat{S}$  用各个单体态的粒子数算符  $\hat{N}_i$  表示，即有

$$\hat{S} = \sum_j s_j \hat{N}_j = \sum_j s_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$$

这一形式和粒标算符  $\hat{S}_i$  的谱分解非常相近。如果此时我们用 Fock 表象描述单体系统，那么单体态  $|a_i\rangle = \hat{a}_i^\dagger |0\rangle$ ，对应的复共轭为  $\langle a_i| = \langle 0| \hat{a}_i$ ，从而

$$\hat{S}_i = \sum_k s_k |a_k\rangle \langle a_k| = \sum_k s_k \hat{a}_k^\dagger |0\rangle \langle 0| \hat{a}_k = \sum_k s_k \hat{a}_k^\dagger \hat{P}_0 \hat{a}_k$$

它和单体算符  $\hat{S} = \sum_i \hat{S}_i$  之间仅仅相差一个中间的向真空态的投影算符  $\hat{\mathcal{P}}_0$ 。

接下来，从本征表象变为一般表象，即考虑用另外的力学量的产生湮灭算符  $\hat{b}^\dagger, \hat{b}$  来表达力学量  $\hat{S}$ 。经历一个基组的么正变换，本征值不应该发生变化，于是

$$\hat{S} = \sum_i s_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = \sum_i s_i \left( \sum_j \hat{b}_j^\dagger \langle b_j | a_i \rangle \right) \left( \sum_k \langle a_i | b_k \rangle \hat{b}_k \right) = \sum_{jk} \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \cdot S_{jk}$$

这里  $S_{jk}$  满足

$$S_{jk} = \sum_i s_i \langle b_j | a_i \rangle \langle a_i | b_k \rangle$$

可以看出，它相当于是单粒子算符  $\hat{S}_i$  在一般表象下的矩阵元

$$S_{jk} = \langle b_j | \sum_i s_i | a_i \rangle \langle a_i | b_k \rangle$$

单体算符二次量子化表达得一个重要特征，是总可以写为先湮灭一个粒子，再产生一个粒子的场算符乘积  $\hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k$  形式。具有这种单体形式的哈密顿算符，是准自由粒子系统的决定性标志，如果哈密顿量只有两个场算符表达的形式，即有

$$\hat{H} = \sum_i E_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (3.9)$$

则说明此时系统没有考虑粒子之间的相互作用，这时哈密顿算符的形式明确表示在基态下粒子将倾向于占据低能级。对于玻色子，这导致极低温下发生 BEC 现象。对于费米子，它就会导致费米能级的存在，即粒子从最低能级向高能级逐次填充。

### C. 二体算符

接下来考虑二体算符  $\hat{D} = \sum_{i < j} \hat{D}_{ij}$ ，即所有二体指标算符  $\hat{D}_{ij}$  求和，显然每一个二体指标算符表达了两个粒子  $i, j$  之间的相互作用，我们只考虑相互作用是对称的情形，即认为  $\hat{D}_{ij} = \hat{D}_{ji}$  总是成立。

我们来讨论二体算符的二次量子化表达。一般而言，二体算符是某一种单体算符  $\hat{S}$  的泛函，但是会同时和两个粒子指标有关，即

$$\hat{D}_{ij} = \hat{D}_{ij}(\hat{S}_i, \hat{S}_j)$$

因此二体算符的本征态可以写成  $|a_m^{(i)} a_n^{(j)}\rangle$  的形式，这里  $|a_m\rangle$  是单体算符  $\hat{S}$  的本征基组，这一二体算符本征态形式代表  $i$  号粒子占据  $|a_m\rangle$  态而  $j$  号粒子占据  $|a_n\rangle$  态，并完成相应的对称化与反对称化，并有

$$\hat{D}_{ij} |a_m^{(i)} a_n^{(j)}\rangle = d_{mn} |a_m^{(i)} a_n^{(j)}\rangle = \sum_{i < j} \langle a_{n_i}^{(i)} | \hat{D}_{ij} | a_{n_j}^{(j)} \rangle$$

如果二体算符是用某一个单一的正则变量表达的，那么显然这一正则变量的本征态就构成如上基组。因此对于  $N$  体系统，在本征基组下，二体算符  $\hat{D}$  就有确定的取值，通过统计各个粒子占据单

体态的情况，我们就有

$$\langle \hat{D} \rangle = \left\langle a_{n_1}^{(1)} \cdots a_{n_N}^{(N)} \left| \sum_{i < j} \hat{D}_{ij} \right| a_{n_1}^{(1)} \cdots a_{n_N}^{(N)} \right\rangle = \sum_{i < j} \left\langle a_{n_i}^{(i)} a_{n_j}^{(j)} \left| \hat{D}_{ij} \right| a_{n_i}^{(i)} a_{n_j}^{(j)} \right\rangle = \sum_{i < j} d_{n_i n_j} \quad (3.10)$$

如果我们试图通过统计各个单体态被占据的情况，那么上式应当被改写为

$$\langle \hat{D} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} d_{mn} N_m N_n + \sum_m d_{mm} \binom{N_m}{2}$$

上式成立的原因是：考虑到任意两个粒子对任意单体态  $|a_m\rangle, |a_n\rangle$  的占据都会有  $d_{mn}$  的贡献，对于两个单体态  $|a_m\rangle \neq |a_n\rangle$  是不同情形，在(3.10)的求和中，占据  $|a_m\rangle$  的  $N_m$  个粒子和占据  $|a_n\rangle$  的  $N_n$  个粒子的每一种组合都会给出  $d_{mn}$  贡献，因此当两个粒子占据态不同时，二体算符期望值  $\langle \hat{D} \rangle$  就应该以粒子占据特定两个单体态总方式数目  $N_m N_n$  为权重地提供  $d_{mn}$  期望值，遍历所有的两个不相同单体态组合，只需要进行求和  $\sum_{m \neq n}$ ，因子  $\frac{1}{2}$  是考虑到两个粒子占据  $|a_m\rangle |a_n\rangle$  和占据  $|a_n\rangle |a_m\rangle$  是同一种情形，不应被重复统计。另外一种可能的情形是两个粒子占据了相同的单体态，此时在(3.10)的  $\sum_{i < j}$  中，占据了同一个态  $|a_m\rangle$  的  $N_m$  个粒子，每一对都可以提供一个  $d_{mm}$  贡献。因此遍历所有的单体态，每个单体态都以  $\binom{N_m}{2}$  贡献权重因子。

如果是在本征基组  $\{|a_i\rangle\}$  下，上面的期望值表达就可以直接将二体算符表达成和粒子数算符有关的形式

$$\hat{D} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} d_{ij} \hat{N}_i^\dagger \hat{N}_j + \sum_i d_{ii} \binom{\hat{N}_i}{2}$$

这里  $d_{mn}$  是双粒子粒标算符在本征基组下的矩阵元

$$d_{mn} = \langle a_m | \hat{D}_{ij} | a_n \rangle$$

从而二体算符就被写为了两体相互作用项和自相互作用项。我们对上式进行化简

$$\hat{D} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} d_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j + \frac{1}{2} \sum_i d_{ii} \hat{N}_i (\hat{N}_i - 1) = \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij} (\hat{N}_i \hat{N}_j - \hat{N}_i \delta_{ij})$$

注意到

$$\hat{N}_i \hat{N}_j - \hat{N}_i \delta_{ij} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \delta_{ij} \stackrel{*}{=} \hat{a}_i^\dagger (\delta_{ij} + \varepsilon \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i) \hat{a}_j - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \delta_{ij} = \varepsilon \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j = \varepsilon^2 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i$$

$\stackrel{*}{=}$  一步利用了产生湮灭算符对易关系的统一表达(3.7)。最终的结果是一个正规乘积形式，即粒子依次先湮灭，再按相反的顺序相继产生，从而

$$\hat{D} = \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i$$

对于任意其他非本征基组，引用表象变换  $\hat{a}_i^\dagger = \sum_k \hat{b}_k^\dagger \langle b_k | a_i \rangle$ ，于是我们就有

$$\begin{aligned} \hat{D} &= \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij} \left( \sum_k \hat{b}_k^\dagger \langle b_k | a_i \rangle \right) \left( \sum_l \hat{b}_l^\dagger \langle b_l | a_j \rangle \right) \left( \sum_m \langle a_j | b_m \rangle \hat{b}_m \right) \left( \sum_n \langle a_i | b_n \rangle \hat{b}_n \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \left[ \sum_i \langle b_k | a_i \rangle \langle a_i | b_n \rangle \sum_j \langle b_l | a_j \rangle \langle a_j | b_m \rangle d_{ij} \right] = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \sum_{ij} d_{ij} \langle b_k | b_n \rangle_i \langle b_l | b_m \rangle_j \end{aligned}$$

我们记

$$d_{klmn} = \sum_{ij} d_{ij} \langle b_k | a_i \rangle \langle a_i | b_n \rangle \langle b_l | a_j \rangle \langle a_j | b_m \rangle = \sum_{ij} d_{ij} \langle b_k | b_n \rangle_i \langle b_l | b_m \rangle_j = \langle b_k | \langle b_l | \hat{D} | b_m \rangle | b_n \rangle$$

于是二体算符就具有形式

$$\hat{D} = \sum_{klmn} d_{klmn} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n$$

#### D. 一般性 $n$ 体算符

在完成对于二体算符的讨论以后，我们来讨论一般的  $n$  体算符。和二体算符类似，在  $N$  体系统中， $n$  体算符应当被表达为

$$\hat{G} = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_n} \hat{G}_{i_1 \dots i_n} \quad (3.11)$$

仿照和二体算符类似的思路，通过更改在本征基组  $|a_{n_1}^{(1)} \dots a_{n_N}^{(N)}\rangle$  中算符  $\hat{G}$  的统计方式，我们可以得到算符的一个二次量子化表达

$$\hat{G} = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \dots i_n} g_{i_1 \dots i_n} \hat{N}_{i_1} (\hat{N}_{i_2} - \delta_{i_1, i_2}) \dots \left( \hat{N}_{i_n} - \sum_{j=1}^{n-1} \delta_{i_j, i_n} \right) = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \dots i_n} g_{i_1 \dots i_n} \prod_{k=1}^n \left( \hat{N}_{i_k} - \sum_{j=1}^k \delta_{i_j, i_k} \right) \quad (3.12)$$

上式之所以成立，是基于如下的理解。从(3.11)中，在  $N$  个粒子中任意选取  $n$  个，它们之间的相互作用由各自对某些单体态  $|n_1\rangle, \dots, |n_N\rangle$  的占据给出。每一种粒子的选取，都会给出一个  $g_{i_1 \dots i_n}$  的力学量贡献。现在改用单体态进行统计时，遍历所有的  $n$  个单体态组合  $i_1, \dots, i_n$  组合，那么若干个粒子在其中的每一种分布方式，都对应一个  $g_{i_1 \dots i_n}$ 。对于特定的单体态组合  $|i_1 \dots i_n\rangle$  以及在某一个确定的粒子数表象基矢下，从  $|i_1\rangle$  中选取一个粒子有  $\hat{N}_{i_1}$  种选择，而在  $|i_2\rangle$  中再选取就有  $\hat{N}_{i_2} - \delta_{i_1, i_2}$  中选择，这是因为如果两个态相同，那么前面的量子态在完成选取以后，只剩下  $N_{i_1} - 1$  个粒子供选取。以此类推，所有的按照量子态的进行统计时，特定的量子态组  $|i_1 \dots i_n\rangle$  就有  $\prod_{k=1}^n \sum_{j=1}^k (N_k - \delta_{i_j, i_k})$  种选取方式。而  $\frac{1}{n!}$  是考虑到  $g_{i_1 \dots i_n}$  的完全置换对称性，因为占据  $|i_1 i_2\rangle$  和占据  $|i_2 i_1\rangle$  本质上是同一种求和项。

下面我们要将(3.12)表达为产生湮灭算符的正规乘积形式。首先，我们可以说明不同单体态之间的场算符和粒子数彼此无关，玻色费米统一对易关系进一步有

$$\begin{aligned} [\hat{N}_i, \hat{a}_j] &= -\hat{a}_j \delta_{ij} \\ [\hat{N}_i, \hat{a}_j^\dagger] &= \hat{a}_j^\dagger \delta_{ij} \end{aligned}$$

这是因为

$$[\hat{N}_i, \hat{a}_j] = (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i) \hat{a}_j - \hat{a}_j (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i) = \varepsilon \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i - \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \stackrel{*}{=} \varepsilon^2 (\hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger - \delta_{ij}) \hat{a}_i - \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = -\hat{a}_i \delta_{ij}$$

其中  $\stackrel{*}{=}$  用到了统一对易关系  $\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger = \varepsilon \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i + \delta_{ij}$ ，即  $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j = \varepsilon (\hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger - \delta_{ij})$ 。另一方面，我们也有

$$[\hat{N}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger (\varepsilon \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i + \delta_{ij}) - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger = \varepsilon^2 \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i^\dagger \delta_{ij} - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger \delta_{ij}$$

因此我们也能得到

$$[\hat{N}_i, \hat{N}_j] = [\hat{N}_i, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j] = \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \delta_{ij} - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \delta_{ij} = 0$$

接下来，我们声明一下算符对易子成立

$$\begin{aligned} [\hat{N}_i, \hat{a}_{i_1} \hat{a}_{i_2} \cdots \hat{a}_{i_n}] &= -\hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_n} (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) \\ [\hat{N}_i, \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger] &= \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) \end{aligned}$$

**证明.**  $[\hat{N}, \hat{a}_{i_1}] = -\hat{a}_{i_1} \delta_{i,i_1}$ ,  $[\hat{N}, \hat{a}_{i_1}^\dagger] = \hat{a}_{i_1}^\dagger \delta_{i,i_1}$  是已经被证明过的。我们首先假设

$$\begin{aligned} [\hat{N}_i, \hat{a}_{i_1} \hat{a}_{i_2} \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}] &= -\hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_{n-1}} (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_{n-1}}) \\ [\hat{N}_i, \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger] &= \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_{n-1}}) \end{aligned}$$

成立，不妨记  $\hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_n} = \hat{A}_{n-1}$ ,  $\hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger = \hat{B}_{n-1}$ ，于是我们有

$$\begin{aligned} [\hat{N}_i, \hat{A}_{n-1} \hat{a}_n] &= -\hat{A}_{n-1} \hat{a}_n (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) - \hat{A}_{n-1} \hat{a}_n \delta_{i,i_n} = -\hat{A}_n (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) \\ [\hat{N}_i, \hat{B}_{n-1} \hat{a}_n^\dagger] &= \hat{B}_{n-1} \hat{a}_n^\dagger (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) + \hat{B}_{n-1} \hat{a}_n^\dagger \delta_{i,i_n} = \hat{B}_n (\delta_{i,i_1} + \cdots + \delta_{i,i_n}) \end{aligned}$$

根据数学归纳原理，得证。 □

事实上，粒子数算符与场乘积算符乘积之间满足更广义的

$$[\hat{N}_x, \hat{P}(i_1 \cdots i_n; j_1 \cdots j_n)] = \hat{P}(i_1 \cdots i_n; j_1, \cdots, j_n) \left( \sum_{p=1}^m \delta_{x,i_p} - \sum_{p=1}^m \delta_{x,j_p} \right)$$

这里  $\hat{P}_{i_1 \cdots i_n; j_1 \cdots j_n}$  是  $\hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger$  的任意排列，再右乘  $\hat{a}_{j_1} \cdots \hat{a}_{j_n}$  的任意排列所构成的场算符乘积。上面的对易关系意味着，所有的产生算符都贡献一个正的 Kronecker 记号，而每个湮灭算符都贡献一个负的 Kronecker 记号，于是就有

$$\hat{N}_x \hat{P}(i_1 \cdots i_n; j_1 \cdots j_n) = \hat{P} \left( \hat{N}_x + \sum_{p=1}^m \delta_{x,i_p} - \sum_{p=1}^m \delta_{x,j_p} \right)$$

利用如上对易关系，我们就能证明如下的正规乘积和粒子数算符乘积之间的关系

$$\hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger \hat{a}_{i_n} \cdots \hat{a}_{i_1} = \prod_{k=1}^n \left( \hat{N}_k - \sum_{j=1}^k \delta_{i_k, i_j} \right) \quad (3.13)$$

**证明.** 仍然采用数学归纳法。首先对于  $n = 2$  情形，我们有

$$\hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_1} = \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{N}_{i_2} \hat{a}_{i_1} = \hat{a}_{i_1}^\dagger \left( \hat{a}_{i_1} \hat{N}_{i_2} + [\hat{N}_{i_2}, \hat{a}_{i_1}] \right) = \hat{N}_{i_1} \hat{N}_{i_2} - \hat{N}_{i_1} \delta_{i_2, i_1} = \hat{N}_{i_1} (\hat{N}_{i_2} - \delta_{i_1, i_2})$$

我们假设下式能够成立

$$\hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger \hat{a}_{i_{n-1}} \cdots \hat{a}_{i_1} = \prod_{k=1}^{n-1} \left( \hat{N}_k - \sum_{j=1}^k \delta_{i_k, i_j} \right)$$

于是我们有

$$\begin{aligned}
\hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger \hat{a}_{i_n} \cdots \hat{a}_{i_1} &= \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger \hat{N}_{i_n} \hat{a}_{i_{n-1}} \cdots \hat{a}_{i_1} \\
&= \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger \hat{a}_{i_{n-1}} \cdots \hat{a}_{i_1} \hat{N}_{i_n} + \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger \left[ \hat{N}_{i_n}, \hat{a}_{i_{n-1}} \cdots \hat{a}_{i_1} \right] \\
&= \prod_{k=1}^{n-1} \left( \hat{N}_{i_k} - \sum_{j=1}^k \delta_{i_k, i_j} \right) \hat{N}_{i_n} - \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_{n-1}}^\dagger \hat{a}_{i_{n-1}} \cdots \hat{a}_{i_1} \sum_{j=1}^n \delta_{i_n, i_j} \\
&= \prod_{k=1}^{n-1} \left( \hat{N}_{i_k} - \sum_{j=1}^k \delta_{i_k, i_j} \right) \cdot \left[ \hat{N}_{i_n} - \sum_{j=1}^n \delta_{i_n, i_j} \right] \\
&= \prod_{k=1}^n \left( \hat{N}_{i_k} - \sum_{j=1}^k \delta_{i_k, i_j} \right)
\end{aligned}$$

□

利用(3.13)，我们可以将(3.12)改写为

$$\hat{G} = \frac{1}{n!} \sum_{i_1 \cdots i_n} g_{i_1 \cdots i_n} \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger \hat{a}_{i_n} \cdots \hat{a}_{i_1}$$

类似地，在一般表象下，我们就可以期望

$$\hat{G} = \frac{1}{n!} \sum_{j_1 \cdots j_n} \sum_{k_1 \cdots k_n} g_{j_1 \cdots j_n; k_1 \cdots k_n} \hat{b}_{j_1}^\dagger \cdots \hat{b}_{j_n}^\dagger \hat{b}_{k_n} \cdots \hat{b}_{k_1}$$

这里

$$g_{j_1 \cdots j_n; k_1 \cdots k_n} = \sum_{i_1 \cdots i_n} g_{i_1 \cdots i_n} \prod_{\alpha=1}^n \langle b_{j_\alpha} | a_{i_\alpha} \rangle \langle a_{i_\alpha} | b_{k_\alpha} \rangle = \sum_{i_1 \cdots i_n} g_{i_1 \cdots i_n} \prod_{\alpha=1}^n \langle b_{j_\alpha} | b_{k_\alpha} \rangle_{i_\alpha}$$

这相当于有  $n$  个粒子参与了相互作用过程，并使得  $|b_{j_m}\rangle, |b_{k_m}\rangle$  两单体态形式上通过  $|a_{i_m}\rangle$  发生配对，相互作用势场将所有的中间态  $|a_i\rangle$  求和。另外在本征基组下，自然退化为前述基组形式

$$g_{j_1 \cdots j_n; k_1 \cdots k_n} = g_{j_1 \cdots j_n} \delta_{j_1 k_1} \cdots \delta_{j_n k_n}$$

从以上讨论中可以看出， $n$  体算符在二次量子化下总是一个  $2n$  次场算符项，对于一般基组涉及到  $2n$  个不同的场算符，对于本征基组则涉及到  $n$  个场算符。在二次量子化框架下，所谓的对角化过程，就是使得场算符的系数关于两组基矢  $\mathbf{j}, \mathbf{k}$  进行对角化，即从一般基组化为本征基组。

### 3.3 几种常见算符的二次量子化表达

在本节中，我们将给出几种常见的力学量在二次量子化框架下的算符表示，从而给上一节以一些具体的实例。在一般的系统中，二体相互作用是最复杂的相互作用，只在某些情况下才存在更多粒子协同参与的相互作用。本节涉及到的都是单体算符和二体算符。

### 3.3.1 实空间的场算符

考虑长度为  $L$  的三维晶格系统中的自由粒子系统。由于完全无相互作用和外势场，因此动能可以给出好量子数，从而动量场算符  $\hat{a}_{\mathbf{k}}$  已经得到良好定义，对应的本征态即为动量本征态。现在，我们希望找到坐标的场算符。

在有限空间中，根据箱归一化，我们就有

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

由于周期边界条件，我们要求

$$\langle \mathbf{r} + L\mathbf{e}_i | \mathbf{k} \rangle \stackrel{!}{=} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$$

这我们的允许动量取值提出了一个要求

$$e^{ik_i L} \stackrel{!}{=} 1$$

因此动量总是有

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}$$

这里  $\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix}$  是三个整数的简写。如果进一步要求粒子的位置也是离散化的，那么就可以约束  $\frac{2\pi}{L} n_i \in (-\pi, \pi]$ ，即处在第一布里渊区内。有了以上表象变换关系，我们就得到粒子的坐标算符

$$\hat{a}_i^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

以及对应的厄米共轭

$$\hat{a}_i = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

这里  $\sum_{\mathbf{k}} = \sum_{n_1, n_2, n_3}$ ，遍历在第一布里渊区中的所有允许倒格点。

### 3.3.2 晶格系统的 Bloch 表象和 Wannier 表象

在晶格系统中，我们引入正格子基矢为  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ，以及倒格子基矢  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ，并要求正倒格矢之间满足  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ，如果是正交晶系，即为  $\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_i|} \mathbf{e}_i$ 。设晶格沿着三个正格子基矢方向的长度为  $L_i = N_i a_i$ ，并晶格单电子的哈密顿量中势场具有以任意正格矢  $\mathbf{R}$  为周期的周期性。根据布洛赫定理，单粒子能量定态将以离散的倒格矢  $\mathbf{k}$  标记，并且具有形式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = f(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$$

这一形式称之为布洛赫波函数。注意到，当我们对定态进行正格矢平移时，只会出现一个相因子

$$\hat{T}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



即布洛赫函数也是正格矢平移算子的本征态，本征值为  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ 。值得注意的是， $|\mathbf{k}\rangle$  和相差一个倒格矢  $\mathbf{K}$  的定态  $|\mathbf{k} + \mathbf{K}\rangle$  具有相同的正格矢平移算子本征值，这是因为

$$\hat{T}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$$

关键的原因在于根据正格矢和倒格矢的关系， $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} \in 2\pi\mathbb{Z}$

作为单粒子哈密顿量的本征态，布洛赫函数  $\{|\mathbf{k}_i\rangle\}$  应当构成一组完备集，应当有

$$\langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}_j \rangle = \delta_{ij} \quad \sum_i |\mathbf{k}_i\rangle \langle \mathbf{k}_i| = \hat{I}$$

选取坐标表象时，这一完备性就表现为

$$\int \psi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad \sum_i \psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

我们设想如果允许波矢  $\mathbf{k}$  连续取值，而位置  $\mathbf{r}$  只允许取晶格格点，那么上面的正交性就表现为一个关于倒空间波矢的完备性，上面的完备性就表现为一个关于倒空间波矢的正交性

$$\sum_i \phi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{k})\phi_{\mathbf{R}_i}(\mathbf{k}') = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad \int \phi_{\mathbf{R}_i}(\mathbf{k})\phi_{\mathbf{R}_j}^*(\mathbf{k}) = \delta_{ij}$$

这意味着我们可以构造一组正格矢完备集  $|\mathbf{R}_i\rangle$ ，满足

$$\langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j \rangle = \delta_{ij} \quad \sum_i |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_i| = \hat{I}$$

如果假设布洛赫函数中  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  项不依赖  $\mathbf{k}$ ，就有

$$\phi_{\mathbf{R}_i}(\mathbf{k})^* = \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{k} \rangle = f(\mathbf{R}_i)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} = f(0)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$$

根据本征态的归一性，我们有

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle = \sum_i \langle \mathbf{k} | \mathbf{R}_i \rangle \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{k} \rangle = |f_0|^2 \sum_i 1 = N|f_0|^2 \stackrel{!}{=} 1$$

这里  $N = N_1 N_2 N_3$  为整个晶格系统的粒子数。选取  $f(0) = \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，布洛赫波函数此时就有

$$\psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}$$

**Question** 如果考察

$$\langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_i \rangle = \int d\mathbf{k} \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{R}_i \rangle = |f(0)|^2 \int d\mathbf{k}$$

就会出现这个问题，这应该如何解释？

基底  $|\mathbf{R}_i\rangle$  给出所谓的瓦尼尔波函数。在连续坐标表象下，我们有

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \mathbf{R} | \mathbf{k}_i \rangle \langle \mathbf{k}_i | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\mathbf{k}_i\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{r})} = \frac{1}{N} \sum_{k_1, k_2, k_3} e^{2\pi i k_1(R_1-r_1)} e^{2\pi i k_2(R_2-r_2)} e^{2\pi i k_3(R_3-r_3)}$$

考虑到

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

并记  $x_i = R_i - r_i$ , 我们有

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \prod_{i=1}^3 \sum_{n_i=-N_i/2}^{N_i/2} e^{2\pi i n_i x_i / N} = \frac{1}{N} \prod_{i=1}^3 \frac{e^{-i\pi x_i} (1 - e^{2\pi i x_i})}{1 - e^{2\pi i x_i / N_i}} = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^3 \frac{2i \sin \pi x_i}{1 - \cos(2\pi x_i / N_i) - i \sin(2\pi x_i / N_i)}$$

由于一般  $x_i$  很大, 因此可以近似为

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^3 \frac{2i \sin \pi x_i}{-2\pi i x_i / N_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^3 N_i \frac{\sin \pi x_i}{\pi x_i} = \sum_{i=1}^3 \frac{\sin(\pi x_i)}{\pi x_i} = \sum_{i=1}^3 \frac{\sin[\pi(R_i - x_i)]}{\pi(R_i - x_i)}$$

$\sin x/x$  的函数形式是以  $x$  为中心高速衰减的形式。因此这意味着处于万尼尔态  $|\mathbf{R}\rangle$  的电子的位置分布高度局域在  $\mathbf{R}$  附近, 这常常被用来表述紧束缚近似下的晶格系统。

由此, 在晶格体系下, 我们可以给出布洛赫表象  $|\mathbf{k}_i\rangle$  和万尼尔表象  $|\mathbf{R}_i\rangle$  两种基底, 基底变换为

$$|\mathbf{k}_i\rangle = \sum_j |\mathbf{R}_j\rangle \langle \mathbf{R}_j | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_j} |\mathbf{R}_j\rangle$$

以及对应的逆变换

$$|\mathbf{R}_i\rangle = \sum_j |\mathbf{k}_j\rangle \langle \mathbf{k}_j | \mathbf{R}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_i} |\mathbf{k}_j\rangle$$

得到基底变换后, 我们就可以给出对应的场算符变换为

$$\hat{b}_i = \sum_j \langle \mathbf{k}_j | \mathbf{R}_i \rangle \hat{w}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{w}_j e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_i} \quad \hat{w}_i = \sum_j \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{k}_j \rangle \hat{b}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{b}_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_i}$$

它的形式和连续空间中的坐标、动量算符变换几乎一致。

### 3.3.3 自旋算符

对于自旋算符, 我们选取  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  作为基组构造 Fock 表象, 则得到

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{\downarrow} + \hat{a}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{\uparrow}) \quad \hat{S}_y = \frac{-i\hbar}{2} (\hat{a}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{\downarrow} - \hat{a}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{\uparrow}) \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{\uparrow} - \hat{a}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{\downarrow})$$

这里实际上没有遵循二次量子化的一般做法, 主要是因为自旋没有经典对应。

### 3.3.4 Yukawa 势场

Yukawa 势场是一种二体势, 对于多体系统, 以 Yukawa 势作为二体相互作用的势场形式为

$$\hat{V} = \sum_{i<j} \hat{V}_{ij} = \sum_{i<j} \frac{e^{-\lambda|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}$$

在动量表象下，二次量子化形式即为

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \cdot v_{klmn}$$

核心是要求解这一系数

$$v_{klmn} = \iint d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \langle \mathbf{p}_k | \mathbf{r}_i \rangle \langle \mathbf{r}_i | \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{p}_l | \mathbf{r}_j \rangle \langle \mathbf{r}_j | \mathbf{p}_m \rangle \cdot \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

在箱归一化下，我们有  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ，从而

$$\begin{aligned} v_{klmn} &= \frac{1}{V^2} \iint d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j e^{-i\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}_j} e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}_i} \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \frac{1}{V^2} \iint d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j e^{-i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m) \cdot \mathbf{r}_j} \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned}$$

令  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}$  以及  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ ，积分测度仍然有  $d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = d\mathbf{r} d\mathbf{R}$ ，从而

$$\begin{aligned} v_{klmn} &= \frac{1}{V^2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}_j e^{-i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n) \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r})/2} e^{-i(\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m) \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})/2} \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \frac{1}{V^2} \int e^{-i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n + \mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m) \cdot \mathbf{R}/2} d\mathbf{R} \int \frac{e^{-i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n - \mathbf{k}_l + \mathbf{k}_m) \cdot \mathbf{r}/2} e^{-\lambda|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \equiv \frac{1}{V^2} I_R I_r \end{aligned}$$

第一个积分结果为

$$I_R = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R} = V \delta_{\mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l, \mathbf{k}_m + \mathbf{k}_n} \quad (3.14)$$

这一结果给出的是动量守恒的约束条件，它来源于保守势场的平移对称性，使得我们可以将两个  $e$  指数行波项中提取一个整体的位置因子  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ 。这一点是与势场的具体函数形式是无关的，任何平移不变的系统，都会给出这一积分形式。第一个积分形式得到以后，第二个积分就变为

$$I_r = \int \frac{e^{-i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}} e^{-\lambda|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \equiv \int \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-\lambda|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r}$$

转移到极坐标中进行求解，以  $\mathbf{q}$  方向为极轴，从而

$$I_r = 2\pi \int_0^\infty r e^{-\lambda r} dr \int_0^\pi \sin \theta e^{iqr \cos \theta} d\theta$$

考虑到

$$\int_0^\pi \sin \theta e^{iqr \cos \theta} d\theta = \int_{-1}^1 e^{iqr x} dx = \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{iqr} = \frac{2 \sin qr}{qr}$$

从而得到

$$I_r = 2\pi \int_0^\infty r e^{-\lambda r} \cdot \frac{2 \sin qr}{qr} dr = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty e^{-\lambda r} \sin qr dr = \frac{4\pi}{q^2 + \lambda^2}$$

这里最后一个等号引用了指数三角积分  $\int_0^\infty e^{-ax} \cos bx dx = \frac{a}{a^2 + b^2}$ ，请读者自行验证。从而最终得到

$$v_{klmn} = \frac{1}{V^2} I_R I_r = \frac{1}{V^2} \cdot V \delta_{\mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l, \mathbf{k}_m + \mathbf{k}_n} \cdot \frac{4\pi}{(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n)^2 + \lambda^2} = \frac{4\pi}{V} \cdot \frac{\delta_{\mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l, \mathbf{k}_m + \mathbf{k}_n}}{(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n)^2 + \lambda^2}$$

从而总是有

$$\hat{V} = \frac{2\pi}{V} \sum_{klmn} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m \hat{b}_n \cdot \frac{\delta_{\mathbf{k}_k + \mathbf{k}_l, \mathbf{k}_m + \mathbf{k}_n}}{(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n)^2 + \lambda^2}$$

我们引入  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_k - \mathbf{k}_n = \mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m$ ，从而

$$\hat{V} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}_2} \hat{b}_{\mathbf{k}_1} \frac{1}{\mathbf{q}^2 + \lambda^2}$$

这意味着两个粒子的散射过程，将包括各种动量转移过程。每一个动量转移  $\mathbf{q}$  所带来的系数贡献是不一样的。在费曼图中，这意味着需要对内线进行积分或求和。如果我们考虑的势场是库伦势场  $\lambda = 0$ ，则其二次量子化形式即为

$$\hat{V} = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^\dagger \frac{1}{\mathbf{q}^2} \hat{b}_{\mathbf{k}_1} \hat{b}_{\mathbf{k}_2}$$

### 3.4 二次量子化的形式理论

前面我们已经通过讨论在平均值意义下，本征基组的力学量按照粒子和按照单体态的不同统计方式，给出了力学量的一般性二次量子化形式。原理上，它相当于讨论了在本征基组下  $\langle \hat{G} \rangle$  的不同统计视角。在得到了本征基组以后，再通过表象变换，可以得到一般基组下的形式。在本节，我们试图通过另一种更形式化的方法得到一般性力学量的二次量子化表达。

我们记多粒子的直积态为

$$|a_{i_1}\rangle |a_{i_2}\rangle \cdots |a_{i_n}\rangle$$

注意作为直积态我们不做对称化和反对称化处理。于是我们可以给出满足对称性要求的约束表象

$$|a_{i_1} \cdots a_{i_n}\rangle = \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} |a_{i_1}\rangle \cdots |a_{i_n}\rangle$$

这里  $\sum_{\alpha}$  遍历了  $S_n$  群中的所有置换操作  $\hat{P}_{\alpha}$ ，并且符号因子  $\varepsilon_{\alpha}$  对于玻色系统总是 +1，对于费米系统为  $(-1)^{\hat{P}_{\alpha}}$ 。当粒子数确定时，约束基矢满足正交完备性

$$\langle a_{i_1} \cdots a_{i_n} | a_{j_1} \cdots a_{j_n} \rangle = \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} (\delta_{i_1 j_1} \cdots \delta_{i_n j_n}) \sum_{\{i_n\}} |a_{i_1} \cdots a_{i_n}\rangle \langle a_{i_1} \cdots a_{i_n}| = 1$$

但注意这里没有考虑归一化。我们标记约束基矢左矢的写法仍然从左到右排列，即

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_n}^\dagger |0\rangle &= \sqrt{n!} |i_1 \cdots i_n\rangle \\ \langle 0 | \hat{a}_{i_n} \cdots \hat{a}_{i_1} &= \sqrt{n!} \langle i_1 \cdots i_n | \end{aligned}$$

根据插入完备集的方法，我们就可以给出  $N$  体系统中的  $n$  体算符的二次量子化形式 ( $N > n$ )

$$\begin{aligned} \hat{G}_n &= \sum_{\{i\}, \{j\}} |i_1 \cdots i_N\rangle \langle i_1 \cdots i_N | \hat{G} | j_1 \cdots j_N \rangle \langle j_1 \cdots j_N | \\ &= \binom{N}{n} \sum_{\{i\}, \{j\}} |i_1 \cdots i_N\rangle \langle i_1 \cdots i_N | \hat{G}_{1,2,\dots,n} | j_1 \cdots j_N \rangle \langle j_1 \cdots j_N | \end{aligned}$$

由于所有粒子已经被对称化，因此事实上选取  $N$  个粒子  $1, 2, 3, \dots, N$  中的任意  $n$  个粒子，所给出的  $\hat{G}_{1,2,\dots,n}$  都应当一致。在计算时，由于任意选取  $n$  个粒子，和任意选取  $n$  个粒子所占据的单体态是无异的，因此我们就有

$$\hat{G} = \binom{N}{n} \sum_{\{i\}, \{j\}} |i_1 \dots i_N\rangle \langle i_1 \dots i_N | \hat{G}_{k_1 \dots k_n} |j_1 \dots j_N\rangle \langle j_1 \dots j_N|$$

可以证明，上式和下式是等价的

$$\hat{G} = \binom{N}{n} \sum_{\{i\}, \{j\}} |i_1 \dots i_N\rangle \langle i_N | \langle i_{N-1} | \dots \langle i_1 | \hat{G}_{k_1 \dots k_n} |j_1\rangle |j_2\rangle \dots |j_n\rangle \langle j_1 \dots j_N|$$

证明的方法这里略去，仅给出一个图像的说明。对于直积态，总是有

$$\langle i_N | \dots \langle i_1 | \hat{G}_{1 \dots n} |j_1\rangle \dots |j_N\rangle = \langle i_N | \dots \langle i_1 | \hat{G}_{1 \dots n} |j_1\rangle \dots |j_n\rangle \prod_{\alpha=n+1}^N \delta_{i_\alpha, j_\alpha}$$

因此只要两个直积态所描述的粒子占据情况相同，那么两个不同直积态的对  $\hat{G}$  的矩阵形式相同。而注意到从直积态到对称化约束表象基矢相当于是对所有同一占据类型的做了带符号平均，然而  $\hat{G}$  的矩阵元从直积态到约束表象基矢需要同时对左矢和右矢进行平均，因此不存在符号问题。而同一个约束基矢所对应的所有直积态给出相同的  $\hat{G}$  矩阵元，因此  $\hat{G}$  在直积表象和约束表象矩阵元也相同。因此我们得到

$$\langle j_1 \dots j_N | \hat{G}_{k_1 \dots k_n} |i_1 \dots i_N\rangle = \langle j_N | \langle j_{N-1} | \langle \dots | \langle j_1 | \hat{G} |k_1\rangle | \dots \rangle |k_{N-1}\rangle |k_N\rangle = g_{j_1 \dots j_N; k_1 \dots k_N}$$

此即为我们前面所给出的二次量子化形式中的系数。而  $\hat{G}$  算符的形式为

$$\begin{aligned} \hat{G} &= \binom{N}{n} \sum_{\{i\}, \{j\}} |i_1, \dots, i_N\rangle \left( g_{i_1 \dots i_n; j_1 \dots j_n} \prod_{\alpha=n+1}^N \delta_{i_\alpha, j_\alpha} \right) \langle j_1 \dots j_n | \\ &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{(N-n)!}{N!} \sum_{\{i\}, \{j\}} g_{i_1 \dots i_n; j_1 \dots j_n} \hat{b}_{i_1}^\dagger \dots \hat{b}_{i_n}^\dagger |i_{n+1} \dots i_N\rangle \langle i_{n+1} \dots i_N | \hat{b}_{j_n} \dots \hat{b}_{j_1} \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{\{i\}, \{j\}} g_{i_1 \dots i_n; j_1 \dots j_n} \hat{b}_{i_1}^\dagger \dots \hat{b}_{i_n}^\dagger \hat{b}_{i_n} \dots \hat{b}_{i_1} \end{aligned}$$



## 第四章 角动量理论

### 4.1 转动操作

本章讨论有关**角动量**这一物理量。从经典物理中我们已经窥见，角动量本身和旋转操作是密切相关的。因此，在本节我们需要更细致地讨论在经典物理中阐述的转动，以及更进一步，在量子力学中所谓的**量子转动**。如无特殊说明，我们以后所讨论的转动操作都是**主动转动**，即当我们宣称对系统进行某一转动操作时，我们都是对这一系统本身进行转动，这意味着赋予系统的所有属性，包括量子态、力学量等等都会同时进行变换。与之相对应的被动转动，仅仅是转动了坐标轴，我们不加特殊说明时不采用这种规范。

#### 4.1.1 经典转动及其描述

从直觉上，很容易注意到在物理空间中，绕着同轴的两个转动  $\hat{R}(\theta_1), \hat{R}(\theta_2)$  是互相对易的，但是如果是绕着两个不同轴的转动  $\hat{R}_{\mathbf{n}_1}(\theta_1), \hat{R}_{\mathbf{n}_2}(\theta_2)$  是不一定对易的。关键的问题是，我们应该如何刻画这种异轴转动的不对易性。<sup>1</sup>

首先我们考虑经典转动操作。某一个经典旋转操作会将  $\mathbb{R}^3$  中的某一场点  $\mathbf{r}$  转移到另外一个场点  $\mathbf{r}'$ ，并且这一转移过程是保模的，即始终有  $|\mathbf{r}'| = |\mathbf{r}|$ 。因此对  $\mathbb{R}^3$  的转动操作可以用一个三维正交矩阵  $R$  来描述。在直角坐标系下，我们记绕着  $z$  轴旋转  $\theta$  角的操作为  $R_z(\theta)$ ，数学上它应被表示为

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & \\ \sin \theta & \cos \theta & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

类似地，绕  $x$  轴和绕  $y$  轴的旋转矩阵为

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & \cos \theta & -\sin \theta \\ & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & & \sin \theta \\ & 1 & \\ -\sin \theta & & \cos \theta \end{pmatrix}$$

以上讨论意味着，所有作用于  $\mathbb{R}^3$  的旋转操作  $R$  都对应一个三维正交矩阵，其行列式总为  $+1$ 。数学上，所有由行列式为  $+1$  的三维方阵构成所谓的  $SO(3)$  群，表示空间在  $\mathbb{R}^3$  的表示构成它的一个自身表示。通过矩阵表示，很容易验证沿着三个坐标轴的定轴转动操作  $R_x(\theta), R_y(\theta), R_z(\theta)$  时

<sup>1</sup>在这里以及以后，我们考虑的转动总是采用主动转动规范，即转动总是对研究对象进行转动，而非对坐标轴进行转动

彼此不对易的。直接验证可以得到

$$[R_x(\alpha), R_y(\beta)] = \begin{pmatrix} & -\sin \alpha \sin \beta & f(\beta, \alpha) \\ \sin \alpha \sin \beta & & f(\alpha, \beta) \\ f(\beta, \alpha) & f(\alpha, \beta) & \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$[R_y(\beta), R_z(\gamma)] = \begin{pmatrix} & -f(\gamma, \beta) & f(\beta, \gamma) \\ f(\gamma, \beta) & & -\sin \beta \sin \gamma \\ f(\beta, \gamma) & \sin \beta \sin \gamma & \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$[R_z(\gamma), R_x(\alpha)] = \begin{pmatrix} & f(\gamma, \alpha) & \sin \gamma \sin \alpha \\ f(\gamma, \alpha) & & f(\alpha, \gamma) \\ -\sin \gamma \sin \alpha & f(\alpha, \gamma) & \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

这里我们有  $f(\alpha, \beta) = \sin \alpha(1 - \cos \beta)$ 。

现在我们考虑无穷小转动，即转角  $\varepsilon$  是无穷小量，精确到  $O(\varepsilon^2)$ ，此时

$$f(\varepsilon, \varepsilon) = \sin \varepsilon(1 - \cos \varepsilon) = \varepsilon \cdot \frac{\varepsilon^2}{2} \approx \frac{\varepsilon^3}{2} \approx 0$$

代入(4.1)(4.2)(4.3)，并且考虑到  $\cos(\varepsilon^2) \approx 1, \sin(\varepsilon^2) = \varepsilon^2$ ，我们就有

$$[R_x(\varepsilon), R_y(\varepsilon)] = \begin{pmatrix} \cos(\varepsilon^2) - 1 & -\sin(\varepsilon^2) & \\ -\sin(\varepsilon^2) & \cos(\varepsilon^2) - 1 & \\ & & 0 \end{pmatrix} = R_z(\varepsilon^2) - I$$

其他两个对易子同理，总之无穷小至二阶  $O(\varepsilon^2)$  时，我们得到三个方向转动的对易子变为

$$[R_i(\varepsilon), R_j(\varepsilon)] = \epsilon_{ijk}[R_k(\varepsilon^2) - 1]$$

若只精确到  $O(\varepsilon)$ ，就意味着三个无穷小正则转动是对易的。

### 4.1.2 量子转动

从物理观测而言，经典转动  $R$  会引起量子态  $|\psi\rangle$  出现一个变换，理论上可以用一个算符  $\hat{R}$  来表达转动前后量子态的关联，即

$$|\psi_R\rangle = \hat{R}|\psi\rangle$$

显然经典转动  $R$  和量子转动  $\hat{R}$  作用的线性空间不同，因此转动操作的表示维数是不同的。类似于无穷小平移算符和时间演化算符，于是我们可以定义一个绕  $\mathbf{n}$  轴的无穷小转动算符

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \varepsilon) = 1 - i(\hat{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{n})\varepsilon \quad (4.4)$$

它代表与以  $\mathbf{n}$  方向为轴  $\varepsilon$  角度的经典转动所对应的无穷小量子转动。这里  $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{L}}/\hbar, \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x \mathbf{e}_x + \hat{L}_y \mathbf{e}_y + \hat{L}_z \mathbf{e}_z$  是以  $\hbar$  为单位的一个矢量算符，称之为所谓的**角动量**，它将作为一个量子转动操作的生成元。通过无穷小转动，我们可以给出有限大小的量子转动算符

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}(\theta) = e^{-i\hat{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{n} \theta}$$



类似于三维经典转动  $R$ ，量子转动算符  $\hat{R}$  也构成一个转动群，群的单位元对应于恒等操作。由于经典转动和量子转动是相似的 (局域同构)，我们可以宣称如下无穷小量子转动的对易关系 (精确到  $O(\varepsilon^2)$ ) 仍然成立

$$\left[ \hat{R}(\mathbf{e}_i, \varepsilon), \hat{R}(\mathbf{e}_j, \varepsilon) \right] = \varepsilon_{ijk} \left[ \hat{R}(\mathbf{e}_k, \varepsilon^2) - \hat{I} \right]$$

代入无穷小转动算符的定义(4.4)

$$\left[ 1 - i\hat{l}_x\varepsilon, 1 - i\hat{l}_y\varepsilon \right] = -\varepsilon^2 \left[ \hat{l}_x, \hat{l}_y \right] \stackrel{!}{=} \varepsilon_{ijk} \left[ \hat{R}_k(\varepsilon^2) - \hat{I} \right] = -i\varepsilon^2 \hat{l}_z$$

因此可以得到

$$\left[ \hat{L}_i, \hat{L}_j \right] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

这是角动量算符的基本对易关系，也是角动量的代数定义式。一切矢量算符，只要它的三个分量能给出这种对易关系，我们就称这一矢量算符是某种角动量算符，它一定对应于某一个表示空间的转动操作。有意思的一点是角动量具有如下形式

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}$$

这是因为算符矢量自身叉乘可以表示为不同分量的对易关系。

$$\mathbf{e}_k \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{A}}) = \mathbf{e}_k \varepsilon_{ijk} \hat{A}_i \hat{A}_j = \left[ \hat{A}_i, \hat{A}_j \right] \mathbf{e}_k$$

数学上，例如转动群，如果一个无限群的群元可以用连续参数来刻画，这样的群元被称为连续群。如果同时涉及到的连续函数都是解析函数，那么这样的连续群被称为李群。可以看到，三维转动群是最简单的李群之一。局域来讲，李群的群元总有忠实表示

$$D = 1 - i \sum_{i=1}^g \alpha_i I_i$$

这里  $D, I_i \in G$  并且  $I_i$  是李群  $G$  的所有无穷小生成元，这里实系数  $\alpha_i$  和无穷小群元一一对应。可以看出局域上，由无穷小生成元  $I_i$  可以张成一个线性空间，而群元  $D$  在这组生成元下被线性展开。这一组线性空间是李群在  $D$  群元附近的切空间。如果在这一切空间中又定义了李群生成元的对易关系，就称这一切空间构成李代数，它决定了李群的局域结构。上述角动量的对易关系，构成了  $SU(2)$  群的李代数封闭运算。除了有局域结构，李群还有全局结构 (例如拓扑结构)，这种全局性无法用李代数进行约束，这意味着局域同构的两个李群，就会具有相同的对易关系，即具有相同的李代数。这是我们可以用三维经典转动群得到量子转动群的根本原因。最常见的局域同构关系是  $SU(2)$  群和  $SO(3)$  群的局域同构，前者是后者的双覆盖群。它代表量子转动和经典转动操作的对应关系。

#### 4.1.3 量子转动与经典转动的局域同构

考虑作用于某三维空间的转动操作：先绕着  $y$  轴转动  $\theta$  角，再绕着  $z$  轴转动  $\phi$  角，该转动显然对应着某一种量子转动  $\hat{R}(\theta, \phi) = e^{-i\hat{l}_z\phi} e^{-i\hat{l}_y\theta}$ ，同时它也对应一个经典定轴转动操作，我们记为

$R(\theta, \phi) \in SO(3)$ , 于是又

$$R(\theta, \phi) = R_z(\phi)R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

可以验证, 角动量矢量算符  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  所张成的算符空间构成了量子转动算符  $\hat{R}(\theta, \phi)$  的表示空间, 表示矩阵即为  $R(\theta, \phi) \in SO(3)$ , 即如下形式表达成立

$$\hat{R}(\theta, \phi) [\hat{\mathbf{L}}] \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = R(\theta, \phi) [\hat{\mathbf{L}}] \quad (4.5)$$

这里  $[\hat{\mathbf{L}}] = \begin{pmatrix} \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \end{pmatrix}$ 。如果两边考虑期望值的含义, 那么

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_R | \hat{L}_x | \psi_R \rangle \\ \langle \psi_R | \hat{L}_y | \psi_R \rangle \\ \langle \psi_R | \hat{L}_z | \psi_R \rangle \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} R(\theta, \phi) \begin{pmatrix} \langle \psi | \hat{L}_x | \psi \rangle \\ \langle \psi | \hat{L}_y | \psi \rangle \\ \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle \end{pmatrix}$$

或者更清晰地写为

$$\langle \psi_R | \hat{L}_i | \psi_R \rangle = \sum_j R_{ij}(\theta, \phi) \hat{L}_j$$

这意味着对系统进行量子转动  $\hat{R}(\theta, \phi)$  后观测角动量, 其结果相当于在转动前的角动量观测值做  $R(\theta, \phi)$  的经典转动的结果。

**Question** 这一段关于期望值的讨论如何自治地给出?

**证明.** 首先我们注意到  $[\hat{l}_i, \hat{L}_j]$  是周期对易子, 这是因为

$$[\hat{l}_i, [\hat{l}_i, \hat{L}_j]] = i\varepsilon_{ijk} [\hat{l}_i, \hat{L}_k] = -\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ikl} \hat{L}_l = \varepsilon_{ikj}\varepsilon_{ikl} \hat{L}_l \stackrel{?}{=} \hat{L}_j$$

即我们有

$$[\hat{l}_i, \hat{L}_j]_{2n} = \hat{L}_j \quad [l_i, L_j]_{2n+1} = i\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

因此我们就有

$$\begin{aligned} \hat{R}(\theta, \phi) \hat{L}_x \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) &= e^{-i\hat{L}_z \phi} \left( e^{-i\hat{L}_y \theta} \hat{L}_x e^{i\hat{L}_y \theta} \right) e^{-i\hat{L}_z \phi} = e^{i\hat{L}_z \phi} \left[ \hat{L}_x \cos \theta - i \left( -i\hat{L}_z \sin \theta \right) \right] e^{i\hat{L}_z \phi} \\ &= e^{i\hat{L}_z \phi} \left[ \hat{L}_x \cos \theta - \hat{L}_z \sin \theta \right] e^{-i\hat{L}_z \phi} = \left( e^{i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_x e^{-i\hat{L}_z \phi} \right) \cos \theta - \left( e^{i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_z e^{-i\hat{L}_z \phi} \right) \sin \theta \\ &= \hat{L}_x \cos \phi - i \left( i\hat{L}_y \sin \phi \right) \cos \theta - \hat{L}_z \sin \theta \\ &= \hat{L}_x \cos \theta \cos \phi + \hat{L}_y \cos \theta \sin \phi - \hat{L}_z \sin \theta \end{aligned}$$

类似地, 我们也有

$$\begin{aligned} \hat{R}(\theta, \phi) \hat{L}_y \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) &= e^{-i\hat{L}_z \phi} \left( e^{-i\hat{L}_y \theta} \hat{L}_y e^{i\hat{L}_y \theta} \right) e^{-i\hat{L}_z \phi} = e^{-i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_y e^{i\hat{L}_z \phi} = \hat{L}_y \cos \phi - i \left( -i\hat{L}_x \sin \phi \right) \\ &= \hat{L}_y \cos \phi - \hat{L}_x \sin \phi \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned}
\hat{R}(\theta, \phi) \hat{L}_z \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) &= e^{-i\hat{L}_z \phi} \left( e^{-i\hat{L}_y \theta} \hat{L}_z e^{i\hat{L}_y \theta} \right) e^{-i\hat{L}_z \phi} = e^{i\hat{L}_z \phi} \left[ \hat{L}_z \cos \theta - i(\hat{L}_x \sin \theta) \right] e^{i\hat{L}_z \phi} \\
&= e^{i\hat{L}_z \phi} \left[ \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \sin \theta \right] e^{-i\hat{L}_z \phi} = \left( e^{i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_z e^{-i\hat{L}_z \phi} \right) \cos \theta + \left( e^{i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_x e^{-i\hat{L}_z \phi} \right) \sin \theta \\
&= \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \cos \phi \sin \theta - i(\hat{L}_y \sin \phi) \sin \theta \\
&= \hat{L}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{L}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{L}_z \cos \theta
\end{aligned}$$

这意味着

$$\hat{R}(\theta, \phi) \begin{pmatrix} \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \end{pmatrix} \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

从而得到

$$\hat{R}^\dagger(\theta, \phi) \hat{\mathbf{L}} \hat{R}(\theta, \phi) = R(\theta, \phi) \hat{\mathbf{L}}$$

□

在经典转动中, 我们有  $R(\theta, \phi) R_z(\omega) R^\dagger(\theta, \phi) = R_{\mathbf{n}}(\omega)$ , 这里  $\mathbf{e}_n = \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z$ , 它是由  $\theta, \phi$  作为球坐标角度参量所指定的方向。上式意味着绕着  $\mathbf{e}_n$  方向转轴旋转  $\omega$  角度, 相当于先进行  $\hat{R}^\dagger(\theta, \phi)$  操作, 把  $\mathbf{e}_n$  轴转到  $z$  轴上, 绕着  $z$  轴旋转  $\omega$  角度以后, 再用  $R(\theta, \phi)$  操作把  $z$  轴转到  $\mathbf{e}_n$  轴。我们可以证明, 对应的量子转动也满足这一关系, 即

$$\hat{R}(\theta, \phi) \hat{R}_z(\omega) \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = \hat{R}_{\mathbf{n}}(\omega)$$

**证明.** 注意到

$$\begin{aligned}
\hat{R}(\theta, \phi) \hat{L}_z \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) &= e^{-i\hat{L}_z \phi} e^{-i\hat{L}_y \theta} \hat{L}_z e^{i\hat{L}_y \theta} e^{i\hat{L}_z \phi} = e^{-i\hat{L}_z \phi} \left[ \hat{L}_z \cos \theta - i(\hat{L}_x \sin \theta) \right] e^{i\hat{L}_z \phi} \\
&= \hat{L}_z \cos \theta + e^{-i\hat{L}_z \phi} \hat{L}_x e^{i\hat{L}_z \phi} \sin \theta = \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \sin \theta \cos \phi - i(\hat{L}_y \sin \phi) \sin \theta \\
&= \hat{L}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{L}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{L}_z \cos \theta \\
&= \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{e}_n
\end{aligned}$$

由于量子转动  $\hat{R}(\theta, \phi)$  是么正的, 因此我们就有

$$\hat{R}(\theta, \phi) \left( \hat{L}_z \right)^m \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = \left( \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{e}_n \right)^m$$

从而

$$\hat{R}(\theta, \phi) \hat{R}_z(\omega) \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = \hat{R}(\theta, \phi) e^{-i\hat{L}_z \omega} \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = e^{-i(\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{e}_n) \omega} = \hat{R}_{\mathbf{n}}(\omega)$$

□

注意, 上面的推导中, 我们仅仅用到了角动量的代数定义, 因此对于所有满足角动量代数定义的角动量都是满足的。

#### 4.1.4 两个量子动力学问题的重新审视

在有了量子转动的概念以后，我们会发现有些系统的时间演化行为，相当于力学量在算符空间中进行量子转动。

首先我们考察磁场中单个角动量与磁场的耦合，系统的哈密顿量可以被表达为统一形式

$$\hat{H} = \omega \hat{J}_z$$

这里  $z$  方向指向外场方向。对于不同的角动量系统  $\omega$  有所不同，例如对于自旋角动量，就有  $\omega = \frac{eB_z}{mc}$ ，而对于单原子轨道角动量，这一项对应于拉莫尔进动频率  $\omega = \frac{eB_z}{2mc}$ 。此时，系统的时间演化算符为

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i\hat{J}_z\omega t/\hbar}$$

可以看出，时间演化算符的形式完全是一个绕  $z$  轴旋转  $\omega t$  角度的量子转动算符  $\hat{R}_z(\omega t)$ 。特别地，如果我们考虑的角动量是自旋  $1/2$  系统角动量，那么

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{s}_z\omega t} = e^{-i\sigma_z\omega t/2} = \cos \frac{\omega t}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\omega t}{2}$$

进动角度  $\omega t$  在显式表达时呈现为半角形态，这会影响量子态的相位。

接下来，我们重新考察一维谐振子系统。根据(2.6)和(2.7)，我们已经得到

$$e^{i\hat{H}t} \begin{pmatrix} \hat{x} & \hat{p} \\ \hat{x} & \hat{p} \end{pmatrix} e^{-i\hat{H}t} = \begin{pmatrix} \hat{x} & \hat{p} \\ \hat{x} & \hat{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t \\ \sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix}$$

因此谐振子的哈密顿量，相当于会诱导一个作用于  $\begin{pmatrix} \hat{x} & \hat{p} \\ \hat{x} & \hat{p} \end{pmatrix}$  算符空间上的转动  $\omega t$  的量子转动。

## 4.2 自旋 1/2 系统

在上一节中，我们着重讨论了角动量和旋转的对应关系，引入了量子转动  $\hat{R}_n(\theta)$  的概念，并且介绍了量子转动和经典转动的相似之处。本章我们着重考虑自旋  $1/2$  系统的单个自旋角动量，通过这一实例我们可以看出作为  $SU(2)$  群元的量子转动和经典转动  $SO(3)$  的差别所在。

在  $S_z$  表象  $\begin{bmatrix} |\uparrow\rangle & |\downarrow\rangle \end{bmatrix}$  下，我们定义四分量算符

$$\begin{aligned} \hat{P}_\uparrow &= |\uparrow\rangle \langle \uparrow| & \hat{P}_\downarrow &= |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \\ \hat{P}_+ &= |\uparrow\rangle \langle \downarrow| & \hat{P}_- &= |\downarrow\rangle \langle \uparrow| \end{aligned}$$

这四个算符可以作为算符空间的基底张成算符空间，各个自旋算符可以用这组基底表示为

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} (\hat{P}_+ + \hat{P}_-) \quad \hat{S}_y = \frac{i\hbar}{2} (-\hat{P}_+ + \hat{P}_-) \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} (\hat{P}_\uparrow - \hat{P}_\downarrow)$$

并可以定义升降算符

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hbar \hat{P}_+ \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y = \hbar \hat{P}_-$$

除此以外，自旋角动量算符也有对应的二次量子化形式

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_\uparrow^\dagger \hat{a}_\downarrow + \hat{a}_\downarrow^\dagger \hat{a}_\uparrow) \quad \hat{S}_y = \frac{-i\hbar}{2} (\hat{a}_\uparrow^\dagger \hat{a}_\downarrow - \hat{a}_\downarrow^\dagger \hat{a}_\uparrow) \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_\uparrow^\dagger \hat{a}_\uparrow - \hat{a}_\downarrow^\dagger \hat{a}_\downarrow)$$

同时这里有一个  $N_\alpha + N_\beta = 1$  的约束，具体原因会在后文讲解。无论通过四分量表示还是二次量子化表示，我们都可以发现自旋角动量的三个分量算符符合角动量特有的  $SU(2)$  代数  $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{S}_k$ ，这里不再展开验证。

自旋角动量可以用 Pauli 算符表达为  $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2}$ 。因此记  $\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hat{\mathbf{S}}}{\hbar}$ ，就有  $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2\hat{\mathbf{s}}$ ，根据自旋算符的对易关系，我们就有

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = \frac{4}{\hbar^2} [\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \frac{4}{\hbar^2} i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{S}_k = 2i\epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k$$

另外，我们有反对易关系

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\hat{\sigma}_i \delta_{ij}$$

利用角动量算符对易子的周期性

$$[\hat{s}_i, \hat{S}_j]_{2n} = \hat{S}_j \quad [\hat{s}_i, \hat{S}_j]_{2n+1} = i\epsilon_{ijk} \hat{S}_k$$

我们得到

$$e^{i\hat{s}_i \phi} \hat{S}_j e^{-i\hat{s}_i \phi} = \hat{S}_j \cos \phi + i \left( i\epsilon_{ijk} \hat{S}_k \sin \phi \right) = \hat{S}_j \cos \phi - \epsilon_{ijk} \hat{S}_k \sin \phi \quad (4.6)$$

从而我们得到关于 Pauli 算符的如下等式

$$e^{i\hat{\sigma}_i \phi/2} \hat{\sigma}_j e^{-i\hat{\sigma}_i \phi/2} = \sigma_j \cos \phi - \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k \sin \phi$$

它意味着当我们用  $[\hat{\sigma}_x \ \hat{\sigma}_y \ \hat{\sigma}_z]$  作为表示空间时， $e^{-i\sigma_i \phi}$  相当于绕着  $i$  轴旋转  $2\phi$  角度的量子转动操作。除此以外，由 Pauli 算符的描述量子转动可以被表达为三角函数形式

$$e^{i\hat{\sigma}_n x} = \cos x + i\hat{\sigma}_n \sin x$$

**证明.** 对于任意三维矢量  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ，我们有

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{a})(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{b}) &= \sum_{ij} a_i b_j \sigma_i \sigma_j = i \frac{1}{2} \sum_{ij} a_i b_j ([\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] + \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\}) = \sum_{ij} a_i b_j \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k + \sum_{ij} a_i b_j \delta_{ij} \\ &= (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \end{aligned}$$

于是我们立刻得到

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n)^2 = (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{e}_n)^2 = 1$$

因此  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n$  是周期算符，因此

$$e^{i\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n x} = \cos x + i\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n \sin x$$

□

注意，上式左侧的量子转动的转角为  $2x$ ，反映在三角函数参量中只有  $x$ ，因此自旋  $1/2$  角动量的  $2\pi$  量子转动并不等于单位算符，而只有  $4\pi$  才相当于转动算符，具体而言

$$\begin{aligned}\hat{R}_{\mathbf{n}}(2\pi) &= e^{i\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}} \cdot 2\pi} = e^{i\pi\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{n}}} = -1 \\ \hat{R}_{\mathbf{n}}(4\pi) &= e^{i\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}} \cdot 4\pi} = e^{2i\pi\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{n}}} = 1\end{aligned}$$

尽管如此，量子转动在以角动量算符作为表示空间时的转动周期仍为  $2\pi$ ，这一点可以通过(4.6)得可以看出，因此力学量的期望值在量子转动下的转动周期仍为  $2\pi$  保持不变。尽管如此，量子态  $2\pi$  转动相位也会带来可观测的物理效应。这一相位是  $SU(2)$  转动和  $SO(3)$  转动最大的区别之一。

当选取  $\hat{S}_z$  表象时， $\text{Span}\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  构成了  $SU(2)$  群的一个表示空间，此时各个 Pauli 算符的表示矩阵为

$$D(\hat{\sigma}_x) \equiv \sigma_x = \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \quad D(\hat{\sigma}_y) \equiv \sigma_y = \begin{pmatrix} & -i \\ i & \end{pmatrix} \quad D(\hat{\sigma}_z) \equiv \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$$

它们是零迹、自逆、厄米、么正的，并具有如前所述的量子转动三角展开式

$$e^{i\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\mathbf{n}} x} = \cos x + i\sigma_{\mathbf{n}} \sin x$$

以及角动量转动的三角展开

$$e^{i\hat{\sigma}_i \phi} \hat{\sigma}_j e^{-i\hat{\sigma}_i \phi} = \hat{\sigma}_j \cos 2\phi - \varepsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k \sin 2\phi$$

于是任意方向  $\mathbf{e}_{\mathbf{n}}$  的 Pauli 矩阵就有形式

$$\sigma_{\mathbf{n}} = \hat{\sigma}_x n_x + \hat{\sigma}_y n_y + \hat{\sigma}_z n_z = \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix}$$

自旋算符的期望值就可以与 Pauli 矩阵有如下对应

$$\langle \hat{S}_i \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \chi^\dagger \sigma_i \chi$$

这里  $\chi$  是某一自旋量子态在  $\hat{S}_z$  表象下的分量组成的旋量。进行一次量子转动就有

$$\langle \hat{S}_i \rangle_{\hat{R}} = \sum_{ij} R_{ij}(\mathbf{n}, \theta) \left( \frac{\hbar^2}{2} \chi^\dagger \sigma_i \chi \right)$$

因此可以将  $\chi^\dagger \hat{\boldsymbol{\sigma}} \chi$  视为经典矢量。

对于任意角动量，总是有

$$\hat{R}(\theta, \phi) \hat{l}_z \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) = \hat{l}_{\mathbf{n}}$$

因此  $\hat{l}_{\mathbf{n}}$  的本征态是  $\hat{l}_z$  本征态的  $\hat{R}(\theta, \phi)$  转动，而转动前后本征值保持不变。从而绕任意转轴的角

动量，本征值都为  $\pm 1$ 。在旋量表示下，对于参数为  $(2\theta, 2\phi)$  的转轴，我们就有

$$\begin{aligned}
\chi_n &= D[\hat{R}_z(2\phi)] D[\hat{R}_y(\theta)] \chi_+ = e^{-i\sigma_z\phi} e^{i\sigma_y\theta} \chi_+ = (\cos\phi - i\sigma_z \sin\phi)(\cos\theta - i\sigma_y \sin\theta) \chi_+ \\
&= (\cos\theta \cos\phi - i\sigma_z \sin\phi \cos\theta - i\sigma_y \sin\theta \cos\phi + i\sigma_x \sin\phi \sin\theta) \chi_+ \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi - i\cos\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi + i\sin\theta \sin\phi \\ \sin\theta \cos\phi + i\sin\theta \sin\phi & \cos\theta \cos\phi + i\cos\theta \sin\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta e^{-i\phi} & -\sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & \cos\theta e^{i\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

### 4.3 $SU(2), SO(3)$ 群与欧拉转动

前面我们已经讲到，经典转动操作  $R$  是一个名为  $SO(3)$  群的群元，而量子转动操作  $\hat{R}$  是一个名为  $SU(2)$  群的群元。本节我们将详细讨论这两个群的一些物理细节。

三维特殊正交群  $SO(3)$  由所有行列式为 1 的三维正交矩阵构成，群乘法为矩阵乘法，它的母群为  $SO(3) \subset O(3) \subset GL(3)$ ，这里  $GL(3, \mathbb{R})$  是三维实方阵， $O(3)$  是正交群，群元是所有正交矩阵组成的集合，它们的行列式为  $\pm 1$ 。 $O(3)$  群可以分解为  $O(3) = \mathcal{C}_i \times SO(3)$ ，即  $SO(3)$  作为正交群的一部分出现，它代表正交矩阵中行列式为 +1 的一部分。更一般地，一个  $n$  维正交矩阵有  $n^2$  个矩阵元，正交性  $RR^T = I$  作为一个实对称矩阵，会给出  $\frac{n(n+1)}{2}$  个约束方程，因此独立的矩阵元共有  $n^2 - \frac{n(n+1)}{2} = \binom{n}{2}$  个，因此  $SO(n)$  群需要  $\binom{n}{2}$  个生成元，相当于需要从  $n$  个维度中随机选取两个作为转动平面。

二维特殊么正群  $SU(2)$  是所有行列式为 1 的二维复么正矩阵构成  $SU(2)$  群。一般而言，么正群的行列式为  $|U| = e^{i\delta}$ ，对于特殊么正群总是令  $\delta = 0$ 。注意到一般  $N$  维么正矩阵有  $N^2$  个矩阵元，从而有实参数  $2N^2$  个。而  $U^\dagger U = 1$  的条件给出  $\frac{N^2 + N}{2}$  个复约束，而利用  $U^\dagger U$  的厄米性给出对角元一定是实数的条件，从而对角元给出  $N$  个实约束。独立的非对角元有  $\frac{N^2 + N}{2} - N = \frac{N^2 - N}{2}$  个，从而给出  $N^2 - N$  个实约束。由于需要行列式的相位  $\delta = 0$ ，从而给出了一个额外约束。因此，对于  $SU(N)$  群，独立生成元的个数为

$$2N^2 - N - (N^2 - N) - 1 = N^2 - 1$$

可以看出  $SU(2)$  群有三个独立生成元，和  $SO(3)$  相同，从而这两个群局域同构。而  $SU(2) \times SU(2)$  阶数为 6，因此和  $SO(4)$  局域同构。

任意一个二维么正矩阵可以记为

$$U(a, b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$$

并且要求  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ ，此为所谓的 CK 参数。于是任意量子转动在  $\hat{S}_z$  表象下的矩阵表示

$$\begin{aligned}
D[\hat{R}_n(2\theta)] &= e^{-i\sigma_n\phi} = \cos x + i\sin x \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos x + in_z \sin x & (n_y + in_x) \sin \theta \\ (-n_y + in_x) \sin x & \cos x - i\sin x \end{pmatrix} \\
&\stackrel{!}{=} U(a, b)
\end{aligned}$$

于是我们可以给出两个 CK 系数为

$$a = \cos \theta - i n_z \sin \theta \quad b = -(n_y + i n_x) \sin \theta$$

我们仍然以自旋 1/2 系统为例来说明  $SU(2)$  群与  $SO(3)$  群的同态关系。前面对自旋 1/2 系统的讨论已经说明，

$$\hat{R}_n(\theta) [\hat{S}] \hat{R}_n(\theta) = [\hat{S}] R_n(\theta)$$

然而在量子转动中，我们由

$$\hat{R}_n(\theta + 2\pi) = \hat{R}_n(\theta) e^{-i(\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{e}_n) \cdot 2\pi} = \hat{R}_n(\theta) [\cos \pi + i(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{e}_n) \sin \pi] = -\hat{R}_n(\theta)$$

可对应一个经典转动，我们却有

$$R_n(\theta + 2\pi) = R_n(\theta)$$

因此，如果我们试图构建一个从量子转动  $SU(2)$  到经典转动  $SO(3)$  的同态映射  $\varphi : SU(2) \rightarrow SO(3)$ ,  $\hat{R}_n(\theta) \mapsto R_n(\theta)$ ，那么在  $SU(2)$  中任意一个群元  $\hat{R}_n(\theta)$ ，都能够找到另一个  $SU(2)$  群元  $\hat{R}_n(\phi)$ ，使得

$$\varphi[\hat{R}_n(\theta)] = \varphi[\hat{R}_n(\phi)]$$

由于  $SU(2)$  的  $4\pi$  周期性，李群参量的取值范围为  $[-2\pi, 2\pi)$ ，从而满足上面  $2-1$  同态的两个群元所对应的李群参量满足  $|\theta - \phi| = 2\pi$ ，即相差  $2\pi$  的同轴量子转动对应于同一个经典转动。此即为  $SU(2)$  到  $SO(3)$  的  $2-1$  同态关系。在数学上， $SU(2)$  群构成  $SO(3)$  群的双覆盖。

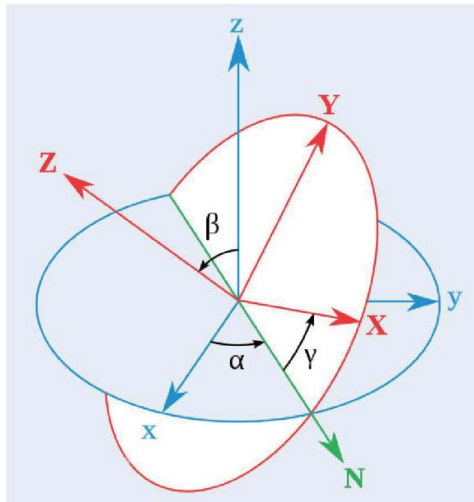


图 4.1: ZYZ 顺规下，三个内嵌转动所对应的三个欧拉角

在经典力学中的  $SO(3)$  转动操作，可以分解为三个内嵌转动的联合操作

$$R_n(\phi) = R_{z'}(\gamma) R_{y'}(\beta) R_z(\alpha)$$



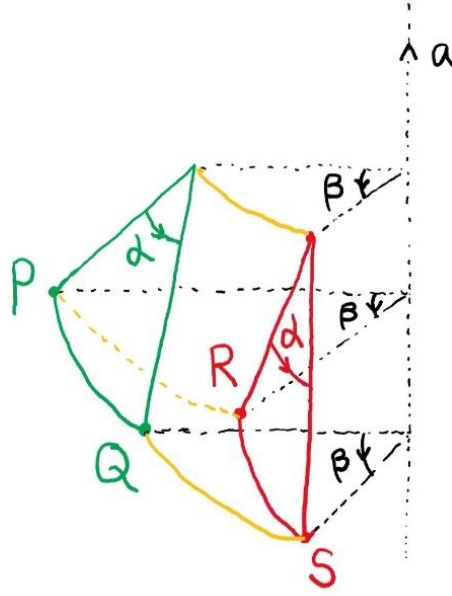


图 4.2: 调换自然转动的示意图。图中, 从  $P$  转到  $S$  点, 既可以  $P \xrightarrow{R_a(\alpha)} Q \xrightarrow{R_b(\beta)} S$ , 也可以  $P \xrightarrow{R_b(\beta)} R \xrightarrow{R_{R_b(\beta)a}(\alpha)} S$ 。

这里对应的三个角度被称为欧拉角, 三个内嵌转动称为欧拉转动。所谓的内嵌是指在发生转动后,  $y', z'$  是每一次转动后的新坐标轴, 即动态轴。式子表述的是 ZYZ 顺规, 如图 4.1 所示给出了一个 ZXZ 顺规的转动操作。下面我们需要将欧拉转动转化为自然的正则转动。

首先说明一个基本的物理事实: 调换两个自然转动  $R_a(\alpha), R_b(\beta)$  的顺序, 如果要想使得结果不变, 则应当将调换后的前置转动  $R_b(\beta)$  改为正内嵌  $R_{b'}(\beta), b' = R_a(\alpha)b$ , 或者将调换后的后置转动  $R_a(\alpha)$  变为负内嵌  $R_{a'}(\alpha), a' = R_b(-\alpha)a$ , 从而有

$$R_b(\beta)R_a(\alpha) = R_{R_b(\beta)a}(\alpha)R_b(\beta) = R_b(\beta)R_{R_b(-\beta)a}(\alpha)$$

例如如图 4.2 所示, 我们考虑两个自然转动  $R_a(\alpha), R_b(\beta)$ , 并且转轴  $a, b$  如图所示。考虑任意一个场点  $P$ , 它先经历  $\hat{R}_a(\alpha)$  到达  $Q$  点, 再经历  $\hat{R}_b(\beta)$  到达  $S$  点, 即

$$S = \hat{R}_b(\beta)Q = \hat{R}_b(\beta)\hat{R}_a(\alpha)P$$

如果我们仍然想从  $P$  转到  $S$ , 但是先进行一个  $\hat{R}_b(\beta)$ , 此时  $P$  点会转到如图所示的  $R$  点。而如果想从  $R$  点转到  $S$  点, 我们必须先将转轴  $a$  也同步到  $R$  点上, 此时转轴变为  $a' = R_b(\beta)a$ , 然后再进行  $R_{a'}(\alpha)$ 。因此, 我们就有

$$S = R_{a'}(\alpha)R = R_{R_b(\beta)a}(\alpha)R = R_{R_b(\beta)a}R_b(\beta)P$$

从而有

$$R_b(\beta)R_a(\alpha) = R_{R_b(\beta)a}(\alpha)R_b(\beta)$$

因此我们发现

$$R_{b'}(\beta) = R_a(\alpha)R_b(\beta)R_a^\dagger(\alpha) \quad (4.7)$$

即自然转动和内嵌转动仅仅相差一个么正变换，这一么正变换相当于先将  $b'$  轴转到  $b$  轴，在  $b$  轴完成转动后，再将  $b$  轴转回  $b'$  轴。定轴转动中的式子

$$R(\theta, \phi)R_z(\omega)R^\dagger(\theta, \phi) = D_n(\omega) \quad (4.8)$$

是一个典例。因此，任意一个转动  $R_n(\phi)$  的欧拉角可以变换为

$$\begin{aligned} R_n(\theta) &= R_{z'}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) = [R_{y'}(\beta)R_z(\gamma)R_{y'}^\dagger(\beta)]R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) = R_{y'}(\beta)R_z(\gamma)R_z(\alpha) \\ &= [R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z^\dagger(\alpha)]R_z(\gamma)R_z(\alpha) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma) \end{aligned}$$

这里最后一个等号利用了同轴转动的对易性。利用欧拉转动，任意  $SU(2)$  量子转动就都可以表达成欧拉转动的形式

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}_z(\alpha)\hat{R}_y(\beta)\hat{R}_z(\gamma) = e^{-i\hat{L}_z\alpha}e^{-i\hat{L}_y\beta}e^{-i\hat{L}_z\gamma} \quad (4.9)$$

对于自旋 1/2 系统，选取  $\hat{S}_z$  表象，可以立刻得到量子转动操作的一个自身表示

$$\begin{aligned} D[\hat{R}_z(\alpha)] &= \cos \frac{\alpha}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\alpha}{2} = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & \\ & e^{i\alpha/2} \end{pmatrix} \\ D[\hat{R}_y(\beta)] &= \cos \frac{\beta}{2} + i\sigma_y \sin \frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \\ D[\hat{R}_x(\gamma)] &= \cos \frac{\gamma}{2} + i\sigma_x \sin \frac{\gamma}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & -i\sin \frac{\gamma}{2} \\ i\sin \frac{\gamma}{2} & \cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

于是

$$D[\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)] = \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

这一矩阵表示为  $j = 1/2$  量子转动的不可约表示。在直接表示下，我们会给出

$$D[\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)] = D[\hat{R}_n(\theta)] = \cos \theta + i\sigma_n \sin \theta = \begin{pmatrix} \cos x + in_z \sin x & (n_y + in_x) \sin \theta \\ (-n_y + in_x) \sin x & \cos x - i \sin x \end{pmatrix}$$

将其与(4.10)，可以得到欧拉角  $\alpha, \beta, \gamma$  和  $\mathbf{e}_n, \theta$  之间的关系。

下面我们讨论  $SO(3)$  群的生成元。定义反厄米矩阵  $A = \begin{pmatrix} & -1 \\ 1 & \end{pmatrix} = -i\sigma_y$ ，从而有  $A^2 = -I$ ，进而定义三个相关的反厄米矩阵

$$A_x = \begin{pmatrix} 0 & \\ & A \end{pmatrix} = -it_x \quad A_y = \begin{pmatrix} & 1 \\ 0 & \\ -1 & \end{pmatrix} = -it_y \quad A_z = \begin{pmatrix} A & \\ & 0 \end{pmatrix} = -it_z$$

得到

$$t_x = \begin{pmatrix} 0 & \\ & \sigma_y \end{pmatrix} \quad t_y = \begin{pmatrix} & i \\ -i & \end{pmatrix} \quad t_z = \begin{pmatrix} \sigma_y & \\ & 0 \end{pmatrix}$$

于是  $t_{x,y,z}$  是广义周期为 2 的厄米化矩阵

$$t_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & \\ & I \end{pmatrix} \equiv I_x \quad t_y^2 = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \equiv I_y \quad t_z^2 = \begin{pmatrix} I & \\ & 0 \end{pmatrix} \equiv I_z$$

我们将验证：广义平方厄米矩阵  $t$  可以作为  $SO(3)$  的生成元。由于  $t_i$  是周期算子，满足  $t_i^2 = t_i^4 = \dots = I_i, t_i = t_i^3 = t_i^5 = \dots = t_i$ ，从而我们得到

$$\begin{aligned} e^{-it_x\phi} &= I_x \cos \phi - it_x \sin \phi + (I - I_x) = \cos \phi \begin{pmatrix} & \\ 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} - i \sin \phi \begin{pmatrix} & \\ i & \\ & i \end{pmatrix} + E_{11} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & \cos \phi & -\sin \phi \\ & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} = R_x(\phi) \end{aligned}$$

类似地，我们也可以发现

$$\begin{aligned} e^{-it_y\phi} &= I_y \cos \phi - it_y \sin \phi + (I - I_y) = R_y(\phi) \\ e^{-it_z\phi} &= I_z \cos \phi - it_z \sin \phi + (I - I_z) = R_z(\phi) \end{aligned}$$

从而  $t_x, t_y, t_z$  的确是  $SO(3)$  的三个生成元，直接进行矩阵乘法可以验证

$$[t_i, t_j] = i\epsilon_{ijk} t_k$$

和角动量  $\mathbf{l}$  具有相同的对易关系，因此  $SO(3)$  和  $SU(2)$  的局域同构就再次得到了印证。

## 4.4 一般角动量的本征态

前面我们用了相当大的笔墨来给出角动量作为  $SU(2)$  生成元，和量子系统的对称操作之间的关系。从本节开始，我们将着重于角动量作为力学量的性质。具体而言，本节我们将要给出角动量算符的本征系统。

利用角动量的对易关系，立刻可以验证角动量平方算符  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$  和所有分量算符  $\hat{J}_i$  都对易，即

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \quad (4.11)$$

这意味着角动量平方算符  $\hat{J}^2$  将和任意一个分量算符  $\hat{J}_i$  具有共同的本征态，一般的讨论总是选为  $z$  分量。另外，我们定义一个一对非厄米的算符

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (4.12)$$

立刻得到

$$\begin{aligned}\hat{J}_+\hat{J}_- &= (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_y, \hat{J}_x] = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hbar\hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z \\ \hat{J}_-\hat{J}_+ &= (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hbar\hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z\end{aligned}$$

除此以外，还可以得到角动量的平面关系式

$$\{\hat{J}_+, \hat{J}_-\} = 2(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)$$

以及一系列对易关系

$$\begin{aligned}[\hat{J}_z, \hat{J}_+] &= qty[\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = i\hat{J}_y + \hat{J}_x = \hbar\hat{J}_+ \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_z, \hat{J}_x] - i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = i\hat{J}_y - \hat{J}_x = -\hbar\hat{J}_- \\ [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_x + i\hat{J}_y, \hat{J}_x - i\hat{J}_y] = 2\hbar\hat{J}_-\end{aligned}$$

上述角动量的对易关系和  $SU(2)$  对易关系完全等价，称之为  $SU(2)$  代数的同构表达式。

我们记  $\hat{J}_z, \hat{J}^2$  的本征系统为  $\hat{J}_z |j, j_z\rangle = j_z \hbar |j, j_z\rangle, \hat{J}^2 |j, j_z\rangle = j \hbar^2 |j, j_z\rangle$ ，现在我们考察  $\hat{J}_\pm$  作用到  $|j_z\rangle$  上的效果

$$\hat{J}_z(\hat{J}_\pm) |j_z\rangle = (\hbar\hat{J}_+ + \hat{J}_+\hat{J}_z) |j_z\rangle = [(j_z + 1)\hbar]\hat{J}_+ |j_z\rangle$$

这意味着  $\hat{J}_+ |j, j_z\rangle$  给出的量子态会落入  $\hat{J}_z$  本征值为  $(j_z + 1)\hbar$  的本征子空间中，因此  $\hat{J}_\pm$  又被称为**角动量升降算符**。注意到

$$\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+)$$

因此应当有

$$(j - j_z^2)\hbar^2 = \langle j, j_z | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | j, j_z \rangle = \frac{1}{2} \langle j, j_z | \hat{J}_x\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+ | j, j_z \rangle = \frac{1}{2} \left[ |\hat{J}_- |j, j_z\rangle|^2 + |\hat{J}_+ |j, j_z\rangle|^2 \right] \geq 0$$

因此必须角动量和角动量分量对应的本征值  $j, j_z$  必须满足

$$j_z^2 \leq j$$

因此必须存在一个特殊的态  $|j_z^{(\min)}\rangle$  和  $|j_z^{(max)}\rangle$ ，使得

$$\hat{J}_+ |j, j_z^{(max)}\rangle = 0 \quad \hat{J}_- |j, j_z^{(min)}\rangle = 0$$

立刻得到

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ |j, j_z^{(max)}\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z) |j, j_z^{(max)}\rangle \stackrel{!}{=} 0$$

于是得到

$$j = j_z^{(max)}(j_z^{(max)} + 1)$$

类似地，我们也得到

$$j = j_z^{(min)}(j_z^{(min)} - 1)$$

于是得到

$$j_z^{(max)} = -j_z^{(min)}$$

升降算符必须要经过这两个特殊态，并且每次本征值变化步长为 1，因此我们要求两个特殊本征值必须相差整数，因此  $j_z^{(max)}, j_z^{(min)}$  必须至少是半整数  $\mathbb{Z}/2$ 。最后我们更改作为本征值的记号  $j \rightarrow j(j+1), j_z \rightarrow m$  以及标记量子数的记号  $j_z \rightarrow m$ ，得到

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= m\hbar |j, m\rangle\end{aligned}$$

并且  $j = m_{max}, -j = m_{min}$ ，当给定  $j$  时， $m$  的取值为  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ 。可以看出， $\hat{J}_z$  的量子数要么全为整数，要么全为半整数。另外，这里的推导仅仅用到了  $SU(2)$  代数，而不依赖于角动量的具体形式。

现在，从  $|j, m\rangle$  表象中我们可以给出升降算符、平方算符和各种分量算符在这组表象下的矩阵表示。设  $\hat{J}_+ |j, m\rangle = C_+(j, m)\hbar |j, m+1\rangle$ ，于是

$$|C_+(j, m)\hbar|^2 = \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2$$

选取正规范，就可以得到

$$C_+(j, m) = \sqrt{(j+1+m)(j-m)}$$

类似地可以得到

$$C_-(j, m) = \sqrt{(j+1-m)(j+m)}$$

于是我们可以得到，在角量子数  $j$  子空间内

$$D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_\pm) = \langle j, n | \hat{J}_\pm | j, m \rangle = C_\pm(j, m)\hbar\delta_{n, m\pm 1}$$

利用升降算符和角动量分量算符的关系(4.12)，就可以得到

$$\begin{aligned}D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_x) &= \frac{1}{2} [D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_+) + D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_-)] = \frac{\hbar}{2} [C_+(j, m)\delta_{n, m+1} + C_-(j, m)\delta_{n, m-1}] \\ D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_y) &= \frac{1}{2i} [D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_+) - D_{nm}^{(j)}(\hat{J}_-)] = \frac{\hbar}{2i} [C_+(j, m)\delta_{n, m+1} - C_-(j, m)\delta_{n, m-1}]\end{aligned}\quad (4.13)$$

可以看出  $\hat{J}_x, \hat{J}_z$  都是纯实的，而  $\hat{J}_y$  是纯虚的。例如对于自旋 1/2，可以立刻得到  $\hat{S}_z$  表象下的 Pauli 矩阵形式。

在  $|j, m\rangle$  表象下，量子转动  $\hat{R}_n(\omega) = e^{-i\hat{L}_n\omega}$  不改变  $j$  量子数，因此每一个量子数  $j$  给出的子空间成为  $SU(2)$  的不可约子空间，量子转动相当于在  $(j)$  子空间内部做一个转动，即

$$\hat{R} |j, m\rangle = \sum_n D_{nm}^{(j)}(\hat{R}) |j, n\rangle$$

量子转动  $\hat{R}_n(\omega)$  在这一空间的  $|j, m\rangle$  表象的表示矩阵按照量子数  $j$  构成分块对角矩阵。每一个对角块中矩阵元的表达式  $D_{nm}^{(j)}(\hat{R}_n(\omega)) = \langle j, n | \hat{R}_n(\omega) | j, m \rangle$  被称为 Wigner 函数。利用量子转动的欧拉表示，可以将 Wigner 函数展开为

$$D_{nm}^{(j)}(\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)) = \langle j, n | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | j, m \rangle = \langle j, n | e^{-i\hat{l}_z\alpha} e^{-i\hat{l}_y\beta} e^{-i\hat{l}_z\gamma} | j, m \rangle = e^{-i(n\alpha+m\gamma)} d_{nm}^{(j)}(\beta)$$

这里

$$d_{nm}^{(j)}(\beta) = \langle j, n | e^{-i\hat{l}_y\beta} | j, m \rangle = D_{nm}^{(j)}[\hat{R}_n(\omega)]$$

因此在不可约表示空间  $(j)$  中的转动变换将由绕  $y$  轴转动的欧拉角所决定，另外两步绕  $z$  轴的转动提供一个相位因子。例如对于自旋  $1/2$ ，它的  $S_z$  表象即为  $|j, m\rangle$  表象，因此

$$d(\beta) = e^{-i\sigma_y\beta} = \cos \frac{\beta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}$$

即绕  $y$  轴的量子转动，对应于  $SU(2)$  的基本转动。而对于自旋  $1$ ，利用(4.13)，我们有

$$D_{nm}^{(1)}(\hat{S}_x) = \frac{1}{2}[C_+(1, m)\delta_{n, m+1} - C_-(1, m)\delta_{n, m-1}] \quad D_{nm}^{(1)}(\hat{S}_y) = \frac{1}{2i}[C_+(1, m)\delta_{n, m+1} - C_-(1, m)\delta_{n, m-1}]$$

从而得到

$$D^{(1)}(\hat{S}_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad D^{(1)}(\hat{S}_y) = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & -1 & \\ 1 & & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

可以验证的是  $\hat{l}_y^3 = \hat{I}$ ，因此它成为周期算符，故

$$d(\beta) = D(\hat{l}_y^2) \cos \beta + iD(\hat{l}_y) \sin \beta + (I - D(\hat{l}_y^2))$$

## 4.5 角动量耦合的形式理论

### 4.5.1 CG 系数与角动量的直和分解

考虑作用在不同的子空间的角动量算符  $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2$ ，于是它们都有各自的角动量代数。于是这两个角动量算符的加法应当被定义为

$$\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{\mathbf{J}}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{\mathbf{J}}_2$$

我们现在需要说明这个新的算符  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$  仍然是角动量算符，我们考察和算符的对易关系，注意到

$$\begin{aligned} \hat{J}_i \hat{J}_j &= (\hat{J}_1^i \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^i) (\hat{J}_1^j \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^j) \\ &= (\hat{J}_1^i \otimes \hat{I}_2) (\hat{J}_1^j \otimes \hat{I}_2) + (\hat{J}_1^i \otimes \hat{I}_2) (\hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^j) + (\hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^i) (\hat{J}_1^j \otimes \hat{I}_2) + (\hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^i) (\hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^j) \\ &= \hat{J}_1^i \hat{J}_1^j \otimes \hat{I}_2 + \hat{J}_1^i \otimes \hat{J}_2^j + \hat{J}_1^j \otimes \hat{J}_2^i + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^i \hat{J}_2^j \end{aligned}$$

因此我们得到

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = [\hat{J}_1^i, \hat{J}_1^j] \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes [\hat{J}_2^i, \hat{J}_2^j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} (\hat{J}_1^k \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_2^k) = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$$

因此两个角动量的和算符是定义在两个子空间的直积空间，它仍然是角动量算符，因此仍然具有角动量的一切性质。以后的运算中，当涉及到具有不同数字下角标的算符乘法时，我们默认两个算符的乘法是直积，有的时候我们会省略直积记号，而相同数字下角标则为正常的算符乘法。

由于两个角动量的和算符仍然是角动量，因此它也应当是某种量子转动的生成元。我们考虑无穷小量子转动算符，就有

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}^{(1 \times 2)}(\varepsilon) = \hat{I} - i\mathbf{l}_{\mathbf{n}}\varepsilon = (\hat{I}_1 - i\mathbf{l}_1^n \cdot \varepsilon) \otimes (\hat{I}_2 - i\mathbf{l}_2^n \cdot \varepsilon) = \hat{I}_1 \otimes \hat{I}_2 - i(\hat{I}_1 \otimes \mathbf{l}_1^n + \mathbf{l}_1^n \otimes \hat{I}_2) = \hat{R}_{\mathbf{n}}^{(1)}(\varepsilon) \otimes \hat{R}_{\mathbf{n}}^{(2)}(\varepsilon)$$

从而

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \varepsilon) = \hat{R}_1(\mathbf{n}, \varepsilon) \otimes \hat{R}_2(\mathbf{n}, \varepsilon)$$

另外，和算符的平方算子就有

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$$

这里  $\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{J}_1^x \otimes \hat{J}_2^x + \hat{J}_1^y \otimes \hat{J}_2^y + \hat{J}_1^z \otimes \hat{J}_2^z$ ，我们有

$$\hat{J}_1 \hat{J}_2 = \frac{1}{2} (\hat{J}_1^+ \hat{J}_2^- + \hat{J}_1^- \hat{J}_2^+) + \hat{J}_1^z \hat{J}_2^z$$

可以验证，和算符  $\hat{\mathbf{J}}$  的如下五个算符形式两两对易

$$(\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 \quad \hat{J}_1^2 \quad \hat{J}_2^2 \quad \hat{J}_1 \hat{J}_2 \quad \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

但是独立的两个  $\hat{J}_1, \hat{J}_2$  并不满足和四个二次型的对易关系。

角动量和算符来自于两个作用于不同表示空间  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  的角动量，因此总角动量  $\hat{\mathbf{L}}$  应当作用于这两个空间的直积空间，从两个直积子空间的基矢量  $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle$  可以自然组合出直积表象的基底  $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ 。但我们已经证明总角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  也是角动量算符，因此在它的作用空间中，也存在自己作为角动量的一组本征基底  $|j, m\rangle$ 。于是，对于  $\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2$ ，我们就有两组描述的基底。第一种是  $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ ，它是算符  $\hat{J}_1^2, \hat{J}_1^z, \hat{J}_2^2, \hat{J}_2^z$  的共同本征态，我们称之为**独立表象**。另外一种  $|j, m, j_1, j_2\rangle$ ，它是  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  的共同本征态（进而也是  $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$  的本征态），我们称之为**耦合表象**。两种表象之间的么正变换矩阵元被称之为 CG 系数，记为

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} = \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle$$

一般而言，量子系统的  $j_1, j_2$  量子数总是预先给定，因此我们有时也会忽略  $j_1, j_2$  指标，而直接将 CG 系数记为

$$C_{m_1, m_2}^{j, m} = \langle m_1, m_2 | j, m \rangle$$

有时为了强调上指标为列指标，下指标为行指标，在有些文献可能记为  $C_{m_1, m_2; j, m}$ 。作为一个么正矩阵，它也应当由行列的正交归一性，被描述为

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} (C_{m_1, m_2}^{j, m})^* C_{m_1, m_2}^{k, n} &= \delta_{jk} \delta_{mn} \\ \sum_{j, m} (C_{m_1, m_2}^{j, m})^* C_{n_1, n_2}^{j, m} &= \delta_{m_1 n_1} \delta_{m_2 n_2} \end{aligned}$$

下面我们来考察  $j, m$  两个量子数的取值限制。注意到，分量量子数之间满足代数加法，即必须有  $m = m_1 + m_2$ ，这是因为

$$0 = \langle m_1, m_2 | \hat{J}_z - \hat{J}_1^z - \hat{J}_2^z | j, m \rangle = (m - m_1 - m_2) \langle m_1, m_2 | j, m \rangle$$

因此一旦  $m \neq m_1 + m_2$ ，就一定有  $C_{m_1 m_2}^{j m} = 0$ 。另外，作为  $\hat{\mathbf{J}}$  的本征态，量子数  $j$  仍然应当作为  $m = m_1 + m_2$  的取值上限。由于  $m_1, m_2$  的取值上限分别为  $j_1, j_2$ ，因此  $j$  的取值上限为  $j_1 + j_2$ 。

接下来来考察其他可能的  $j$  取值，核心原理是：两种表象下具有相同  $m = m_1 + m_2$  量子数的基矢个数应当相同。以下推演我们不妨假设  $j_1 \leq j_2$

- 首先，在耦合表象下量子数可以取为  $j = j_1 + j_2$ 。
- 考察  $m = m_1 + m_2 - 1$ ，此时在独立表象下，我们有两个基矢  $|m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle, |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle$ ，但是在耦合表象下， $j = j_1 + j_2$  子空间只能提供一个量子数为  $m = j_1 + j_2 - 1$  的基矢  $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle$ ，因此我们还需要  $j = j_1 + j_2 - 1$  子空间，来提供另外一个基矢  $|j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle$ ，从而达成

$$\text{Span} \begin{pmatrix} |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle \\ |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle \end{pmatrix} = \text{Span} \begin{pmatrix} |j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ |j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle \end{pmatrix}$$

- 考察  $m = m_1 + m_2 - 2$ 。此时在独立表象下，我们三个基矢  $|j_1 - i, j_2 - 2 + i\rangle (i = 0, 1, 2)$ 。但如果  $j$  只有  $j_1 + j_2$  和  $j_1 + j_2 - 1$  两种选择，只能提供两个基矢  $|j = j_1 + j_2\rangle, |j = j_1 + j_2 - 1\rangle$ 。因此，在耦合表象中还会存在  $j = j_1 + j_2 - 2$  子空间，使得

$$\text{Span} \begin{pmatrix} |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 2\rangle \\ |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2 - 1\rangle \\ |m_1 = j_1 - 2, m_2 = j_2\rangle \end{pmatrix} = \text{Span} \begin{pmatrix} |j = j_1 + j_2\rangle \\ |j = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ |j = j_1 + j_2 - 2\rangle \end{pmatrix}$$

- 重复上述对  $m = j_1 + j_2 - n$  的考察，始终有  $j = j_1 + j_2, \dots, j_1 + j_2 - (n - 1)$  能够提供相同量子数  $m$  的基矢缺少了一个，因此需要引入  $j = j_1 + j_2 - n$  子空间才能补充耦合表象中基矢的空位，即

$$\text{Span} \begin{pmatrix} |m_1 = j_1, m_2 = j_2 - n\rangle \\ |m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2 - (n - 1)\rangle \\ \vdots \\ |m_1 = j_1 - n, m_2 = j_2\rangle \end{pmatrix} = \text{Span} \begin{pmatrix} |j = j_1 + j_2\rangle \\ |j = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ \vdots \\ |j = j_1 + j_2 - n\rangle \end{pmatrix}$$

- 直到：当  $n = 2j_1 + 1$  时，即考察  $m = j_2 - j_1 - 1$  时，独立表象的基矢选取为  $|j_1, j_2 - (2j_1 - 1)\rangle, \dots, |-j_1, j_2 - 1\rangle$ ，但没有  $|-j_1 - 1, j_2\rangle$ 。因此此时， $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_2 - j_1$  已经提供了足够的基矢，更低的量子数  $j$  子空间不再出现。

由此我们得到：由  $(j_1)$  和  $(j_2)$  直积子空间耦合出的总角动量，其角量子数的取值范围为  $j = j_1 + j_2, \dots, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2|$ 。这意味着

$$(j_1) \otimes (j_2) = \bigoplus_{\nu=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (\nu)$$



这相当于我们实现了对两个不可约子空间  $(j_1), (j_2)$  的直积空间完成了直和分解。例如最常见的两个自旋  $1/2$  的角动量耦合，会给出总自旋为  $0, 1$  的三种角量子数，文献中经常记为

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 0 \oplus 1$$

分别对应于自旋单态和自旋三态。

#### 4.5.2 CG 系数的递推关系

注意到

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2 | \hat{J}_+ | j, m \rangle &= C_+(j, m) C_{m_1, m_2}^{j, m+1} \stackrel{!}{=} \sum_{n_1, n_2} \left[ \langle m_1, m_2 | \hat{J}_1^+ | n_1, n_2 \rangle + \langle m_1, m_2 | \hat{J}_2^+ | n_1, n_2 \rangle \right] \langle n_1, n_2 | j, m \rangle \\ &= \sum_{n_1, n_2} \left[ \langle m_1, m_2 | \hat{J}_1^+ | n_1, n_2 \rangle + \langle m_1, m_2 | \hat{J}_2^+ | n_1, n_2 \rangle \right] C_{n_1, n_2}^{j, m} \\ &= \sum_{n_1, n_2} [C_+(j_1, n_1) \langle m_1, m_2 | n_1 + 1, n_2 \rangle + C_+(j_2, n_2) \langle m_1, m_2 | n_1, n_2 + 1 \rangle] C_{n_1, n_2}^{j, m} \\ &= [C_+(j_1, m_1 - 1) C_{m_1 - 1, m_2}^{j, m} + C_+(j_2, m_2 - 1) C_{m_1, m_2 - 1}^{j, m}] \end{aligned}$$

因此我们得到

$$C_{m_1, m_2}^{j, m} = \frac{1}{C_+(j, m - 1)} [C_+(j_1, m_1 - 1) C_{m_1 - 1, m_2}^{j, m - 1} + C_+(j_2, m_2 - 1) C_{m_1, m_2 - 1}^{j, m - 1}] \quad (4.14)$$

类似地，我们有

$$C_{m_1, m_2}^{j, m} = \frac{1}{C_-(j, m + 1)} [C_-(j_1, m_1 + 1) C_{m_1 + 1, m_2}^{j, m + 1} + C_-(j_2, m_2 + 1) C_{m_1, m_2 + 1}^{j, m + 1}] \quad (4.15)$$

值得注意的是，这一迭代关系不涉及到  $j$  的改变，即迭代是在某一个直和子空间  $(j)$  中进行的，从而如果想要通过某一流程给出所有的 CG 系数，只需要各个直和子空间中分别给出 CG 系数即可。

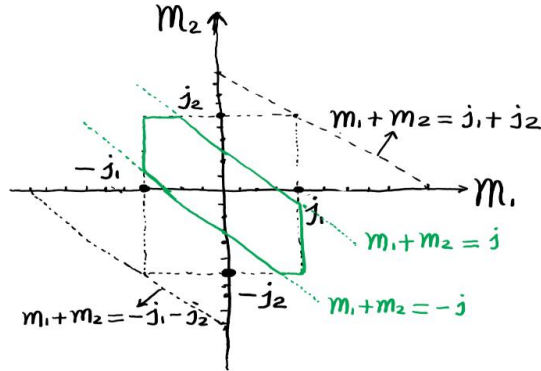


图 4.3: 描述耦合角动量本征空间  $(j_1) \otimes (j_2)$  的一种图像。图中每个格点代表一个独立表象基矢  $|m_1, m_2\rangle$ ，图中实斜线给出了本图所描述的直和子空间  $(j)$ ，每一条实斜线内部的斜线对应该子空间  $(j)$  内的一个基矢  $|j, m\rangle$ 。从图中虚斜线可以看出，实斜线边界最大可以取到  $j = j_1 + j_2$ 。

在给定的  $j_1, j_2$  下，如图 4.3 所示，所有可能的角动量直积态都可以用  $m_1, m_2$  平面上的格点来确定，每一个离散的点对应一个特定的直积态。由于  $-j_1 \leq m_1 \leq j_1, -j_2 \leq m_2 \leq j_2$ ，因此我

们考察的子空间  $(\nu_1) \otimes (\nu_2)$  中所有可能的角动量直积态处在一个四边形中。对于给定的一个总角动量  $j$ ，穿过格点的斜率为  $-1$  的若干直线对应着在  $(j)$  直和子空间的某一个本征态  $|j, m\rangle$ ，其中  $m = m_1 + m_2$ ，而  $m_1 + m_2 = j$  和  $m_1 + m_2 = -j$  两条直线给出了这一直和子空间的边界。这两条斜向边界线和  $m_1, m_2$  允许取值画出的四边形确定了所有量子态可能存在的区域。其中的每一条斜线都决定了一个总角动量分量量子数  $m = m_1 + m_2$ 。在允许区域内，任何一个格点都有对应的坐标参量  $m_1, m_2$  以及图区域参量  $j, m$ ，因此也同时对应一个 CG 系数。根据(4.14)(4.15)，要得到子空间  $(j)$  区域内某一点所对应的 CG 系数  $C_{m_1, m_2}^{j, m}$ ，只需要先知道和它相邻的右边与上边两点的 CG 系数  $C_{m_1, m_2+1}^{j, m+1}, C_{m_1+1, m_2}^{j, m+1}$  然后通过(4.15)得到，或者通过  $C_{m_1, m_2-1}^{j, m-1}, C_{m_1-1, m_2}^{j, m-1}$  通过(4.14)得到。

现在我们介绍 CG 系数的计算流程。首先我们指出可以验证的结论

$$\begin{aligned} C_+(j, j) &= C_-(j, -j) = 0 \\ C_+(j, -j) &= C_+(j, j-1) = C_-(j, j) = C_-(j, -j+1) = \sqrt{2j} \end{aligned}$$

直接代入  $C_{\pm}(j, m)$  的定义即可验证。接下来，考察两个自旋为 1 的角动量耦合  $1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$ 。

- 首先考虑直和子空间  $(j=0)$  的情形，如图 4.4-(a) 所示， $X = C_{0,1}^{0,1} \stackrel{!}{=} 0$ ，利用(4.14)，我们有

$$X = \frac{1}{C_+(0,0)}[C_+(1,-1)D + C_+(1,0)O] = \frac{1}{C_+(0,0)}[\sqrt{2}C_{1,-1}^{0,0} + \sqrt{2}C_{0,0}^{0,0}] \stackrel{!}{=} 0$$

对于  $Y = C_{1,0}^{0,1} \stackrel{!}{=} 0$ ，同样可以利用(4.14)，得到

$$Y = \frac{1}{C_+(0,0)}[C_+(1,0)O + C_+(1,-1)E] = \frac{1}{C_+(0,0)}[\sqrt{2}C_{0,0}^{0,0} + \sqrt{2}C_{1,-1}^{0,0}] \stackrel{!}{=} 0$$

而再根据 CG 系数的按列归一条件

$$D^2 + O^2 + E^2 = (C_{-1,1}^{0,0})^2 + (C_{0,0}^{0,0})^2 + (C_{1,-1}^{0,0})^2 \stackrel{!}{=} 1$$

于是得到三个未知 CG 的方程组

$$\begin{cases} C_{1,-1}^{0,0} + C_{0,0}^{0,0} = 0 \\ C_{0,0}^{0,0} + C_{1,-1}^{0,0} = 0 \\ (C_{-1,1}^{0,0})^2 + (C_{0,0}^{0,0})^2 + (C_{1,-1}^{0,0})^2 = 1 \end{cases}$$

从而可以得到  $(j=0)$  子空间内三个 CG 系数  $C_{-1,1}^{0,0}, C_{0,0}^{0,0}, C_{1,-1}^{0,0}$  的值。

- 接下来我们考虑  $(j=1)$  子空间。如图 4.4-(b) 所示，首先可以得到  $B = C_{0,1}^{1,1}, C = C_{1,0}^{1,1}$  点满足如下约束方程

$$\begin{aligned} C_+(1,0)C_{1,1}^{1,2} &= C_+(1,0)C_{1,0}^{1,1} + C_+(1,0)C_{0,1}^{1,1} = \sqrt{2}(C_{1,0}^{1,1} + C_{0,1}^{1,1}) \stackrel{!}{=} 0 \\ (C_{1,0}^{1,1})^2 + (C_{0,1}^{1,1})^2 &= 1 \end{aligned}$$

从而可以解出  $B = C_{1,0}^{1,1}$  和  $C = C_{0,1}^{1,1}$ 。类似地，对于  $F, G$  两点，可以通过  $C_{-1,-1}^{1,-2}$  来得到

$$\begin{aligned} C_-(1,-1)C_{-1,-1}^{1,-2} &= C_-(1,0)C_{0,-1}^{1,-1} + C_-(1,0)C_{-1,0}^{1,-1} = \sqrt{2}(C_{0,-1}^{1,-1} + C_{-1,0}^{1,-1}) \stackrel{!}{=} 0 \\ (C_{-1,0}^{1,-1})^2 + (C_{0,-1}^{1,-1})^2 &\stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

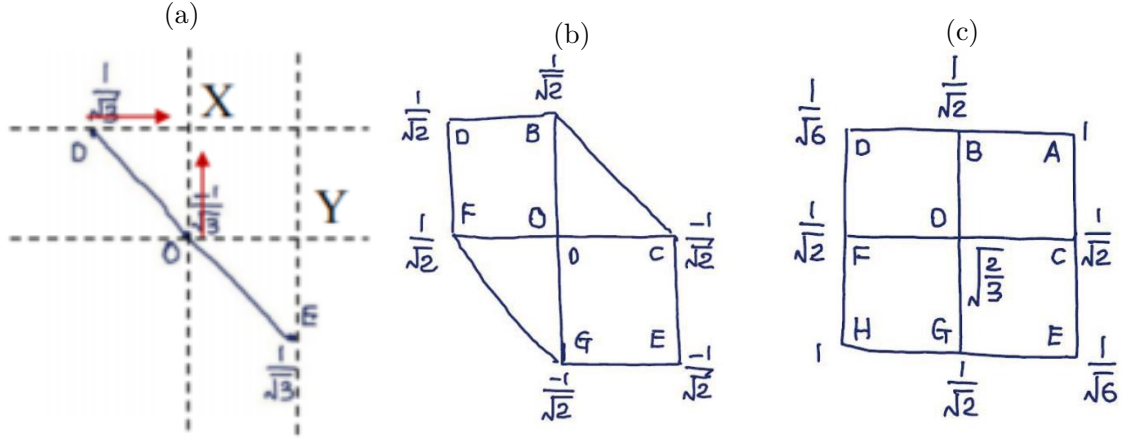


图 4.4: (a)(b)(c) 分别对应  $(j=0)$ ,  $(j=1)$ ,  $(j=2)$  直和子空间的 CG 系数, 以及一些在推导时用到的标记

从而可以解出  $F = C_{-1,0}^{-1,-1}$ ,  $G = C_{0,-1}^{-1,-1}$ 。最后, 通过  $B$  可以给出一个  $D, O$  的约束, 通过  $C$  可以给出一个  $O, E$  的约束, 从而

$$\begin{aligned} C_+(1,0)C_{0,1}^{1,1} &= C_+(1,-1)C_{-1,1}^{1,0} + C_+(1,0)C_{0,0}^{1,0} \\ C_+(1,0)C_{1,0}^{1,1} &= C_+(1,0)C_{0,0}^{1,0} + C_+(1,-1)C_{1,-1}^{1,0} \\ (C_{-1,1}^{1,0})^2 + (C_{0,0}^{1,0})^2 + (C_{1,-1}^{1,0})^2 &= 1 \end{aligned}$$

由此我们可以得到最后三个非零的 CG 系数。

- $(j=2)$  的子空间推导我们略去, 读者可以自行给出求解程序。显然我们可以先求出  $A, H$ , 再利用迭代关系给出  $B, C$  和  $G, F$ , 最后利用迭代关系给出  $O, D, E$ 。

从求解过程可以看出, 对于某一特定直和子空间  $(j)$  的 CG 系数, 我们总是可以从  $m = \pm j$ , 利用迭代关系递推求解  $m = j-1, j-2$  以及  $m = -j+1, -j+2$ , 直到  $m = 0$ 。在每一层  $m$  的求解中, 我们主要用到  $C_{m_1, m_2}^{j, m}$  与周围四个点  $C_{m_1+1, m_2}^{j, m+1}$ ,  $C_{m_1, m_2+1}^{j, m+1}$ ,  $C_{m_1-1, m_2}^{j, m-1}$ ,  $C_{m_1, m_2-1}^{j, m-1}$  的约束以及每一条确定的  $m$  斜线上的 CG 系数归一的约束。

实际上, CG 系数具有很高的对称性。如果我们定义  $\lambda = (-1)^{|j_1+j_2-j|}$ , 那么我们就有

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle = \lambda \langle j_2, m_2; j_1, m_1 | j, m \rangle = \lambda \langle j_1, -m_1; j_2, -m_2 | j, m \rangle$$

第一个等号代表了 CG 系数在  $m_1, m_2$  平面上关于  $m_1 = m_2$  的  $\lambda$ -镜面对称性, 而第二个等号显示了 CG 系数关于原点的  $\lambda$ -反演对称。因此利用这一对称性, 原则上可以将每一个  $j_1, j_2, j$  的 CG 系数矩阵的计算区域缩小四分之一, 只需要计算由  $m_1 = \pm m_2$  划分出区域中的一个即可。例如我们注意到  $C_{0,0}^{0,0} = 0$ , 这是因为

$$C_{0,0}^{1,0} = \langle m_1 = 0, m_2 = 0 | j = 1, m = 0 \rangle = (-1)^{|1+1-1|} \langle m_1 = 0, m_2 = 0 | j = 1, m = 0 \rangle = -C_{0,0}^{1,0}$$

### 4.5.3 两种表象下的量子转动

我们已经完成了两个耦合角动量作用空间的直积形式的直和分解, 这相当于实现了对  $SU(2)$  某个直积表示空间的约化, 因此原则上任意一个  $SU(2)$  量子转动在这一空间中的表示, 也都可以

改造为直和分解的形式。

具体而言，我们考虑两个量子转动的联合操作  $\hat{R} = \hat{R}_1 \hat{R}_2$ ，于是它们在直积基底下的表示矩阵为

$$\begin{aligned} D_{n_1, n_2; m_1, m_2}^{(j_1 \times j_2)}(\hat{R}) &= \langle n_1 n_2 | \hat{R}^{(j_1 \times j_2)} | m_1 m_2 \rangle = \langle n_1 n_2 | \hat{R}_1 \hat{R}_2 | m_1 m_2 \rangle = \langle n_1 | \hat{R}_1 | m_1 \rangle \langle n_2 | \hat{R}_2 | m_2 \rangle \\ &= D_{n_1 m_1}^{(j_1)}(\hat{R}_1) D_{n_2 m_2}^{(j_2)}(\hat{R}_2) \end{aligned}$$

此即为两个转动在各自表示空间的表示矩阵的直积，紧凑形式即为

$$D^{(j_1 \times j_2)}(\hat{R}) = D^{(j_1)}(\hat{R}_1) \otimes D^{(j_2)}(\hat{R}_2)$$

利用 CG 系数，我们将这一组矩阵表示转换到耦合表象，

$$\begin{aligned} D_{n_1 m_1}^{(j_1)}(\hat{R}_1) D_{n_2 m_2}^{(j_2)}(\hat{R}_2) &= \langle n_1 n_2 | \hat{R} | m_1 m_2 \rangle = \sum_{j, k=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{n=-j}^j \sum_{m=-k}^k \langle n_1 n_2 | kn \rangle \langle kn | \hat{R} | jm \rangle \langle jm | m_1 m_2 \rangle \\ &= \sum_{j, k=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{n=-j}^j \sum_{m=-k}^k C_{n_1, n_2}^{k, n} D_{kn; jm}^{(j_1 \times j_2)} \delta_{kj} (C_{m_1, m_2}^{j, m})^* \\ &= \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{n, m=-j}^j C_{n_1, n_2}^{j, n} D_{nm}^{(j)} (C_{m_1, m_2}^{j, m})^* \end{aligned}$$

注意这里  $\hat{R}$  不会超出每一个直和子空间，这是因子  $\delta_{kj}$  的由来。另外，也可以得到

$$\begin{aligned} (C_{n_1, n_2}^{k, n})^* D_{n_1, n_2}^{(j_1)}(\hat{R}_1) D_{m_1, m_2}^{(j_2)}(\hat{R}_2) C_{m_1, m_2}^{j, m} &= \sum_{n_1, n_2, m_1, m_2} \langle k, n | n_1, n_2 \rangle \langle n_1, n_2 | \hat{R} | m_1, m_2 \rangle \langle m_1, m_2 | j, m \rangle \\ &= \langle k, n | \hat{R} | j, m \rangle = D_{kn; jm}^{(j_1 \times j_2)}(\hat{R}) \delta_{kj} = D_{nm}^{(j)}(\hat{R}) \delta_{kj} \end{aligned}$$

可以得知经过 CG 系数的变换，在耦合表象下量子转动  $\hat{R}$  按照各个总角量子数  $j$  分成了分块对角矩阵的形式。用紧凑形式书写即有

$$C^\dagger D^{(j_1 \times j_2)}(\hat{R}) C = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} D^{(j)}(\hat{R}) = \begin{pmatrix} D^{(|j_1-j_2|)}(\hat{R}) & & \\ & \ddots & \\ & & D^{(j_1+j_2)}(\hat{R}) \end{pmatrix}$$

#### 4.5.4 角动量的 Schwinger Boson 表示

前面已经证明，任意表象的场算符给出的如下算符满足  $SU(2)$  代数，从而构成角动量

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta + \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha) \quad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{2i} (\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta - \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha) \quad \hat{J}_z = \frac{\hbar}{2} (\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta)$$

或者等价地，先给出角动量升降算符

$$\hat{J}_+ = \hbar \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta \quad \hat{J}_- = \hbar \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha \quad \hat{J}_z = \frac{\hbar}{2} (\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta)$$

这里，场算符既可以是玻色子的描述，也可以是费米子的描述。我们可以构造角动量的平方算符。注意到

$$\begin{aligned}\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) = \frac{\hbar^2}{2}(\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha + \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta) = \frac{\hbar^2}{2}[\hat{a}_\alpha^\dagger(\varepsilon \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\beta + 1)\hat{a}_\alpha + \hat{a}_\beta^\dagger(\varepsilon \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha + 1)\hat{a}_\beta] \\ &= \frac{\hbar^2}{2}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta + 2\varepsilon \hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta)\end{aligned}$$

从而得到

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \frac{\hbar^2}{2}[\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta + 2\varepsilon \hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta] + \frac{\hbar^2}{4}(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta)^2$$

事实上也可以验证

$$\hat{J}_x^2 = \frac{\hbar^2}{2}(\hat{N}_\alpha + \varepsilon \hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta) \quad \hat{J}_y^2 = \frac{\hbar^2}{2}(\hat{N}_\beta + \varepsilon \hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta)$$

如果我们希望用一个假想的 Fock 态来描述  $|jm\rangle$  表象，就要求  $\hat{J}^2 = j(j+1)\hbar^2$ ，这意味着

$$\frac{1}{2}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta) + \frac{1}{4}(\hat{N}_\alpha^2 + \hat{N}_\beta^2) + \left(\varepsilon - \frac{1}{2}\right)\hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta = j(j+1)$$

对于玻色子就需要

$$\frac{1}{2}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta) + \frac{1}{4}(\hat{N}_\alpha^2 + \hat{N}_\beta^2) + \frac{1}{2}\hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta = \frac{1}{2}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta)\left(\frac{\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta}{2} + 1\right) = j(j+1)$$

从而我们得到关于角动量玻色子表示的一个约束条件

$$\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta = 2j$$

这意味着在两个假想单体态  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  上的平均粒子数应当等于此时的角量子数  $l$ ，此时这一种描述角动量的玻色子被称之为 Schwinger 玻色子。如果采用费米子表示，考虑到 Pauli 不相容原理，一定有  $N_\alpha = 0, 1$ ，从而  $\hat{N}_\alpha^2 = \hat{N}_\alpha$ ，因此我们有约束

$$\frac{1}{2}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta) + \frac{1}{4}(\hat{N}_\alpha + \hat{N}_\beta) - \frac{3}{2}\hat{N}_\alpha \hat{N}_\beta = \frac{3}{4}(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta)^2 = j(j+1)$$

我们注意到此时等式左侧只能等于 0 或  $\frac{1}{2}$ ，从而费米子表示只能用于描述  $j = 0, j = \frac{1}{2}$  的角动量，此时这种描述角动量的费米子被称为 Abrikov 费米子。

在玻色子诠释下，我们可以认为  $\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta$  为两个独立的玻色型谐振子场算符，对应的激发态为

$$|n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{(\hat{a}_\alpha^\dagger)^{n_\alpha} (\hat{a}_\beta^\dagger)^{n_\beta}}{\sqrt{n_\alpha! n_\beta!}} |0\rangle$$

从而用角动量的 Boson 表示作用，可以得到

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ |n_\alpha, n_\beta\rangle &= \hbar \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta \sqrt{n_\alpha, n_\beta} = \hbar \sqrt{(n_\alpha + 1)n_\beta} |n_\alpha + 1, n_{\beta-1}\rangle \\ \hat{J}_- |n_\alpha, n_\beta\rangle &= \hbar \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha \sqrt{n_\alpha, n_\beta} = \hbar \sqrt{(n_\beta + 1)n_\alpha} |n_\alpha + 1, n_{\beta-1}\rangle \\ \hat{J}_z |n_\alpha, n_\beta\rangle &= \hbar (\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta) |n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{\hbar}{2}(n_\alpha - n_\beta) |n_\alpha, n_\beta\rangle\end{aligned}$$

注意到, 如果我们记  $j = \frac{n_\alpha + n_\beta}{2}, m = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$ , 并改记  $|n_\alpha, n_\beta\rangle = \left| \frac{n_\alpha + n_\beta}{2}, \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \right\rangle = |j, m\rangle$ , 就有

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ |j, m\rangle &= \hbar \sqrt{(j+m+1)(j-m)} \left| \frac{n_\alpha + n_\beta}{2}, \frac{n_\alpha - n_\beta + 2}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \sqrt{(j+m+1)(j-m)} |j, m+1\rangle \\ \hat{J}_- |j, m\rangle &= \hbar \sqrt{(j-m+1)(j+m)} \left| \frac{n_\alpha + n_\beta}{2}, \frac{n_\alpha - n_\beta - 2}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \sqrt{(j+m+1)(j-m)} |j, m-1\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= \frac{\hbar}{2} (j+m-j+m) |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle\end{aligned}$$

我们就很自然地得到了角动量算符在  $|j, m\rangle$  表象中的表示。

这两个假想的量子态  $\alpha, \beta$  是任意的, 因此我们可以假想其为自旋 1/2 的  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  态。组成角动量的 Schwinger 玻色子中有一些处于  $|\uparrow\rangle$ , 有一些处于  $|\downarrow\rangle$ , 而两态占据数的平均给出系统的量子数  $j$ 。而  $\hat{J}_+$  的作用是将一个占据  $|\downarrow\rangle$  的粒子激发到  $|\uparrow\rangle$  上, 这一过程保持粒子数守恒, 因此不改变系统的角量子数  $j$ , 但会使得系统的角动量分量  $m$  改变一个  $\hbar$ 。在这一图像下, 更大的角动量也总是由一系列自旋 1/2 的粒子 (Fock 态) 叠加而成, 我们有

$$|j, m\rangle = \frac{(\hat{a}_\alpha)^{j+m} (\hat{a}_\beta)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)! (j-m)!}} |VAC\rangle$$

利用角动量的 Schwinger 表示, 我们可以得到纯量子转动的 Wigner 公式

$$d_{nm}^{(j)}(\omega) = \langle j, n | e^{-i\hat{l}_y \omega} | j, m \rangle = \sum_{k=\max\{0, \sigma\}}^{\min\{j+m, j-n\}} f(j, n, m; k) \left( \sin \frac{\omega}{2} \right)^{2k-\sigma} \left( \cos \frac{\omega}{2} \right)^{2j-(2k-\sigma)}$$

这里  $\sigma = m - n$ , 叠加系数为

$$f(j, n, m; k) = \frac{(-1)^{k-\sigma} \sqrt{(j+n)! (j-n)! (j+m)! (j-m)!}}{k! (k-\sigma)! [(j+m)-k]! [(j-m)-k]!}$$

**证明.** 这里由于只考虑  $(j)$  子空间, 因此以后省略  $j$  标记, 从而

$$\sum_n d_{nm}^{(j)}(\omega) |n\rangle = \sum_n d_{nm}^{(j)} \frac{(\hat{a}_\alpha)^{j+n} (\hat{a}_\beta)^{j-n}}{\sqrt{(j+n)! (j-n)!}} |VAC\rangle \quad (4.16)$$

另一方面, 我们有

$$e^{-i\hat{l}_y \omega} |m\rangle = \frac{(\hat{a}_\alpha)_R^{j+m} (\hat{a}_\beta)_R^{j-m}}{\sqrt{(j+m)! (j-m)!}} |VAC_R\rangle \quad (4.17)$$

这里引入了旋转场算符和旋转真空态

$$(\hat{a}_{\alpha/\beta})_R^{j\pm m} = e^{-i\hat{l}_y \omega} (\hat{a}_{\alpha/\beta})^{j\pm m} e^{i\hat{l}_y \omega}$$

注意到

$$\left[ 2\hat{l}_y, \hat{a}_\alpha \right] = i\hat{a}_\beta \quad \left[ 2\hat{l}_y, \hat{a}_\beta \right] = -i\hat{a}_\alpha \quad \left[ 2\hat{l}_y, \hat{a}_\alpha^\dagger \right] = i\hat{a}_\beta^\dagger \quad \left[ 2\hat{l}_y, \hat{a}_\beta^\dagger \right] = -i\hat{a}_\alpha^\dagger$$

因此这些对易子都是周期的。从而

$$\begin{aligned} \left(\hat{a}_\beta^\dagger\right)_R &= e^{-i\cdot 2\hat{l}_y\omega/2}\hat{a}_\beta e^{i\cdot 2\hat{l}_y\omega/2} = \hat{a}_\beta^\dagger \cos \frac{\omega}{2} - \hat{a}_\alpha^\dagger \sin \frac{\omega}{2} \\ \left(\hat{a}_\alpha^\dagger\right)_R &= e^{-i\cdot 2\hat{l}_y\omega/2}\hat{a}_\alpha^\dagger e^{i\cdot 2\hat{l}_y\omega/2} = \hat{a}_\alpha^\dagger \cos \frac{\omega}{2} + \hat{a}_\beta^\dagger \sin \frac{\omega}{2} \end{aligned}$$

其次，我们有

$$|VAC_R\rangle = e^{-i\hat{l}_y\beta} |VAC\rangle = \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i\omega)^n}{n!} (\hat{l}_y)^n\right) |VAC\rangle = |VAC\rangle$$

将旋转真空态和旋转场算符的表达代入(4.17)，得到

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{l}_y\beta} |m\rangle &= \frac{(\hat{a}_\alpha)_R^{j+m} (\hat{a}_\beta)_R^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |VAC_R\rangle \\ &= \frac{\left(\hat{a}_\alpha^\dagger \cos \beta/2 + \hat{a}_\beta^\dagger \sin \beta/2\right)^{j+m} \left(\hat{a}_\beta^\dagger \cos \beta/2 - \hat{a}_\alpha^\dagger \sin \beta/2\right)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |VAC\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \left[ \sum_k \binom{j+m}{k} \left(\hat{a}_\alpha^\dagger \cos \frac{\omega}{2}\right)^{j+m-k} \left(\hat{a}_\beta^\dagger \sin \frac{\omega}{2}\right)^k \right] \\ &\quad \times \left[ \sum_l \binom{j-m}{l} \left(\hat{a}_\beta^\dagger \cos \frac{\omega}{2}\right)^{j-m-l} \left(-\hat{a}_\alpha^\dagger \sin \frac{\omega}{2}\right)^l \right] |VAC\rangle \end{aligned}$$

整理上式，得到

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{l}_y\omega} |jm\rangle &= \sum_{kl} (-1)^l \binom{j+m}{k} \binom{j-m}{l} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-k-l} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{k+l} \cdot \frac{(\hat{a}_\alpha^\dagger)^{j+m+(l-k)} (\hat{a}_\beta^\dagger)^{j-m+(k-l)}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |VAC\rangle \\ &\equiv \sum_{kl} \mathcal{A}(k, l, j, m) \cdot \frac{(\hat{a}_\alpha^\dagger)^{j+m+(l-k)} (\hat{a}_\beta^\dagger)^{j-m+(k-l)}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |VAC\rangle \end{aligned}$$

这里

$$\mathcal{A}(k, l, j, m) = (-1)^l \binom{j+m}{k} \binom{j-m}{l} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-k-l} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{k+l}$$

为了与(4.16)，我们定义新变元  $n = m + l - k$ ，并将对  $l$  的求和变为对  $k$  的求和，于是

$$e^{-i\hat{l}_y\omega} |jm\rangle = \sum_{kn} \mathcal{A}(k, n - m + k, j, m) \frac{(\hat{a}_\alpha^\dagger)^{j+n} (\hat{a}_\beta^\dagger)^{j-n}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |VAC\rangle$$

与(4.16)对比，我们就有

$$\begin{aligned}
d_{nm}^{(j)}(\omega) &= \sqrt{\frac{(j+n)!(j-n)!}{(j+m)!(j-m)!}} \sum_k \mathcal{A}(k, n-m+k, j, m) \\
&= \sqrt{\frac{(j+n)!(j-n)!}{(j+m)!(j-m)!}} \sum_k (-1)^{k-\sigma} \binom{j+m}{k} \binom{j-m}{n-m+k} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-k-(n-m+k)} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{k+(n-m+k)} \\
&= \sqrt{\frac{(j+n)!(j-n)!}{(j+m)!(j-m)!}} \sum_k (-1)^{k-\sigma} \binom{j+m}{k} \binom{j-m}{k-\sigma} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-(2k-\sigma)} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{2k-\sigma} \\
&= \sqrt{\frac{(j+n)!(j-n)!}{(j+m)!(j-m)!}} \sum_k (-1)^{k-\sigma} \frac{(j+m)!}{k!(j+m-k)!} \frac{(j-m)!}{(k-\sigma)!(j-m-k+\sigma)!} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-(2k-\sigma)} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{2k-\sigma} \\
&= \sum_k (-1)^{k-\sigma} \frac{\sqrt{(j+n)!(j-n)!(j+m)!(j-m)!}}{k!(k-\sigma)!(j+m-k)!(j-m-k-\sigma)!} \left(\cos \frac{\omega}{2}\right)^{2j-(2k-\sigma)} \left(\sin \frac{\omega}{2}\right)^{2k-\sigma}
\end{aligned}$$

□



# 第五章 对称性理论

## 5.1 对称性、守恒律与正则简并

我们称系统具有某种对称性，是指掌控系统的核心量（例如哈密顿量）在这种对称操作下保持不变。我们称某一个物理量守恒，是指系统在时间演化的过程中，对这一物理量进行测量所给出的测量值保持不变。而称系统存在简并（一般是指正则简并），一般是系统的能级出现简并，即存在多于一个能量本征态共享同一个能量本征值。系统存在对称性、存在守恒量和存在正则简并三件事是存在关联的。本章将具体讨论量子系统最常见的几种对称性。

### 5.1.1 经典物理中的对称性

在拉格朗日力学下，经典系统的动力学由拉格朗日方程给出

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

如果核心量  $L(q, \dot{q})$  在微扰  $q_i \rightarrow q_i + \epsilon$  下保持不变，即意味着  $\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$ ，从而能在这一微扰下保持不变，那么就意味着  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$  是守恒量。因此，拉格朗日量的对称性会给出正则动量的守恒。在哈密顿力学中，若核心量  $H(q, p)$  在  $q_i \rightarrow q_i + \epsilon$  下保持不变，这意味着  $\frac{\partial H}{\partial q_i} = 0$ ，从而就有  $\frac{dp_i}{dt} = 0$ ，从而哈密顿量的对称性会给出正则动量的守恒。这两种框架是等价的，它们都表明，如果系统的核心量关于某一个广义坐标  $q_i$  是平移对称的，那么该广义坐标的共轭动量  $p_i$  就在时间演化下守恒。

下面我们在经典场论的框架下讨论对称性和守恒律的一般关系。为此我们需要先给出一些场论的约定。在场论中，时间与空间共同构成时空四矢  $x^\mu$ ，并且它是协变的。对应的时空微分记为  $\partial_\mu$ （有时本讲义也记为  $\vec{\partial}$ ），它是逆变的。经典场  $\phi(x^\mu)$  生长在 Minkowski 时空上，它是一种具有特殊度规的线性空间，度规矩阵为

$$g_{\mu\nu} = g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \quad g_\mu^\nu = \delta_{\mu\nu}$$

于是时空四矢在此空间的内积就应当约定为

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = g_{\mu\nu} a^\mu a^\nu = a^0 b^0 - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = t_a t_b - \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b$$

而时空四矢的协变形式和时空微分的逆变形式应当为

$$x_\mu = g^{\mu\nu} x^\nu \quad \partial^\mu = g_{\mu\nu} \partial_\nu$$

在经典场论中的**诺特定理**指出：作用量的连续对称性会导致守恒流和守恒荷的出现。其中守恒流  $\vec{j}$  满足连续型方程，而守恒荷满足守恒方程

$$\partial_\mu j^\mu = 0 \quad \frac{dQ}{dt} = 0$$

我们接下来说明这件事。

在 Minkowski 空间内，经典场  $\phi(x^\mu)$  的一般性作用量为

$$S(x_i^\mu, x_f^\mu) = \int_{X_i^\mu}^{x_f^\mu} \mathcal{L}(\phi, \partial_\mu \phi) d^4 x^\mu$$

现在让我们考察对上述作用量的变分，这意味着我们需要对场进行一个变分

$$\phi(x^\mu) \rightarrow \phi'(x^{\mu'}) = \phi(x^\mu) + \delta[\phi(x^\mu)] = \phi(x^\mu) + \delta\phi(x^\mu) + \partial_\mu \phi(x^\mu) \cdot \delta x^\mu$$

作用量的变分即为

$$\delta S = \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \delta \mathcal{L}(\phi, \partial_\mu \phi, x^\mu) d^4 x^\mu + \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \mathcal{L}(\phi, \partial_\mu \phi, x^\mu) \delta(d^4 x^\mu)$$

考虑到时空坐标进行变分后，将有

$$d^4 x^{\mu'} = d^4 x^\mu + \delta[d^4 x^\mu] \stackrel{!}{=} |J| d^4 x^\mu \quad (5.1)$$

这里  $J_\nu^\mu = \partial_\nu x^{\mu'}$  是雅克比矩阵。由于从  $x^\mu$  到  $x^{\mu'}$  是一个无穷小坐标变换，因此雅克比矩阵  $J$  的行列式可以被展开为

$$|J| = e^{\text{Tr}\{\ln J\}} = e^{\text{Tr}\{\ln(1+J_\varepsilon)\}} = e^{\text{Tr}\{J_\varepsilon\}} = 1 + \text{Tr}\{J_\varepsilon\}$$

这里

$$(J_\varepsilon)_\nu^\mu = J_\nu^\mu - \delta_\nu^\mu = \partial_\nu x^{\mu'} - \delta_\nu^\mu = \partial_\nu x_\mu' - \partial_\nu x^\mu = \partial_\nu \delta x^\mu$$

因此我们得到

$$|J| = 1 + \text{Tr}\{J_\varepsilon\} = 1 + \partial_\mu \delta x^\mu$$

代入(5.1)，我们就有

$$\delta(d^4 x^\mu) = \partial_\mu \delta x^\mu$$

于是到此，作用量的变分即为

$$\delta S = \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} [\delta \mathcal{L}(\phi, \partial_\mu \phi, x^\mu) + \mathcal{L} \partial_\mu \delta x^\mu] d^4 x^\mu$$

接下来我们给出拉格朗日密度的变分。根据它对场的依赖关系，我们就有

$$\delta\mathcal{L} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta(\partial\phi) + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x^\mu}\delta x^\mu$$

变分和微分是可以交换的，因此上式我们可以给出

$$\begin{aligned}\delta L &= \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\mu(\delta\phi) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi}\delta\phi + \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta\phi\right) - \delta\phi\partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\right) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu \\ &= \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi} - \partial_\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\right)\delta\phi + \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta\phi\right) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu \\ &= \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta\phi\right) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu\end{aligned}$$

最后一个等号用到了经典场的拉格朗日方程

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi} = \partial_\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}$$

于是我们有

$$\delta S = \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \left[ \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta\phi\right) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu + \mathcal{L}\partial_\mu x^\mu \right] d^4x^\mu = \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \left[ \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta\phi\right) + \partial_\mu\mathcal{L} \cdot \delta x^\mu + \mathcal{L}\partial_\mu x^\mu \right] d^4x^\mu$$

考虑到  $\delta\phi = \delta[\phi(x^\mu)] - \partial_\mu\phi \cdot \delta x^\mu$ ，我们有

$$\begin{aligned}\delta S &= \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \left[ \partial_\mu\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}(\delta[\phi(\vec{x})] - \partial_\nu\phi \cdot \delta x^\nu)\right] + \partial_\mu(\mathcal{L}\delta x^\mu) \right] d^4x^\mu \\ &= \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \left[ \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta[\phi(\vec{x})]\right) - \partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\nu\phi \cdot \delta x^\nu\right) + \partial_\mu(\mathcal{L}\delta x^\mu) \right] d^4x^\mu \\ &= \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \partial_\mu\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta[\phi(\vec{x})] - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\nu\phi \cdot \delta x^\nu + \mathcal{L}\delta x^\mu\right] d^4\vec{x} \\ &= \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \partial_\mu\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\delta[\phi(\vec{x})] + \left(\mathcal{L}g_\nu^\mu - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\nu\phi\right) \cdot \delta x^\nu\right] d^4\vec{x}\end{aligned}$$

接下来，我们假设是由于某些参数  $\omega_i$  所导致的出现的变分，即

$$\delta x^\mu = \sum_i \frac{\delta x^\mu}{\delta\omega_i} \delta\omega_i \quad \delta[\phi(x^\mu)] = \sum_i \frac{\delta\phi(x^\mu)}{\delta\omega_i} \delta\omega_i$$

从而作用量的变分为

$$\delta S = \int_{x_i^\mu}^{x_f^\mu} \partial_\mu\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\frac{\delta\phi(\vec{x})}{\delta\omega_i} + \left(\mathcal{L}g_\nu^\mu - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\nu\phi\right) \cdot \frac{\delta x^\nu}{\delta\omega_i}\right] \delta\omega_i d^4\vec{x}$$

如上，我们可以定义一个守恒流

$$j_i^\mu = -\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\frac{\delta\phi(\vec{x})}{\delta\omega_i} - \left(\mathcal{L}g_\nu^\mu - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\phi}\partial_\nu\phi\right) \cdot \frac{\delta x^\nu}{\delta\omega_i}$$

于是系统在外界微扰  $\omega_i$  下的作用量变分为

$$\delta S = \int \partial_\mu j_i^\mu \delta\omega_i d^4\vec{x}$$

如果系统在这样的微扰  $\omega_i$  下保持不变，那么我们会得到

$$\partial_\mu j_i^\mu = 0$$

改造为非协变形式，我们就有一般意义下的流守恒方程

$$\frac{\partial j^0}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

于是在全空间中，系统的守恒量即为  $j^0$  的全空间积分

$$Q_i = \int j_i^0 d^3x$$

从而系统每在一种微扰  $\omega_i$  形式下保持不变，就会给出一个对应的守恒荷  $Q_i$  以及守恒流  $j_i^\mu$ ，从而我们验证了诺特定理的成立。诺特定理的实质是，如果在某种由  $n$  个独立实参描述的连续对称操作下，经典作用量保持不变，那么该系统一定存在  $n$  个守恒流和守恒荷。这一结论不依赖于具体的时空结构，守恒流要求经典场满足 EL 方程，而守恒荷依赖于无穷远处场值归零的事实。这两点在经典物理中恒成立，但在量子力学中不一定成立。在量子力学下，与守恒荷守恒流相对应的是所谓的 Ward Identity，此时诺特定理被修正为：任何一种连续对称性都对应一种守恒量，这一守恒量是这种连续对称性所对应对称群的生成元。

我们定义经典场的广义动量为

$$p^\mu = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \phi}$$

经典场的能动张量为

$$T_\nu^\mu = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \phi} \partial_\nu \phi - \mathcal{L} g_\nu^\mu = p^\mu \partial_\nu \phi - \mathcal{L} g_\nu^\mu$$

它的定义类似于在单自由度力学系统对广义能量的定义。从而守恒流可以更简单地表达为

$$j_i^\mu = \frac{\delta x^\nu}{\delta \omega_i} T_\nu^\mu - \frac{\partial \phi(\vec{x})}{\partial \omega_i} p^\mu \quad (5.2)$$

经典场论中，一般会讨论两个连续的时空变换，分别是洛伦兹变换 LT 和庞加莱变换 PT。其中 LT 包含三个三维空间的转动和三个  $(1+1)$  维时空坐标的洛伦兹推动，这六种对称操作构成洛伦兹群。LT 操作再加上沿着四个时空轴的平移操作，构成庞加莱群。经典场论要求庞加莱群能够成为经典场的对称群，这意味着经典场具有三个空间平移对称性，一个时间平移对称性和三个空间旋转对称性，它们分别代表三个方向的动量守恒、能量守恒和三个方向的角动量守恒。

我们就标量场情形给出说明。对于标量场，我们要求  $\phi'(\vec{x}') = \phi(\vec{x})$ ，这意味着  $\delta\phi(\vec{x}) = 0$ 。此时守恒流退化为

$$j_i^\mu = \frac{\delta x^\nu}{\delta \omega_i} T_\nu^\mu$$

对于无穷小时空平移，时空坐标变换为  $x^{\mu'} = x^\mu + \delta x^\mu$ 。因此此时我们就有  $\omega_i = \delta x^i$ ，以使得  $\delta x^\mu = \frac{\delta x^\nu}{\delta \delta \omega_i} \delta \omega_i = \partial_i x^\mu \delta x^i = \delta x^i \delta_i^\mu$  得以自洽。于是，守恒流变为

$$j_\nu^\mu = \partial_\nu x^\rho T_\rho^\mu = T_\nu^\mu$$

即守恒流本身即为能动张量矩阵。守恒荷密度即为  $T_\nu^0$ ，我们有

$$T_\nu^0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_0 \phi} \partial_\nu \phi - \mathcal{L} g_\nu^0$$

其中

$$T_0^0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_t \phi} \partial_t \phi - \mathcal{L} = \mathcal{H}$$

上式相当于对拉格朗日密度进行 Legendre 变换，所以得到的是系统的广义能量密度。除此以外，剩余的三个守恒荷密度为

$$T_i^0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_t \phi} \partial_i \phi = p_i$$

因此它们对应的是系统的动量密度。

最后，我们考虑无穷小的空间转动，它对时空坐标的变换为  $x^{\mu'} = x^\mu + \omega_\nu^\mu x^\nu$ ，从而这里我们有

$$\delta x^\mu = \omega_\nu^\mu x^\nu$$

作为时空转动，应当对  $\omega$  张量做反对称限制，即  $\omega^{\mu\nu} = -\omega^{\nu\mu}$ 。例如我们在三维空间的旋转矩阵总是反对称的，这是因为调换指标时相当于更改转动方向。由此，我们可以得到

$$\delta x^\mu = \omega^{\mu\nu} x_\nu = \frac{1}{2}(\omega^{\mu\nu} - \omega^{\nu\mu})x_\nu$$

从而有

$$\begin{aligned} \frac{\delta x^\mu}{\delta \omega^{\rho\sigma}} &= \frac{1}{2}x_\nu \frac{\delta \omega^{\mu\nu}}{\delta \omega^{\rho\sigma}} - \frac{1}{2}x_\nu \frac{\delta \omega^{\nu\mu}}{\delta \omega^{\rho\sigma}} = \frac{1}{2}x_\nu \frac{\delta}{\delta \omega^{\rho\sigma}} (\omega^{\rho\sigma} \delta_\rho^\mu \delta_\sigma^\nu) - \frac{1}{2}x_\nu \frac{\delta}{\delta \omega^{\rho\sigma}} (\omega^{\rho\sigma} \delta_\rho^\nu \delta_\sigma^\mu) \\ &= \frac{1}{2}x_\nu \delta_\rho^\mu \delta_\sigma^\nu - \frac{1}{2}x_\nu \delta_\rho^\nu \delta_\sigma^\mu = \frac{1}{2}x_\sigma \delta_\rho^\nu - \frac{1}{2}x_\rho \delta_\sigma^\mu \end{aligned}$$

于是我们得到对应的守恒流为

$$j_{\rho\sigma}^\mu = \frac{\delta x^\nu}{\delta \omega^{\rho\sigma}} T_\nu^\rho = \frac{1}{2}x_\sigma T_\rho^\mu - \frac{1}{2}x_\rho T_\sigma^\mu$$

取  $\mu = 0$  得到相应的守恒荷密度。当取  $\rho, \sigma = 1, 2, 3$  时，即取空间分量时，我们得到

$$j_{ij}^0 = \frac{1}{2}x_j T_i^0 - \frac{1}{2}x_i T_j^0 = \frac{1}{2}x_j p_i - \frac{1}{2}x_i p_j = -\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} l^k$$

从而守恒荷密度对应于三个角动量密度。而取  $\alpha = 0, \beta = 1, 2, 3$ ，我们有

$$j_{0i}^0 = \frac{1}{2}x_i T_0^0 - \frac{1}{2}x_0 T_i^0 = \frac{1}{2}x_i \mathcal{H} - \frac{1}{2}t p_i \sim \frac{1}{2}t(mv_i - p_i)$$

它对应一个守恒荷为  $p_i - mv_i$  的相关量。

### 5.1.2 量子力学中的对称性

在量子力学中，我们采用一个对称算符  $\hat{S}$  来描述系统的一个对称操作。出于几率守恒的要求，我们要求  $\hat{S}$  是么正的，这同时包括线性算符和反线性的算符，这里所谓的反线性算符是指具有如下作用的算符

$$\hat{B}c = c^* \hat{B}$$

即有

$$\hat{B}(c_1 |\alpha\rangle + c_2 |\beta\rangle) = c_1^* \hat{B} |\alpha\rangle + c_2^* \hat{B} |\beta\rangle$$

以后的内容中，如果不加特殊声明，我们默认所讨论的对称算符都是么正线性算符。

对于一个连续对称性，我们总是可以定义一个无穷小么正算符

$$\hat{S} = 1 - i\epsilon \hat{G}/\hbar$$

这里  $\hat{G}$  是一个厄米算符，它对应于算符  $\hat{S}$  所处的对称李群生成元。如果系统具有算符  $\hat{S}$  操作的对称性，就意味着在该变换下哈密顿量保持不变，即  $\hat{S}^\dagger \hat{H} \hat{S} = \hat{H}$ ，换言之

$$[\hat{H}, \hat{S}] = 0$$

因此对于连续对称性，我们立刻可以得到对应的厄米生成元有

$$[\hat{H}, \hat{G}] = 0$$

按照海森堡运动方程，这意味着  $\hat{G}$  是一个守恒量算符。可以验证，如果系统初始处在  $\hat{G}$  的某一个本征态，那么如果  $\hat{G}$  是线性的，此后按照时间演化，系统总是处于这一本征态，这意味着这一对称算符的期望值是守恒的。验证是直接的

**证明.** 假设系统处于一个算符  $\hat{G}$  的本征态  $|g_0\rangle$ ，满足  $\hat{G}|g_0\rangle = g_0|g_0\rangle$ ，那么在时间演化下

$$\hat{G}|g(t)\rangle = \hat{G}e^{-i\hat{H}t/\hbar}|g_0\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\hat{G}|g_0\rangle = g_0e^{-i\hat{H}t/\hbar}|g_0\rangle = g_0|g(t)\rangle$$

因此以后系统仍然处在  $g_0$  本征子空间中。 □

但如果  $\hat{G}$  是反线性的，不能从  $[\hat{G}, \hat{H}] = 0$  得到  $[\hat{G}, e^{-i\hat{H}t/\hbar}] = 0$ ，从而算符  $\hat{G}$  是守恒量并没有特殊的物理意义。

在量子力学中，能级的简并和系统的对称性联系更加紧密。我们已经知道一个算符对与它对易算符的本征态的作用，至多是将该本征态在此刻所处本征子空间中的一个转动。我们立刻可以得到：如果哈密顿量  $\hat{H}$  具有  $\hat{S}$  对称性，即此时  $[\hat{H}, \hat{S}] = 0$ ，那么对于任意的能量定态  $|E_n\rangle$ ，算符  $\hat{S}$  对其作用得到的另一个量子态  $\hat{S}|E_n\rangle$  要么是  $|E_n\rangle$  本身，要么和  $|E_n\rangle$  简并。这种由对称性所导致的简并，只能通过将对称性  $\hat{S}$  破缺来解除。

举一个例子。如果哈密顿量具有  $SU(2)$  对称性，那么任意一个量子转动不会使得某一个能量定态  $|j, m\rangle$  超出所在的  $E_n$  本征子空间。同时由于量子转动  $\hat{R} = e^{-i\mathbf{L}\cdot\boldsymbol{\theta}}$  在最一般的情况下包含多种分量，从而它自身不是  $|j, m\rangle$  的本征态，因此  $|j, m\rangle$  和  $\hat{R}|j, m\rangle$  一定不相同，而只是均属于  $(j)$  本征子空间，简并度为  $(2j+1)$ 。具体而言，对于如下带有自旋轨道耦合的中心势场下的粒子系统

$$\hat{H} = V(\hat{r}_0) + \lambda(\hat{r}_0)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

很容易验证系统的总角动量  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  和这一哈密顿量对易，这是因为  $\hat{r}_0 = \sqrt{\hat{\mathbf{r}}^2}$  是一个矢量算符，从而  $V(\hat{r}_0), \lambda(\hat{r}_0)$  与其对易。而  $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$  也是两个矢量算符，它们的内积仍然是矢量算符，因此作为矢量算符一定和总角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  对易。这意味着这一量子系统在由总角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  所生成的  $SU(2)$  群下保持不变。由于  $|j, m\rangle$  对于  $\hat{J}_z$  不简并，因此  $(j)$  子空间中，所有的  $|j, m\rangle$  都是  $\hat{H}$  属于同一

本征值的本征态，能谱具有  $2j + 1$  重简并。如果想要解除这一简并，唯一的办法是引入其他的扰动  $\hat{H}'$ ，使得  $[\hat{H}', \hat{J}] \neq 0$ 。一种典型的实现方法是加入一个不具有旋转对称的定向项

$$\hat{H}_e = \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad \hat{H}_m = \mu_B \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$$

这些项都不和  $\hat{J}$  对易，从而可以破缺  $SU(2)$ ，解除  $2j + 1$  重简并。

如果哈密顿量具有某种对称性，换言之存在守恒量，那么在什么情况下能谱一定会存在简并呢？我们记  $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$ ，这里  $a_i$  的简并度为  $d_i$ ，所有简并态构成一个  $d_i$  维的简并子空间。现在，如果有两个不对易的算符，那么算符  $\hat{B}, \hat{C}$  可能有共同的本征态，但是这些偶然的共同本征态不可能对我们所考察的目标空间完备，即不可能构成整个目标线性空间。进一步，如果两个算符是常数对易，即若  $[\hat{A}, \hat{B}] = ic$ ，那么任何共同本征态都不会存在，否则就有

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\phi\rangle = ic|\phi\rangle \stackrel{!}{=} (ab - ba)|\phi\rangle = 0$$

同时，这二者不存在有限维的忠实表示，否则如果存在由有限维的表示矩阵，那么一定就有

$$\text{Tr}\{D([\hat{A}, \hat{B}])\} = n \cdot ic \stackrel{!}{=} \text{Tr}\{D(\hat{A})D(\hat{B})\} - \text{Tr}\{D(\hat{B})D(\hat{A})\} = 0$$

以上立刻可以得知，如果某一算符具有一个非简并本征态，那么这一本征态一定是与该算符对易的任意算符的本征态。

有了以上结论，我们发现：一旦一个系统同时存在两个不对易的守恒量，那么系统的能级就一定存在简并。这是因为，如果所有能级都是非简并的，那么就一定同时是  $A, B$  的共同本征态，这和两算符对易是矛盾的，因此一定存在有些能级是非简并的。更进一步地，如果两个守恒量是常数对易的，由于这两个守恒量不存在任何共同本征态，而一旦有一个能级是非简并的，这一个能级就立刻是两个守恒量的共同本征态，这和常数对易的假定矛盾，从而系统的所有能级都是简并的。由于此时两个守恒量也不存在有限维忠实表示，这意味着每一个能量本征子空间必须是无穷维的，即能级必须是无穷重简并。

例如在一维谐振子系统中具有所谓的空间反演对称性。在空间反演算符（宇称算符） $\hat{P}$  的作用下，哈密顿量满足

$$\hat{P}^\dagger \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \hat{P} = \hat{H}$$

由于谐振子的全部能级都是非简并的，因此任何能级都是宇称的本征态，具有确定的宇称。这是容易验证的，这是因为基态波函数  $\psi_0(x) \propto e^{-x^2/2d_0^2}$ ，因此基态是偶宇称的。而场算符  $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2d_0}}(\hat{x} + ipd_0^2/\hbar)$  是奇宇称的，因此  $|E_n\rangle$  具有确定的宇称  $(-1)^n$ 。

非简并能级一定是系统守恒量的本征态，但简并能级却不一定是对称操作的本征态，因此处于简并能级的量子态上，系统允许破缺守恒量所对应的对称操作。例如对于一个对称双势阱系统，哈密顿量是具有偶宇称的。在中央有限深势垒给定时，总是能够得到两个非简并的低能态，即对称的  $|\psi_s\rangle$  和反对称的激发态  $|\psi_a\rangle$ ，奇偶宇称的能量差会随着势垒的升高而减小。于是在无穷高极限下，两者简并。因此，一旦系统变为对称双无限深势阱，以下两个线性组合态也是能量本征态

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle) \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_s\rangle - |\psi_a\rangle)$$

在坐标表象下，这二者的几率分布分别集中于两个势阱之一，从而不再具有确定的宇称。动力学角度下，假设系统初态处于  $|\psi_1\rangle$ ，那么态的时间演化将给出

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\hat{H}t/\hbar} |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega_s t} (|\psi_s\rangle + e^{-i(\omega_s - \omega_a)t} |\psi_a\rangle)$$

从而在  $\omega_s \neq \omega_a$  时，系统并不处于定态，总是在两个组合态之间出现量子隧穿。但一旦  $\omega_s = \omega_a$ ，初态就变成了定态。

如果系统的核心量具有某种对称性，但是系统的一些定态（常指基态）却不具有这种对称操作，我们就称系统出现了**对称性自发破缺 (SSB 现象)**。显然，只有简并的定态才有可能出现 SSB。一个经典的例子是铁磁海森堡模型

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$$

此系统具有  $SU(2)$  不变。但基态是具有铁磁序的，期望值破缺  $SO(3)$ ，因此基态破缺了  $SU(2)$ 。事实上，它的基态是无穷重简并的。一般而言，系统可能具有一个破缺原始对称性的微扰项，例如在海森堡模型中加入的外场项，会显式地破缺  $SU(2)$ 。于是，对称性破缺基态可以被理解为先将微扰哈密顿下的基态取热力学极限，再将微扰变为零，即

$$|SSB\rangle = \lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} |\psi_{h,N}\rangle$$

注意这里两个极限的顺序不能交换。这是因为一旦先使得  $h \rightarrow 0$ ，有限尺寸效应会引起额外的非简并性使得  $SU(2)$  对称性在基态中被保护，而取热力学极限的过程就会保持在  $SU(2)$  保护的基态上。而先取热力学极限，使得有限尺寸效应的非简并效应被解除，此时的  $|\psi_{h,\infty}\rangle$  不具有  $SU(2)$  对称性，但仍然是哈密顿量的本征态，在参数趋于零时，尽管哈密顿量出现了  $SU(2)$ ，但量子态的  $SU(2)$  却不一定能够恢复。

当发生对称性破缺（自发或者显式破缺），系统或者量子态的对称性会降低，以群论的语言来讲，这意味着描述系统或者量子态的对称性会从一个对称群破缺到它的一个子群上。例如上述 Heisenberg 模型起先与  $\hat{\mathbf{J}}$  的所有分量都对易，描述其对称性的对称群是  $SU(2)$ ，但一旦加入某一定向  $\mathbf{e}_n$  的电磁场以后，哈密顿量  $\hat{H}$  就只和  $\mathbf{e}_n$  定向上的角动量  $\hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{e}_n$  相对易，从而描述系统的对称群变为  $Z_2 < SU(2)$ 。

## 5.2 库伦粒子的 $SO(4)$ 对称性

前面讲到，当系统存在连续对称性时，这一对称群的生成元即为系统的守恒量。反之，如果我们能够找到系统的一个守恒量，就可以反过来去寻找未知的对称性。

历史上，一个典型的实例是氢原子系统所代表的库伦势场中的单粒子系统，系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\alpha}{r_0} \quad (5.3)$$

在这个系统中，角动量  $L$  是其守恒量是显然的，因此角动量本征态  $|j, m\rangle$  是其能谱，同一个  $(j)$  所对应的  $2j+1$  维子空间具有相同的能量。但该系统的本征能量表明能谱由一个主量子数  $n$  所支



配，在特定的主量子数下，由  $j = 0, 1, \dots, n-1$  这所有的角动量算符的简并子空间也共享同一个本征值，换言之系统的简并度从  $2j+1$  扩大到了  $n^2$ 。历史上，相当长的一段时间人们都在尝试寻找这一额外的简并度的物理起源，它应当对应另外一个被隐藏的守恒量。

在经典物理中，平方反比力场下存在一个所谓的 Runge-Lenz 矢量，它的守恒使得处于这种势场下的粒子的运动能够形成稳定的封闭轨道。将这一经典矢量改造成厄米算符的形式

$$\hat{\mathbf{M}} = \frac{\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{2m} - \frac{\alpha \hat{\mathbf{r}}}{r_0}$$

可以验证  $\hat{\mathbf{M}}$  是系统中的另一个守恒量，我们将在下面的内容中，仔细验证其与哈密顿量(5.3)的对易性。以下推导将至少用到如下几个附录B.4 中列出的结论以及推论

- 叉乘的对易律

$$\hat{\mathbf{a}} \times \hat{\mathbf{b}} + \hat{\mathbf{b}} \times \hat{\mathbf{a}} = \mathbf{e}_i \varepsilon_{ijk} [\hat{a}_j, \hat{b}_k] \quad (5.4)$$

- 叉乘的厄米伴算符

$$(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}})^\dagger = -\hat{\mathbf{B}}^\dagger \times \hat{\mathbf{A}}^\dagger \quad (5.5)$$

- 角动量叉乘的保序性

$$\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}} \quad \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} = (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (5.6)$$

- 矢量算符的叉乘和

$$\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}} = 2i\hbar \hat{\mathbf{A}} \quad (5.7)$$

- 方向性矢量算符的角动量混合积

$$[\hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{A}}] = 2i\hbar \hat{\mathbf{A}}^2 \quad (5.8)$$

- 方向性矢量算符的角动量叉乘

$$\left\{ \begin{array}{l} [(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_i, \hat{A}_j] = i\hbar (\hat{A}_i \hat{A}_j - \hat{\mathbf{A}}^2 \delta_{ij}) \\ [(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_i, (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_j] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \hat{\mathbf{A}}^2 \\ (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})^2 + (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{A}})^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{A}}^2 \\ (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}})^2 = (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})^2 \end{array} \right. \quad (5.9)$$

- 正交性方向矢量算符与角动量叉乘的中心律

$$\hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) = (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}}) \times \hat{\mathbf{A}} = -\hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}}) = -(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) \times \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{A}}^2 \quad (5.10)$$

除了以上关系以外，我们还将用到距离倒数的对易子

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0}\right] = -i\hbar \nabla (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2)^{-1/2} = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0^3} \quad (5.11)$$

以及单位距离对易子

$$\left[\hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0}\right] = [\hat{p}_i, \hat{r}_j] \frac{1}{r_0} + \hat{r}_j \left[\hat{p}_i, \frac{1}{r_0}\right] = -i\hbar \delta_{ij} + i\hbar \frac{\hat{r}_j \hat{r}_i}{r_0^3} = i\hbar \left( \frac{\hat{r}_i \hat{r}_j - \hat{r}^2 \delta_{ij}}{r_0^3} \right) \quad (5.12)$$

首先，由于  $(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) = -(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})^\dagger$ ，因此  $\hat{\mathbf{M}}$  本身是厄米算符。利用矢量算符的叉乘和(5.7)，可以得到

$$\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} = 2i\hbar \hat{\mathbf{p}}$$

我们就有

$$\hat{\mathbf{M}} = \frac{2i\hbar \hat{\mathbf{p}} - 2\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{2m} - \frac{\alpha \hat{\mathbf{r}}}{r_0} = i\hbar \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{m} - \alpha \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}$$

直接代入  $[\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}]$ ，得到

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}] &= \left[ i\hbar \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{m} - \alpha \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\alpha}{r_0} \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m^2} [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2] - \frac{1}{2m^2} [\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2] - \frac{\alpha}{2m} \left[ \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}, \hat{\mathbf{p}}^2 \right] - \frac{i\hbar \alpha}{m} \left[ \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] + \frac{\alpha}{m} \left[ \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] - \alpha^2 \left[ \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}, \frac{1}{r_0} \right] \end{aligned}$$

显然，我们立刻有

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = 0 \quad \left[ \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}, \frac{1}{r_0} \right] = 0$$

因此  $[\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}]$  包含四个对易子项

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}] &= -\frac{i\hbar \alpha}{m} \left[ \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] - \frac{1}{2m^2} [\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2] + \frac{\alpha}{m} \left[ \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] - \frac{\alpha}{2m} \left[ \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}, \hat{\mathbf{p}}^2 \right] \\ &\equiv -\frac{i\hbar \alpha}{m} f_1 - \frac{1}{2m^2} f_2 + \frac{\alpha}{m} f_3 + \frac{\alpha}{2m} f_4 \end{aligned}$$

现在我们分别计算四个对易子项。对于  $f_1$ ，根据距离倒数对易子(5.11)，我们有

$$f_1 \equiv \left[ \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] = \frac{i\hbar \hat{\mathbf{r}}}{r_0^3}$$

对于  $f_2$ ，根据角动量叉乘的保序性(5.6)，我们有

$$\begin{aligned} f_2 &\equiv [\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = [(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{p}}^2] = [r^i p_i p_j \mathbf{e}^j - r^i p_j p^j \mathbf{e}_i, p_k p^k] \\ &= [r^i, p_k p^k] p_i p_j \mathbf{e}^j - [r^i, p_k p^k] p_j p^j \mathbf{e}_i = 2i\hbar p^i p_i p_j \mathbf{e}^j - 2i\hbar p^i p_j p^j \mathbf{e}_i = 0 \end{aligned}$$

对于  $f_3$ ，根据距离倒数对易子(5.11)以及矢量算符的特性，我们有

$$f_3 \equiv \left[ \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r_0} \right] = \mathbf{e}_i \varepsilon^{ijk} \left[ \hat{L}_j \hat{p}_k, \frac{1}{r_0} \right] = \mathbf{e}_i \varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \cdot i\hbar \frac{\hat{r}_k}{r_0^3} = \mathbf{e}_i \varepsilon^{ijk} L_j \left[ p_k, \frac{1}{r_0} \right] = \mathbf{e}_i \varepsilon^{ijk} L_j \cdot i\hbar \frac{\hat{r}_k}{r_0^3} = \frac{i\hbar}{r_0^3} \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}}$$

对于  $f_4$ , 根据单位距离对易子(5.12), 我们有

$$\begin{aligned}
 f_4 &\equiv \left[ \hat{p}^2, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right] = \left[ p^i p_i, \frac{r^j}{r_0} \right] \mathbf{e}_j = \frac{i\hbar}{r_0^3} [p^i r_i r^j - p^i r^2 \delta_i^j + r^j r^i p_i - r^2 \delta^{ij} p_i] \mathbf{e}_j \\
 &= \frac{i\hbar}{r_0^3} [(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{r}} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - 2r^2 \hat{\mathbf{p}}] = \frac{i\hbar}{r_0^3} [(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) \times \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})] \\
 &= \frac{i\hbar}{r_0^3} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}})
 \end{aligned}$$

将四个对易子项全部代入, 我们就有

$$\begin{aligned}
 [\hat{\mathbf{M}}, \hat{H}] &= -\frac{i\hbar\alpha}{m} f_1 - \frac{1}{2m^2} f_2 + \frac{\alpha}{m} f_3 + \frac{\alpha}{2m} f_4 \\
 &= -\frac{i\hbar\alpha}{m} \frac{i\hbar\hat{\mathbf{r}}}{r_0^3} - \frac{1}{2m^2} \cdot 0 + \frac{\alpha}{m} \frac{i\hbar}{r_0^3} \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}} + \frac{\alpha}{2m} \frac{i\hbar}{r_0^3} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}}) \\
 &= \frac{i\hbar\alpha}{mr_0^3} \left[ -i\hbar\hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}}) \right] \\
 &= \frac{i\hbar\alpha}{mr_0^3} \left[ -i\hbar\hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{r}}) \right] \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

最后一个等号用到了矢量算符的叉乘和(5.7)。由此, 我们证明了  $\hat{\mathbf{M}}$  也是守恒量。

现在, 由于  $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{M}}$  总共有六个守恒分量, 因此从生成元的个数来看, 这一对称性可能为  $SO(4)$  对称性, 是否确实由  $SO(4)$ , 还需要考察这些守恒分量之间的对易关系。 $\hat{\mathbf{L}}$  与  $\hat{\mathbf{M}}$  之间的对易关系很容易得到, 因为  $\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{r}}$  都是矢量算符, 因此 RL 矢量  $\hat{\mathbf{M}}$  也是矢量算符, 从而一定有

$$[\hat{L}_i, \hat{M}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{M}_k$$

接下来考察  $\hat{\mathbf{M}}$  分量之间的对易关系, 展开有

$$[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = \left[ \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_i - \frac{(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_i}{m} - \alpha \frac{\hat{r}_i}{r_0}, \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_j - \frac{(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_j}{m} - \alpha \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right]$$

对易子的两个位置共有三项, 按照 (11), (12), (13), (22), (23), (33) 的顺序, 可以给出六项对易子组合

$$\left\{ \begin{aligned}
 [\hat{M}_i, \hat{M}_j] &= \left( \frac{i\hbar}{m} \right)^2 [\hat{p}_i, \hat{p}_j] - \frac{i\hbar}{m^2} f_5 - \frac{i\hbar\alpha}{m} f_6 + \frac{1}{m^2} f_7 + \frac{\alpha}{m} f_8 + \alpha^2 \left[ \frac{\hat{r}_i}{r_0}, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right] \\
 f_5 &= \left[ \hat{p}_i, (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_j \right] + \left[ (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_i, \hat{p}_j \right] = \left[ (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_i, \hat{p}_j \right] - \left[ (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_j, \hat{p}_i \right] \\
 f_6 &= \left[ \hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right] - \left[ \frac{\hat{r}_i}{r_0}, \hat{p}_j \right] = \left[ \hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right] - \left[ \hat{p}_j, \frac{\hat{r}_i}{r_0} \right] \\
 f_7 &= \left[ (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_i, (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_j \right] \\
 f_8 &= \left[ (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right] + \left[ \frac{\hat{r}_i}{r_0}, (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})_j \right]
 \end{aligned} \right.$$

很容易验证  $[M_i, M_j]$  的第一项  $[\hat{p}_i, \hat{p}_j]$  以及最后一项  $\left[\frac{\hat{r}_i}{r_0}, \frac{\hat{r}_j}{r_0}\right]$  的结果为零, 因此最终只剩下四项

$$[\hat{M}_i, \hat{M}_j] = -\frac{i\hbar}{m^2}f_5 - \frac{i\hbar\alpha}{m}f_6 + \frac{1}{m^2}f_7 + \frac{\alpha}{m}f_8$$

接下来计算四个对易子项。对于  $f_5$ , 根据方向性矢量算符的结论(5.9), 我们有

$$f_5 = \left[ \left( \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right)_i, \hat{p}_j \right] - \left[ \left( \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right)_j, \hat{p}_i \right] = i\hbar[(p_i p_j - p^2 \delta_{ij}) - (p_j p_i - p^2 \delta_{ji})] = 0$$

对于  $f_6$ , 利用单位距离算符对易关系(5.12), 我们有

$$f_6 = \left[ \hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right] - \left[ \hat{p}_j, \frac{\hat{r}_i}{r_0} \right] = \frac{i\hbar}{r_0^3}[(r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) - (r_j r_i - r^2 \delta_{ij})] = 0$$

对于  $f_7$ , 利用(5.9), 我们得到

$$f_7 = \left[ \left( \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right)_i, \left( \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} \right)_j \right] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{\mathbf{p}}^2$$

最后我们考察比较复杂的  $f_8$ 。首先利用叉乘对易律的等价表达, 可以将其改写为

$$\begin{aligned} f_8 &= \varepsilon_{ijk} \left[ \left( \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right) \times \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \times \left( \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} \right) \right]_k \\ &= \varepsilon_{ijk} \left\{ \left[ \hat{p}_k \left( \hat{\mathbf{L}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right) - \hat{L}_k \left( \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right) + [\hat{L}_i, \hat{p}_k] \frac{r^i}{r_0} \right] + \left[ \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) \hat{L}_k - \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right) \hat{p}_k + \frac{\hat{r}^i}{r_0} [\hat{L}_k, \hat{p}_i] \right] \right\} \end{aligned}$$

由于矢量算符和角动量的点乘为零, 因此有  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$ 。同时, 由于矢量算符之间的内积与角动量对易, 因此我们有

$$-L_k \left( \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right) + \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) L_k = L_k \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right) = -\hat{L}_k \left[ \hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right] = -\hat{L}_k \frac{i\hbar}{r_0^3} (\hat{r}_i \hat{r}^j - r^2 \delta_i^j) = \frac{2i\hbar}{r_0^3} \hat{L}_k \hat{\mathbf{r}}^2$$

因此我们有

$$\begin{aligned} f_8 &= \varepsilon_{ijk} \left[ \frac{2i\hbar}{r_0^3} \hat{L}_k \hat{\mathbf{r}}^2 + [\hat{L}_i, \hat{p}_k] \frac{\hat{r}^i}{r_0} + \frac{\hat{r}^i}{r_0} [\hat{L}_k, \hat{p}_i] \right] \\ &= \varepsilon_{ijk} \left[ \frac{2i\hbar}{r_0} \hat{L}_k + i\hbar \left( \varepsilon_{ikj} \frac{\hat{p}^j \hat{r}^i}{r_0} + \varepsilon_{kij} \frac{\hat{r}^i \hat{p}^j}{r_0} \right) \right] \\ &= \varepsilon_{ijk} \left[ \frac{2i\hbar}{r_0} \hat{L}_k + i\hbar \varepsilon_{ijk} \left[ \hat{p}_k, \frac{r_i}{r_0} \right] \right] \end{aligned}$$

第二项中, 注意到  $\varepsilon_{ikj}$  对于  $ij$  指标是反对称的, 但根据(5.12)来看,  $\left[ \hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r_0} \right]$  关于  $i, j$  指标是对称的, 因此在求和后这一项归零, 因此我们最终得到

$$f_8 = \frac{2i\hbar}{r_0} \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

这样，我们就得到

$$\begin{cases} [\hat{M}_i, \hat{M}_j] = -\frac{i\hbar}{m^2}f_5 - \frac{i\hbar\alpha}{m}f_6 + \frac{1}{m^2}f_7 + \frac{\alpha}{m}f_8 \\ f_5 = 0 \\ f_6 = 0 \\ f_7 = -i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k\hat{\mathbf{p}}^2 \\ f_8 = \frac{2i\hbar}{r_0}\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \end{cases}$$

即有

$$[M_i, M_j] = -\frac{1}{m^2} \cdot i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\alpha}{m} \cdot \frac{2i\hbar}{r_0}\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \left( -\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} + \frac{2\alpha}{mr_0} \right) = i\hbar\varepsilon_{ijk} \left( -\frac{2H}{m} \right)$$

到此，我们就得到了库伦势场中六个守恒分量之间的全部对易代数，汇总如下

$$\begin{cases} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \\ [\hat{L}_i, \hat{M}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{M}_k \\ [\hat{M}_i, \hat{M}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \left( -\frac{H}{2m} \right) \end{cases}$$

$SO(4)$  群有六个生成元，记为  $\hat{O}_{ij}$ ，指标要求  $i < j; i, j = 1, 2, 3, 4$ ， $SO(4)$  的李代数为

$$[\hat{O}_{ij}, \hat{O}_{ik}] = i\hbar\hat{O}_{jk} \quad (5.13)$$

如果将我们的考虑局限在束缚定态空间，那么可以定义一个新的算符

$$\hat{N} = \sqrt{\frac{m}{2H}}\hat{M}$$

从而六个守恒量的李代数可以被表达为

$$\begin{cases} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \\ [\hat{L}_i, \hat{N}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{N}_k \\ [\hat{N}_i, \hat{N}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \end{cases}$$

我们注意到如果令  $\hat{L}_1 = \hat{O}_{23}, \hat{L}_2 = \hat{O}_{31}, \hat{L}_3 = \hat{O}_{12}, \hat{N}_i = \hat{O}_{i4}$ ，立刻可以发现是满足  $SO(4)$  李代数的。因此，在只考虑束缚态时，角动量  $\hat{\mathbf{L}}$  和约化 RL 矢量恰好对应于  $SO(4)$  的生成元。

为了理解这一对称性，我们尝试用  $SO(4)$  的双覆盖但是局域同构的  $SU(2) \times SU(2)$  群来理解这一对称性。所谓两个李群局域同构，意味着其中一个李群的生成元可以通过与另一个李群的生成元线性叠加得到。我们假设其双覆盖群的生成元为  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$ ，使得

$$\hat{\mathbf{X}} = a\hat{\mathbf{L}} + b\hat{\mathbf{N}} \quad \hat{\mathbf{Y}} = c\hat{\mathbf{L}} + d\hat{\mathbf{N}}$$

并且要求  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  是独立的  $SU(2)$  生成元, 即作为独立的角动量, 因此它们应当满足各自的角动量  $SU(2)$  对易李代数。这里我们认为  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  的李代数由  $SO(4)$  李代数诱导而来, 因此有

$$\begin{aligned} [\hat{X}_i, \hat{X}_j] &= [a\hat{L}_i + b\hat{N}_i, a\hat{L}_j + b\hat{N}_j] = (a^2 + b^2)i\hbar\varepsilon_{ijk} + ab([\hat{N}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{N}_j]) \\ &= (a^2 + b^2)i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k + 2abi\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{N}_k \stackrel{!}{=} i\hbar\hat{X}_k = i\hbar(a\hat{L}_k + b\hat{N}_k) \end{aligned}$$

这给出两个约束

$$\begin{cases} a^2 + b^2 = a \\ 2ab = b \end{cases}$$

立刻得到

$$a = \frac{1}{2} \quad b = \pm \frac{1}{2}$$

利用  $[\hat{Y}_i, \hat{Y}_j] \stackrel{!}{=} i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{Y}_k$  给出对于  $c, d$  相同的约束

$$c = \frac{1}{2} \quad d = \pm \frac{1}{2}$$

最后, 注意到

$$[\hat{X}_i, \hat{Y}_j] = [a\hat{L}_i + b\hat{N}_i, c\hat{L}_j + d\hat{N}_j] = (ac + bd)i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k + (ad + bc)i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{N}_k \stackrel{!}{=} 0$$

因此有约束

$$ac + bd = 0 \quad ad + bc = 0$$

因此可以选择  $b = \frac{1}{2}, d = -\frac{1}{2}$ , 最终得到局域同构的  $SU(2) \times SU(2)$  的生成元为

$$\hat{\mathbf{X}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{N}}) \quad \hat{\mathbf{N}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{N}})$$

以及

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{X}} + \hat{\mathbf{Y}} \quad \hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{X}} - \hat{\mathbf{Y}}$$

由于  $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$  是守恒量, 因此可以将  $\hat{H}$  表达为角动量的泛函, 进而在共同本征态下得到哈密顿量的本征系统。接下来我们证明如下的关于  $\hat{H}$  泛函形式的结论

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{N}}^2 + \hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2) = -\frac{1}{2}m\alpha^2$$

**证明.** 根据  $\hat{\mathbf{M}}$  的定义, 得到

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{M}}^2 &= \left( i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} - \frac{\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{m} - \alpha \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right)^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{m^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}})^2}{m^2} + \alpha^2 - \frac{i\hbar}{m^2} ([\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{p}}] + [\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}]) \\ &\quad - \frac{i\alpha\hbar}{m} \left( \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) + \frac{\alpha}{m} \left( [\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{p}}\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}] + [\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{p}}] \right) \end{aligned}$$

利用方向性矢量算符的角动量叉乘(5.9)，得到

$$\left(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}\right)^2 + \left(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right)^2 = \left(\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}\right)^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (5.14)$$

根据角动量混合积的结果(5.8)，我们有

$$\left[\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}}\right] + \left[\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{p}}\right] = 2i\hbar \hat{\mathbf{p}}^2 + 0 = 2i\hbar \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (5.15)$$

单位距离算符的对易律(5.12)，我们有

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}\right] = \sum_i \left[\hat{p}_i, \frac{\hat{r}_i}{r_0}\right] = i\hbar \sum_i \frac{\hat{r}_i^2 - r^2}{r_0^3} = i\hbar \frac{\hat{\mathbf{r}}^2 - 3r^2}{r_0^3} = -\frac{2i\hbar}{r_0}$$

从而得到

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}\right] + 2\hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} = \frac{2}{r_0}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar) \quad (5.16)$$

最后再根据矢量算符的叉乘(5.7)，我们有

$$\left[\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}\right] + \left[\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}}\right] = \hat{\mathbf{L}} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} \times \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0}\right) + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} \cdot (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r_0} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r_0} (2i\hbar \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) = \frac{2}{r_0} (i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{L}}^2) \quad (5.17)$$

将(5.14)(5.15)(5.16)(5.17)代回到  $\hat{\mathbf{M}}^2$  的表达式中，得到

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{M}}^2 &= -\frac{\hbar^2}{m^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} + \alpha^2 - \frac{i\hbar}{m^2} \cdot 2i\hbar \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{i\alpha\hbar}{m} \cdot \frac{2}{r_0} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar) + \frac{\alpha}{m} \cdot \frac{2}{r_0} (i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{L}}^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{m^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} + \alpha^2 + \frac{2\hbar^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} - \frac{2i\alpha\hbar}{mr_0} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar) + \frac{2\alpha}{mr_0} (i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{L}}^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{m^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} + \alpha^2 - \frac{2\alpha\hbar^2}{mr_0} - \frac{2\alpha}{mr_0} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ &= (\hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2) \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m^2} - \frac{2\alpha}{mr_0} \right) + \alpha^2 = (\hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2) \frac{2\hat{H}}{m} + \alpha^2 \stackrel{!}{=} \frac{2\hat{H}}{m} \hat{N}^2 \end{aligned}$$

从而我们得到

$$\hat{H} (\hat{N}^2 + \hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2) = -\frac{m\alpha^2}{2}$$

□

由于  $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{N}] \neq 0$  并且  $\hat{N}$  不是角动量，因此它的本征值并不清楚。我们将上式换到同为角动量的  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  基组下

$$(2\hat{\mathbf{X}}^2 + 2\hat{\mathbf{Y}}^2 + \hbar^2) \hat{H} = -\frac{m\alpha^2}{2} \quad (5.18)$$

由于  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  均为守恒量，因此在  $\hat{H}, \hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  的共同本征表象  $|j_x, j_y, E_n\rangle$  下，我们预期有

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{X}}^2 |j_x, j_y, E_n\rangle = j_x(j_x + 1)\hbar^2 |j_x, j_y, E_n\rangle \\ \hat{\mathbf{Y}}^2 |j_x, j_y, E_n\rangle = j_y(j_y + 1)\hbar^2 |j_x, j_y, E_n\rangle \\ \hat{H} |j_x, j_y, E_n\rangle = E_n |j_x, j_y, E_n\rangle \end{cases}$$

在期望值意义下, (5.18)将有

$$(2j_x(j_x + 1) + 2j_y(j_y + 1) + 1)\hbar^2 E_n = -\frac{m\alpha^2}{2}$$

从而得到库伦势场的能级形式为

$$E_n = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{2j_x(j_x + 1) + 2j_y(j_y + 1) + 1}$$

这一能级的简并子空间中,  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  是独立的角动量守恒量, 因此  $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}$  生成的量子转动给出这一简并子空间的维度为  $(2j_x + 1)(2j_y + 1)$ 。此处可以证明  $j_x = j_y$ , 这是因为  $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{N}}$  在内积意义上正交, 即  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$ , 从而得到

$$\hat{\mathbf{X}}^2 - \hat{\mathbf{Y}}^2 = \left( \frac{\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{N}}}{2} \right)^2 - \left( \frac{\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{N}}}{2} \right)^2 = 0$$

**证明.** 我们直接验证  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{N}}$  和  $\hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$  的结果。注意到

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{L}} \cdot \sqrt{\frac{-m}{2\hat{H}}} \left( i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} - \frac{\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{m} - \frac{\alpha \hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right) = -\sqrt{\frac{-m}{2\hat{H}}} \hat{\mathbf{L}} \cdot \left( \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}} - \frac{\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}}{m} - \frac{\alpha \hat{\mathbf{r}}}{r_0} \right)$$

由于  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = 0$  以及

$$[\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}}) = i\hbar \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$$

我们得到

$$\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{N}} = 0$$

类似地, 我们也可以证明  $\hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = 0$ 。于是我们就有

$$\hat{\mathbf{X}}^2 - \hat{\mathbf{Y}}^2 = \left( \frac{\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{N}}}{2} \right)^2 - \left( \frac{\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{N}}}{2} \right)^2 = \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{N}} + \hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{2} = 0$$

□

因此, 能级变为

$$E_n = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{4n(n+1)+1} \quad d = (2n+1)^2 \quad n \in \mathbb{Z}$$

### 5.3 空间反演对称

前面两节主要是在连续对称性下进行讨论的。可以用简单连通李群所描述的连续对称性都存在无穷小的生成元, 这一生成元直接给出了系统的厄米守恒量的形式。但量子系统中, 更多的是用有限群所描述的离散对称性。本节和后面几节我们将讨论几种经典的离散对称性对量子系统的影响。



数学上，空间反演操作总是将空间场点  $\mathbf{r}$  主动变换到  $-\mathbf{r}$  场点。物理上，我们使用一个么正算符  $\hat{P}$  来描述系统的空间反演，基于数学上的缘故，我们总是要求它对几种基本的力学量算符有如下的操作

$$\hat{P}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{P} = -\hat{\mathbf{r}} \quad \hat{P}^\dagger \hat{\mathbf{p}} \hat{P} = -\hat{\mathbf{p}} \quad \hat{P}^\dagger \hat{\mathbf{J}} \hat{P} = \hat{\mathbf{J}} \quad (5.19)$$

即坐标和动量在空间反演下反号，但是角动量不改变，即在空间反演下，转动操作保持不变。等价地，这意味着宇称算符  $\hat{P}$  和坐标  $\hat{\mathbf{r}}$ 、动量算符  $\hat{\mathbf{p}}$  反对易，和角动量算符  $\hat{\mathbf{J}}$  则是对易的。

我们来说明为什么(5.19)和数学上是自洽的。我们记量子态在空间反射后的结果记为  $|\alpha\rangle_P = \hat{P}|\alpha\rangle$ ，于是坐标的期望值

$$\langle \alpha_P | \hat{\mathbf{r}} | \alpha_P \rangle = \langle \alpha | \hat{P}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{P} | \alpha \rangle = -\langle \alpha | \hat{\mathbf{r}} | \alpha \rangle$$

坐标算符在任意量子态下的期望值就对应于空间场点，因此用  $\hat{P}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{P} = -\hat{\mathbf{r}}$  所描述的空间反演变换和数学的描述等价。事实上，根据反对易关系，就有

$$\hat{\mathbf{r}}(\hat{P}|\mathbf{r}\rangle) = -\hat{P}\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = -\mathbf{r}(\hat{P}|\mathbf{r}\rangle)$$

因此，选择合适的规范，我们也会得到空间反演对坐标算符本征态的作用

$$\hat{P}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle$$

从而宇称算符  $\hat{P}$  成为平方、么正、厄米的算符，其本征值只能是  $\pm 1$ ，对应于偶宇称和奇宇称。

接下来说明动量的变换与数学上的反演操作等价。由于动量是无穷小平移操作的生成元，因此我们可以考察空间反演操作和无穷小平移操作的的对易性。对于一个坐标本征态  $|\mathbf{r}\rangle$ ，先进行空间反演再做无穷小平移，和先做一个**反向的**无穷小平移再做一个空间反演是等效的，即

$$(1 - i\hat{\mathbf{p}}d\mathbf{r}/\hbar)\hat{P}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r} + d\mathbf{r}\rangle = \hat{P}(1 + i\hat{\mathbf{p}}d\mathbf{r}/\hbar)|\mathbf{r}\rangle$$

很自然地我们就能够给出

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{P} = -\hat{P}\hat{\mathbf{p}}$$

关于角动量的反演变换不变，主要是因为空间反演只是改变了观察转动的视角，并不改变转动本身，数学上则是因为空间反演在坐标表象下的表示是符号矩阵，它总是和角动量所生成的转动的表示矩阵对易。由于角动量是  $SU(2)$  量子转动的生成元，因此这意味着空间反演  $\hat{P}$  与所有的量子转动  $\hat{R}$  也都对易。如果是轨道角动量  $\hat{\mathbf{L}}$ ，由于它可以表达为坐标和动量算符的泛函，因此它与空间反演的对易性是和坐标、动量与空间反演的反对易性相自洽的。

在空间反演下反号，即具有奇宇称的算符矢量称为**矢量**，而在空间反演下不变，即具有偶宇称的算符矢量被称为**赝矢量**。在对正交群  $O(3)$  的表示中，矢量和赝矢量可以分别负载它的矢量标识和赝矢量表示。对于  $SO(3) < O(3)$  中的群元，矢量表示和赝矢量表示的结果是一致的，但对于  $\hat{P}O(3)$  直和子群，由于矢量和赝矢量的奇偶宇称意味着空间反演操作在两种表示下的表示矩阵刚好相反，因此这一直和子群在两种表示下的表示矩阵也刚好相反。有意思的一点是，直觉上来讲  $\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{L}$  都是属于  $\mathbb{R}^3$  的矢量，为什么在空间反演下具有不同的行为？我们可以理解所有的空间反

演仅仅对于  $\mathbf{r}$  所属于的  $\mathbb{R}^3$  空间上, 而  $\mathbf{p}$  并不属于  $\mathbb{R}^3$ , 而是属于以坐标  $\mathbb{R}^3$  的纤维上, 角动量同理。而所谓的空间反演, 仅仅只是对于坐标  $\hat{\mathbf{r}}$  所处的空间进行 (存疑, 我的个人理解)

在坐标表象下, 我们定义波函数的空间反演操作为

$$P\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}|\mathbf{r}\rangle\psi \equiv \langle -\mathbf{r}|\psi \rangle = \psi(-\mathbf{r})$$

我们有

$$P\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\hat{P}|\psi \rangle$$

因此, 如果量子态  $|\psi\rangle$  具有确定的宇称  $\lambda$ , 我们就有

$$P\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \langle \mathbf{r}|\hat{P}|\psi \rangle = \lambda\psi(\mathbf{r})$$

从而波函数的宇称, 完全由所处量子态  $|\psi\rangle$  的宇称所决定。值得注意的是, 尽管算符  $\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}$  具有奇宇称, 但按照我们对量子态的宇称的定义, 有

$$\hat{P}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle \neq \pm|\mathbf{r}\rangle$$

因此它们的本征态不具有确定的宇称, 这本质上是因为坐标算符  $\hat{\mathbf{r}}$ 、动量算符  $\hat{\mathbf{p}}$  和空间反演  $\hat{P}$  是反对易而不是对易的。但由于角动量是和  $\hat{P}$  对易的, 因此角动量  $\hat{\mathbf{L}}$  的本征态  $|jm\rangle$  具有确定的宇称, 对于轨道角动量来说, 总是有

$$\hat{P}|j, m\rangle_{orbit} = (-1)^j |j, m\rangle_{orbit}$$

这一事实我们可以从坐标表象下角动量本征态波函数的形式中给出验证

$$\langle \mathbf{r}|j, m\rangle = f(r_0)Y_{jm}(\theta, \phi) = f(r_0)f_{jm}P_j^m(\cos\theta)e^{im\phi}$$

其中连带勒让德多项式  $P_n^m(x) = \frac{1}{2^n n!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{n+m}}{dx^{n+m}} (x^2-1)^n$  会导致

$$P_n^m(-x) = (-1)^{n+m} P_n^m(x)$$

因此立刻就有

$$\begin{aligned} \psi_{jm}(-\mathbf{r}) &= f(r_0)f_{jm}P_j^m(-\cos\theta)e^{im(\phi+\pi)} = f(r_0)f_{jm}(-1)^{j+m}P_j^m(\cos\theta)(-1)^me^{im\phi} = (-1)^{n+2m}\psi(\mathbf{r}) \\ &= (-1)^j\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

这意味着

$$\hat{P}|jm\rangle = (-1)^j |jm\rangle$$

因此角动量的本征态取决于该本征态所处的不可约子空间。不可约子空间量子数  $j$  为奇数时, 空间内的量子态具有奇宇称; 不可约子空间量子数  $j$  为偶数时, 空间内的量子态具有偶宇称。

如果算符  $\hat{A}$  和量子态  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  具有确定的宇称, 我们记为  $\hat{P}|\alpha\rangle = \lambda_\alpha|\alpha\rangle, \hat{P}|\beta\rangle = \lambda_\beta|\beta\rangle, \hat{P}\hat{A}\hat{P}^\dagger = \lambda_a\hat{A}$ , 于是我们注意到

$$\langle \alpha|\hat{A}|\beta\rangle = \langle \alpha|\hat{P}^\dagger\hat{P}\hat{A}\hat{P}^\dagger|\beta\rangle = \lambda_\alpha\lambda_a\lambda_\beta\langle \alpha|\hat{A}|\beta\rangle$$

那么如果矩阵元  $\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle$  非零，就一定要求

$$\lambda_a = \lambda_\alpha \lambda_\beta$$

换言之：算符总是挑选与之宇称匹配的宇称态。一个自然的结论是：奇宇称算符在任何确定宇称态中的期望值一定为零，从而我们有

- Laporte 定则：如果  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  都有确定的宇称，那么  $\langle \alpha | \hat{r} | \beta \rangle \neq 0$  成立的必要条件，是  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  宇称相反。这是在辐射跃迁中的一个跃迁选择定则
- 宇称守恒的系统的所有非简并定态中，坐标算符和动量算符的期望值一定为零。这是因为宇称守恒系统的非简并定态一定具有确定宇称，而坐标  $\hat{r}$  和动量  $\hat{p}$  都是奇宇称算符。

## 5.4 时间反演

在数学上，我们以  $t \rightarrow -t$  的坐标变换描述时间反演操作。由于动力学是由含时微分方程所描述，因此时间反演本质上描述了动力学演化的反演。举一个经典物理学中的情况为例：牛顿力学中质点动力学被描述为

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V$$

会给出一个运动解  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ 。如果进行时间反号操作，那么动力学方程没有出现改变，因此  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(-t)$  也是这一动力学方程的解。例如，若质点在  $t_1$  时刻处于某一点  $A$ ，经过一段时间的加速运动，在  $t_2$  时刻到达  $B$  点；那么时间反演以后，相当于质点在  $-t_2$  时刻从  $B$  点出发，经过一段时间的减速运动，在  $-t_1$  时刻到达  $A$  点。注意，经过时间反演操作以后的动力学演化，时间仍然是正向流动的。

接下来考察电磁场中的质点。由于在电磁场中的质点会受到洛伦兹力

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

由于在牛顿力学中已经指出，经过时间反演以后，质点的受力不会改变，但质点的速度会出现变化  $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$ ，因此时间反演一定会对电磁场做出如下变化

$$\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E} \quad \mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$$

由于电流密度  $\mathbf{j} = nq\mathbf{v}$ ，因此经过时间反演也有  $\mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}$ 。因此无磁荷的 Maxwell 方程组在时间反号操作下也保持形式不变。

在量子力学下，对于一个哈密顿量不含时的实系统，在坐标表象下，由

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

在时间反号操作下，我们就有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, -t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, -t)$$

需要注意的是,  $\Psi(\mathbf{r}, -t)$  服从的是  $-\hat{H}$  作为哈密顿量的系统的动力学, 形式改变。但如果两边做复共轭, 我们就会得到另一个满足原始哈密顿量  $\hat{H}$  所驱动的解

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi^*(\mathbf{r}, t)$$

因此在量子力学中, 一个量子态  $|\psi(t)\rangle$  在坐标表象下的形式  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  的满足动力学的时间反演态是  $\Psi^*(\mathbf{r}, -t)$ 。这对应于另一个量子态  $\mathbb{I}|\Psi(-t)\rangle$ , 一方面它需要对时间参量  $t$  进行反号操作, 另一方面需要对在坐标基矢  $|\mathbf{r}\rangle$  的所有叠加系数取复共轭  $\mathbb{I}$ 。这启发我们, 时间反演操作  $\hat{\mathcal{T}}$  应当是一个反线性的操作, 从而应当是一个反线性么正算符。

我们定义一个复共轭算符  $\mathbb{I}$ , 它对于复数  $a$  和一个被预先指定的本征态  $|a_i\rangle$  的效果为

$$\mathbb{I}a = a^* \mathbb{I} \quad \mathbb{I}|a_i\rangle = |a_i\rangle$$

于是我们就有

$$\mathbb{I}|\psi\rangle = \mathbb{I} \sum_n \langle a_n | \psi \rangle |a_n\rangle = \sum_n \langle a_n | \psi \rangle^* \mathbb{I}|a_n\rangle = \sum_n \langle a_n | \psi \rangle^* |a_n\rangle$$

记任意一个算符  $\hat{A}$  作用在量子态  $|\psi\rangle$  上得到的新量子态为  $|A\psi\rangle$ , 于是由  $\hat{A}|\psi\rangle \equiv |A\psi\rangle$ , 以及  $\langle A\psi| = (\hat{A}|\psi\rangle)^\dagger$ 。容易验证<sup>1</sup>

$$\langle \mathbb{I}\psi | \hat{M} | \mathbb{I}\phi \rangle = \mathbb{I}(\langle \psi | \hat{M} | \phi \rangle) = \langle \psi | \hat{M} | \phi \rangle^*$$

由于任意一个反线性么正算符  $\hat{A}$  可以表示为一个么正算符  $\hat{U}$  和复共轭算符  $\mathbb{I}$  的乘积, 从而我们有

$$\langle A\psi | A\phi \rangle = \langle U\mathbb{I} | U\mathbb{I}\phi \rangle = \langle \mathbb{I}\psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \mathbb{I}\phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle$$

另外, 对于一个经历反么正算符作用的量子态的矩阵元形式, 我们有

$$\langle \hat{A}\psi | \hat{M} | \hat{A}\phi \rangle = \langle \mathbb{I}\psi | \hat{U}^\dagger \hat{M} \hat{U} | \mathbb{I}\phi \rangle = \left\langle \psi \left| \left( \hat{U} \mathbb{I} \right)^\dagger \hat{M} \left( \hat{U} \mathbb{I} \right) \right| \phi \right\rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{M} \hat{A} | \phi \rangle^*$$

相比于么正算符, 这里多出了一个取复共轭的操作。

我们记量子态  $|\psi\rangle$  的时间反演为  $|\tilde{\psi}\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\psi\rangle$ , 由于要求坐标算符在时间反演下保持不变, 这意味着在期望值意义下, 反演态的坐标期望和原始态的坐标期望保持一致。这是能够满足的, 因为

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathcal{T}} | \psi \rangle^* \stackrel{!}{=} \langle \psi | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle^*$$

从而必须有  $\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathbf{r}}$ 。类似地, 反演态的动量期望值为原始态动量期望值的负值, 即有

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathbf{p}} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{T}} | \psi \rangle^* \stackrel{!}{=} -\langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle^*$$

从而有  $\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{T}} = -\hat{\mathbf{p}}$ , 即动量算符和时间反演算符反对易。这种坐标和动量变换的不同, 来自于正则对易关系不依赖时间反演与否的必然要求, 即

$$\hat{\mathcal{T}}^\dagger [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] \hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}} (3i\hbar) \hat{\mathcal{T}} = -3i\hbar = -[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] \stackrel{!}{=} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{T}}] \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathcal{T}} = -\hat{\mathbf{p}}$$

<sup>1</sup>读者自行证明, 我懒得敲了.jpg

事实上, 对于反对易算符  $\hat{A}, \hat{B}$ ,  $\hat{A}$  算符总是将  $\hat{B}$  的某一个本征态  $|b\rangle$  变换到  $|-b\rangle$  的本征子空间中。于是若取  $\hat{A}$  为时间反演算符,  $\hat{B}$  为动量算符, 就有  $\hat{T}|p\rangle = -|p\rangle$ 。根据坐标算符和动量算符的对易性, 我们很容易得知轨道角动量  $\hat{L}$  也和时间反演算符反对易, 即在时间反演操作下, 轨道角动量也反号。

对于角动量, 其与时间反演的反对易性与  $SU(2)$  的对易代数自洽, 即

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \hat{T}^\dagger [\hat{J}_i, \hat{J}_j] \hat{T} = \hat{T}^\dagger i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \hat{T} = -i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{T}^\dagger \hat{J}_k \hat{T} \stackrel{!}{=} i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{T}_k$$

从轨道角动量来看, 这又同时与坐标、动量与时间反演操作的对易、反对易是自洽的。

最后, 时间反演的反线性也可以从运动反演操作中说明。考虑一个粒子从点  $A$  出发, 经过无穷小时间到达  $B$  点。那么  $B$  点的反演态  $|\tilde{b}\rangle$  有两种方式给出。第一种, 从  $A$  正向时间演化到  $B$ , 然后时间反号; 第二种, 在  $A$  点时间反号, 然后逆向时间演化, 从而

$$\hat{T}\hat{U}(dt) = \hat{U}(-dt)\hat{T}$$

这意味着

$$\hat{T}(i\hat{H}) = -i\hat{H}\hat{T}$$

如果  $\hat{T}$  是线性的, 那么  $\hat{H}$  和  $\hat{T}$  是反对易的, 时间反演操作就会改变系统的能级, 这是不合法的。只有当  $\hat{T}$  是反线性时, 才能够保证反演操作不改变系统能级。

下面我们考虑坐标和动量表象下时间反演操作对波函数的效果, 在这里我们假设坐标本征态是时间反演不变的。我们可以验证

$$\hat{T}|\psi\rangle = \int d\mathbf{x} \hat{T}\psi(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle = \int d\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x})|\mathbf{x}\rangle$$

从而时间反演态的波函数变为  $\psi(\mathbf{x})^*$ 。类似地, 动量表象波函数变为  $-\phi(\mathbf{p})^*$ 。因此, 如果一个量子态是时间反演对称的, 那么它的坐标表象波函数应当是实函数, 动量表象波函数应当满足反相共轭性。

对于角动量表象, 角动量与时间反演的反对易性, 导致角动量的本征态一般不是时间反演的本征态。由于时间反演算符  $\hat{T}$  与角动量算符反对易, 但是与角动量模平方对易, 因此它会将角动量本征态的分量量子数变号

$$\hat{T}|jm\rangle = f(j, m)|j, -m\rangle$$

接下来定出  $f(j, m)$ 。注意到

$$\hat{J}_+ \hat{T}|jm\rangle = \hat{J}_+ f(j, m)|j, -m\rangle = f(j, m)c_+(j, m)|j, -m+1\rangle$$

另一方面,

$$\hat{J}_+ \hat{T}|j, m\rangle = -\hat{T} \hat{J}_- |j, m\rangle = -T c_-(j, m)|j, m-1\rangle = -c_-(j, m)\hat{T}|j, m-1\rangle = -c_-(j, m)f(j, m-1)|j, 1-m\rangle$$

因此我们有

$$\frac{f(j, m)}{f(j, m-1)} = -\frac{c_-(j, m)}{c_+(j, m)} = -1$$

我们可以自洽地认为

$$f(j, m) = (-1)^m$$

之所以这样选择,是为了和轨道角动量的时间反演在坐标表象下的形式相自洽。我们知道,坐标表象下轨道角动量的本征波函数为

$$\psi_{j,m}(\theta, \phi) = f_{jm} P_j^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

时间反演的效果相当于对这一波函数取复共轭

$$\psi_{j,m}^*(\theta, \phi) = f_{jm} P_j^m(\cos \theta) e^{-im\phi} = (-1)^m f_{j,-m} P_j^{-m}(\cos \theta) e^{-im\phi} = (-1)^m \psi_{j,-m}(\theta, \phi)$$

从而有

$$\hat{T} |j, m\rangle = (-1)^m |j, -m\rangle$$

根据这一结果,我们可以发现时间反演算符的平方  $\hat{T}^2$  作用在角动量本征态上,总是有

$$\hat{T}^2 |j, m\rangle = (-1)^{2m} |j, m\rangle = (-1)^{2j} |j, m\rangle$$

本征值为  $\pm 1$ , 取决于  $m$  为整数还是半整数。这导致费米子的自旋态在两次时间反演后不会回到自身,而是多出一个  $-1$  的相位。进一步,任意实空间状态和整数自旋的自旋态都是  $\hat{T}^2$  的  $+1$  本征态,而半整数自旋系统的任意自旋态,都是  $\hat{T}^2$  的  $-1$  本征态。事实上,如果总是假设自旋部分和空间部分是分离的,则所有的量子态也都是  $\hat{T}^2$  的本征态,本征值取决于整数自旋还是半整数自旋。

现在考虑一个具有**时间反演对称**的系统,即  $[\hat{H}, \hat{T}] = 0$ , 在时间演化的意义上,这并不对应一个有意义的守恒量。从对易的角度来看,非简并定态一定是时间反演对称态,某一表象下的波函数满足共轭或者反相共轭特征。此时,如果系统具有**半整数自旋**,那么所有的半整数自旋态都一定不是  $\hat{T}$  的本征态,进而所有的定态都不是时间反演  $\hat{T}$  的本征态,有  $\hat{T} |E_n\rangle \neq |E_n\rangle$ 。但它又同时是与  $\hat{T}$  对易的哈密顿量的本征态,即  $\hat{H} |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle$ , 因此  $\hat{T} |E_n\rangle$  一定给出与  $|E_n\rangle$  具有同一本征能量的另一个量子态。这意味着,所有的能量本征子空间都高于一维,存在简并。这一简并被称为 **Kramers 简并**, 它的解除需要解除哈密顿量的时间反演对称,最常见的办法是加入外磁场项。

## 5.5 晶格平移算符

对于一般的有限大小平移算符,总是可以用无穷小平移算符得到。晶格平移也可以按照这样的方式定义,但我们要求平移的参数是一些离散的数值  $\mathbf{l}$ 。

作为平移算符,我们总是要求它对坐标本征态具有如下的作用

$$\hat{T}(\mathbf{l}) |\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{l}\rangle$$

按照期望值的意义,这就同样要求

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{l}} | \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r} + \mathbf{l} \stackrel{!}{=} \langle \mathbf{r} + \mathbf{l} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} + \mathbf{l} \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{T}^\dagger(\mathbf{l}) \hat{\mathbf{r}} \hat{T}(\mathbf{l}) | \mathbf{r} \rangle$$

即要求

$$\hat{T}(\mathbf{l})^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{T}(\mathbf{l}) = \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{l}}$$

一个推论是，对于任意的以  $\mathbf{l}$  为周期的周期泛函  $f(\hat{\mathbf{r}})$ ，都一定与  $\hat{T}(\mathbf{l})$  的平移是对易的，这是因为

$$\hat{T}(\mathbf{l})^\dagger f(\hat{\mathbf{r}}) \hat{T}(\mathbf{l}) = f(\hat{\mathbf{r}} + \mathbf{l}) = f(\hat{\mathbf{r}})$$

考虑一个一维周期边界的格点系统，并且势场满足  $V(\hat{x}) = V(\hat{x} + n\hat{a})$ 。我们假设  $|n\rangle$  是局域在第  $n$  个原子附近的 Wannier 基矢。由于对称性，因此晶格平移  $\hat{T}(a)$  具有和哈密顿量共同的本征态，可以证明  $\hat{T}(a)$  的本征态可以写为 Wannier 基矢的相位叠加，即

$$\hat{T}(a) |\theta\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle \quad |\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n\rangle$$

验证是直接的，我们有

$$\hat{T}(a) |\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} \hat{T}(a) |n\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n+1\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle$$

下面我们来说明  $|\theta\rangle$  是布洛赫波，这是因为

$$\langle x | \hat{J}(a) | \theta \rangle = \langle x - a | \theta \rangle \stackrel{!}{=} e^{-i\theta} \langle x | \theta \rangle$$

引入波矢  $k = \theta/a$ ，则可以重新标记  $|\theta\rangle \equiv |k\rangle$ ，我们假设  $\langle x | k \rangle = f(k, x) e^{ikx}$ ，则上式有

$$\langle x - a | k \rangle = f(k, x - a) e^{ik(x-a)} = e^{-ika} f(k, x) e^{ikx} = f(k, x) e^{ik(x-a)}$$

因此  $f$  函数也是以晶格常数为周期的函数。从而可以得到  $|k\rangle$  在坐标表象下具有布洛赫波的形式，即一个周期函数和一个单位模的相位调制因子的乘积形式  $\psi_k(x) = f(k, x) e^{-ikx}$ 。有意思的是， $|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka} |n\rangle$  就相当于布洛赫函数的 Wannier 展开。我们可以得到，作为晶格平移算符  $\hat{T}(a)$  本征态的布洛赫波  $|k\rangle$  也一定是具有晶格周期势场的哈密顿量  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x)$  的本征态，将布洛赫波态代入本征方程

$$\hat{H} |k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-inka} \hat{H} |n\rangle = \sum_{mn} e^{-ikna} |m\rangle \langle m | \hat{H} | n \rangle = \sum_{mq} e^{ik(m+q)a} |m\rangle \langle m | \hat{H} | m+q \rangle \quad (5.20)$$

由于哈密顿量  $\hat{H}$  与晶格平移算符  $\hat{T}(a)$  对易，因此 Wannier 态下的哈密顿矩阵元总是有  $\langle m+1 | \hat{H} | n+1 \rangle = \langle m | \hat{T}^\dagger(a) \hat{H} \hat{T}(a) | n \rangle = \langle m | \hat{H} | n \rangle$ 。为此，我们不妨记  $H_q = \langle m | \hat{H} | m+q \rangle$ ，从而

$$\hat{H} |k\rangle = \sum_{m,q} e^{ik(m+q)a} H_q |m\rangle = \left( \sum_q e^{ikq} H_q \right) |k\rangle$$

从而布洛赫态是具有晶格平移对称的哈密顿量的本征态，其本征值为相距为  $q$  两 Wannier 态下哈密顿量均值的离散傅里叶变换，即

$$E_k = \sum_{q=-\infty}^{\infty} H_q e^{ikqa}$$

如果势场同时还具有空间反演对称，则

$$H_{n-m} = H_{nm} = \langle n | \hat{H} | m \rangle = \langle n | \hat{P}^\dagger \hat{H} \hat{P} | m \rangle = \langle -n | \hat{H} | -m \rangle = \hat{H}_{m-n}$$

此时哈密顿量的本征值  $E_k$  可以进一步化简为单边求和的形式

$$E_k = H_0 + 2 \sum_{n>0} \cos(nka) H_n$$

在上述能级的求和中，需要对一半的格点，即对所有的正  $n$  进行求和。考虑到  $H_n = \langle x | \hat{H} | x+n \rangle$  代表两个格点之间的跃迁。如果考虑紧束缚近似，即只有最近邻的跃迁项需要被考虑，那么就有

$$E_k = H_0 + 2H_1 \cos k$$

实际上，在 Wannier 表象下，哈密顿量具有形式

$$\hat{H} = \sum_{nm} H_{n-m} |n\rangle \langle m| = \sum_{mq} H_q |m+q\rangle \langle m|$$

当只考虑对角项  $q=0$  时，所有的 Wannier 基矢都是  $\hat{H}_0$  的本征态，并且能级全部简并为  $H_0$ ，这对应于格点之间的势垒极高，从而格点之间的量子隧穿被完全禁闭，于是粒子被束缚在势能的最低点，不能在整个固体发生巡游。但如果非对角项  $\hat{H}_1$  起效，则  $|n\rangle$  不再是本征态，简并解除，解除后非简并的本征态也必须具有和哈密顿量一致的平移对称性。随着电子的公有化程度加强，能级简并最终被完全解除，能级由原来的  $H_0$  一条，劈裂成了一条能带。



## 第六章 微扰论与量子力学中的相位

完全解决一个量子力学问题，大致可以被认为实现了如下两个核心步骤：给出了描述系统的严格哈密顿量  $\hat{H}$ ，以及给出这一严格哈密顿量的严格本征系统。对于有限维 Hilbert 空间的系统，严格求解是理论可行的，但计算复杂度显然会随着空间的维数增加而增加。尤其是对于无穷维，特别是不可列无穷维（例如对于粒子轨道运动的描述），除非哈密顿量有很漂亮的形式<sup>1</sup>，否则大多数情况下我们总无法严格给出它的本征系统。典型的具有无穷维 Hilbert 空间的系统是单粒子在某一形式势场的轨道运动，目前只有当势场形式是一次反比的中心势场，或者是二次正比的谐振子势场，已经有了漂亮的严格解形式。

但很显然，绝大部分量子系统或者量子模型要么本身就不可严格求解，要么理论可行，但计算量轻易地超过了人类可预见的算力上限。所幸，在这大部分量子系统与量子模型中，有相当一部分可以被视为是在可解模型的基础上引入的修正，或者只需要视为在可解模型上引入小修正就可以获得足够多的物理信息。即，认为这一类系统的哈密顿量总是具有这样的形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}$$

其中  $\hat{H}_0$  是已经彻底求解的主要部分（不含时），而  $\hat{h}$  是在其基础上所给出的修正（可以含时）。本章所讨论的微扰理论认为，由于  $\hat{h}$  足够“小”，使得严格哈密顿量的本征系统几乎都由可解主部  $\hat{H}_0$  所决定，而微扰部分  $\hat{h}$  只会给出定量上的修正。

### 6.1 不含时微扰论的 Rayleigh—Schrodinger 理论

本章首先讨论  $\hat{h}$  不含时的情形。为了衡量微扰的小量阶数，我们可以从  $\hat{h}$  中提取一个无量纲小量  $\lambda$ ，从而严格哈密顿量可以额写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{h}$$

我们记  $E_\alpha, |E_\alpha\rangle$  是  $\hat{H}_0$  的本征态。作为可解主部的本征系统，在以下的讨论中，我们将默认所有的  $E_\alpha$  与  $|E_\alpha\rangle$  都是已知信息。

作为微扰，我们认为  $\lambda \hat{h}$  的引入不会对本征系统整体的结构造成破坏，它只会每一个本征态  $|E\rangle_\alpha$  作出分别的扰动。对某一个  $|E_\alpha\rangle$  的扰动，可以按照微扰小量  $\lambda$  的阶数，被展开为

$$|E_\alpha\rangle_f = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |E_\alpha^{(i)}\rangle \quad E_{\alpha,f} = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_\alpha^{(i)}$$

<sup>1</sup>一般而言要求哈密顿量中存在足够多的守恒量，这些守恒量可以天然地提供一些好量子数。而由这些量子数还不能确定的部分，在历史上有成熟的微分方程理论可以给出严格解。例如氢原子系统中由于角动量的守恒，可以将角向运动部分完全用角动量的量子数标记，剩余的径向自由度所遵从的径向方程，是标准的拉盖尔方程。

这里  $|E_\alpha^{(i)}\rangle$  和  $E_\alpha^{(i)}$  是对第  $\alpha$  个本征系统的第  $i$  阶修正。按照这样的记号, 修正哈密顿量的本征方程应当有

$$\hat{H} |E_\alpha\rangle_f = E_{\alpha,f} |E_\alpha\rangle_f$$

从而得到

$$\begin{aligned} (\hat{H} + \lambda \hat{h}) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |E_\alpha^{(i)}\rangle &= \sum_{i=0}^{\infty} \left( \lambda^i \hat{H}_0 |E_\alpha^{(i)}\rangle + \lambda^{i+1} \hat{h} |E_\alpha^{(i)}\rangle \right) = E_0 |E_\alpha\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \left( \hat{H}_0 |E_\alpha^{(i)}\rangle + \hat{h} |E_\alpha^{(i-1)}\rangle \right) \\ &\stackrel{!}{=} \sum_{i,j=0}^{\infty} \lambda^i E_\alpha^{(i)} \lambda^j |E_\alpha^{(j)}\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E^{(i-j)} |E_\alpha^{(j)}\rangle \end{aligned}$$

这要求

$$\hat{H}_0 |E_\alpha^{(n)}\rangle + \hat{h} |E_\alpha^{(n-1)}\rangle = \sum_{j=0}^n E^{(n-j)} |E_\alpha^{(j)}\rangle$$

上式称之为**微扰主方程**, 指标  $\alpha$  标记各个量子态, 允许由  $E_\alpha = E_\beta$ , 即这里对简并情况也包含。这意味着  $n$  阶微扰修正体现在  $\hat{H}_0$  对  $n$  阶修正和  $\hat{h}$  对  $n-1$  阶修正的作用, 它们可以表示为本征态各阶微扰修正与能量修正的卷积叠加, 它有一个更常用的等价形式

$$\left[ \hat{H}_0 - E_\alpha \right] |E_\alpha^{(n)}\rangle + \left[ \hat{h} - E_\alpha^{(1)} \right] |E_\alpha^{(n-1)}\rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_\alpha^{(n-i)} |E_\alpha^{(i)}\rangle \quad (6.1)$$

### 6.1.1 非简并微扰论

下面我们考虑**非简并**的微扰理论, 即只要  $\alpha \neq \beta$ , 就一定有  $E_\alpha \neq E_\beta$ 。在非简并的情形, 我们只适用一个指标来标记各量子态  $|E_\alpha^{(i)}\rangle$ , 不同的指标  $\alpha$  所对应的能量此时一定不同。另外, 我们假定原始完备集  $|E_\alpha\rangle$  已经正交归一。

首先考虑一阶修正。在微扰主方程(6.1)中令  $n=1$ , 我们有

$$\left[ \hat{H}_0 - E_\alpha \right] |E_\alpha^{(1)}\rangle + \left[ \hat{h} - E_\alpha^{(1)} \right] |E_\alpha\rangle = 0 \quad (6.2)$$

上式两边与  $|E_\alpha\rangle$  做内积, 立刻得到

$$E_\alpha^{(1)} = \langle E_\alpha | \hat{h} | E_\alpha \rangle = h_{\alpha,\alpha}$$

立刻得到非简并能量的二阶修正。

进一步地, 将主方程(6.1)与  $|E_{n \neq \alpha}\rangle$  进行内积, 我们有

$$\begin{aligned} \langle E_n | \hat{H}_0 - E_\alpha | E_\alpha^{(n)} \rangle + \langle E_n | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha \rangle &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha \rangle + \langle E_n | \hat{h} | E_\alpha \rangle - E_\alpha^{(1)} \langle E_n | E_\alpha \rangle \\ &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha^{(1)} \rangle + \langle E_n | \hat{h} | E_\alpha \rangle \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

得到

$$\langle E_n | E_\alpha^{(1)} \rangle = \frac{\langle n | \hat{h} | \alpha \rangle}{E_\alpha - E_n} = \frac{h_{\alpha n}^*}{E_{\alpha,n}}$$

注意到  $\langle E_n | E_\alpha^{(1)} \rangle$  即为能量本征态一阶微扰修正在非微扰基组  $|E_n\rangle$  下的叠加系数，从而量子态的一阶修正即为

$$|E_\alpha^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq \alpha} \frac{h_{\alpha n}^*}{E_{\alpha n}} |E_n\rangle$$

值得注意的是，我们总是认为

$$\langle E_\alpha | E_\alpha^{(n)} \rangle = 0$$

现在考虑非简并微扰二阶修正，此时微扰主方程(6.1)应取  $n = 2$ ，得到

$$[\hat{H}_0 - E_\alpha] |E_\alpha^{(2)}\rangle + [\hat{h} - E_\alpha^{(1)}] |E_\alpha^{(1)}\rangle = E_\alpha^{(2)} |E_\alpha\rangle \quad (6.3)$$

两边对  $|E_\alpha\rangle$  做内积，可以得到二阶能量修正

$$E_\alpha^{(2)} = \langle E_\alpha | \hat{h} | E_\alpha^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, n}^*}{E_{\alpha, n}} \langle E_\alpha | \hat{h} | E_n \rangle = \sum_{n \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, n}^* h_{\alpha, n}}{E_{\alpha, n}} = \sum_{n \neq \alpha} \frac{|h_{\alpha, n}|^2}{E_{\alpha, n}}$$

如果两边对  $|E_{n \neq \alpha}\rangle$  进行内积，可以得到

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \langle E_n | \hat{H}_0 - E_\alpha | E_\alpha^{(2)} \rangle + \langle E_n | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha^{(1)} \rangle \\ &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha^{(2)} \rangle + \langle E_n | \hat{h} | E_\alpha^{(1)} \rangle - E_\alpha^{(1)} \langle E_n | E_\alpha^{(1)} \rangle \\ &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha^{(2)} \rangle + \sum_{m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^*}{E_{\alpha, m}} \langle E_n | \hat{h} | E_m \rangle - E_\alpha^{(1)} \sum_{m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^*}{E_{\alpha, m}} \langle E_n | E_m \rangle \\ &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha^{(2)} \rangle + \sum_{m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^* h_{m, n}}{E_{\alpha, m}} - E_\alpha^{(1)} \frac{h_{\alpha, n}^*}{E_{\alpha, n}} \\ &= (E_n - E_\alpha) \langle E_n | E_\alpha^{(2)} \rangle + \sum_{m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^* h_{m, n}}{E_{\alpha, m}} - \frac{h_{\alpha, \alpha} h_{\alpha, n}^*}{E_{\alpha, n}} \end{aligned}$$

从而得到

$$\langle E_n | E_\alpha^{(2)} \rangle = \sum_{m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^* h_{m, n}}{E_{\alpha, m} E_{\alpha, n}} - \frac{h_{\alpha, \alpha} h_{\alpha, n}^*}{E_{\alpha, n}^2}$$

可以看出，二阶微扰涉及到二次跃迁，即能级  $|E_n\rangle$  在  $E_\alpha^{(2)}$  中的修正与一个中间态  $|E_m\rangle$  有关，它正比于两个跃迁矩阵元的乘积，而反比于两个能隙  $E_{\alpha, n}, E_{\alpha, m}$ 。从而能级的二阶修正为

$$|E_\alpha^{(2)}\rangle = \sum_{n \neq \alpha, m \neq \alpha} \frac{h_{\alpha, m}^* h_{m, n}}{E_{\alpha, m} E_{\alpha, n}} |E_n\rangle$$

最后我们考虑任意阶修正。将一般的主方程(6.1)与  $|E_\alpha\rangle$  内积，得到

$$\langle E_\alpha | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | \alpha^{(n-1)} \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_\alpha^{(n-i)} \langle E_\alpha | E_\alpha^{(i)} \rangle \stackrel{!}{=} E_\alpha^{(n)} \quad (6.4)$$

于是就有

$$E_\alpha^{(n)} = \langle E_\alpha | \hat{h} | E_\alpha^{(n-1)} \rangle$$

从而只要已经给出前一阶量子态修正  $|E_\alpha^{(n-1)}\rangle$ , 就能立刻给出这一阶的能量修正。除此以外, 将(6.1)与  $|E_{m \neq \alpha}\rangle$  做内积, 就有

$$(E_m - E_\alpha) \langle E_m | E_\alpha^{(n)} \rangle + \langle E_m | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha^{(n-1)} \rangle = \sum_{i=1}^{n-2} E_\alpha^{(n-i)} \langle E_m | E_\alpha^{(i)} \rangle$$

则有

$$\langle E_m | E_\alpha^{(n)} \rangle = \frac{1}{E_{\alpha m}} \left[ \langle E_m | \hat{h} | E_\alpha^{(n-1)} \rangle - \sum_{i=1}^{n-1} E_\alpha^{(n-i)} \langle E_m | E_\alpha^{(i)} \rangle \right]$$

有意思的是, 三阶能量修正  $E_\alpha^{(3)}$  不需要使用二阶能量修正  $|E_\alpha^{(2)}\rangle$ 。注意到, 一阶主方程(6.2)可以与二阶本征态修正做内积, 得到

$$\langle E_\alpha^{(2)} | \hat{H}_0 - E_\alpha | E_\alpha^{(1)} \rangle + \langle E_\alpha^{(2)} | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha \rangle = \langle E_\alpha^{(2)} | \hat{H}_0 - E_\alpha | E_\alpha^{(1)} \rangle + \langle E_\alpha^{(2)} | \hat{h} | E_\alpha \rangle = 0$$

同理, 二阶微扰主方程(6.3)也可以和一阶本征态微扰做内积, 得到

$$\langle E_\alpha^{(1)} | \hat{H}_0 - E_\alpha | E_\alpha^{(2)} \rangle + \langle E_\alpha^{(1)} | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha^{(1)} \rangle \stackrel{!}{=} E_\alpha^{(2)} \langle E_\alpha^{(2)} | E_\alpha \rangle = 0$$

由上式对比可以得到

$$E_\alpha^{(3)} = \langle E_\alpha | \hat{h} | E_\alpha^{(2)} \rangle \stackrel{!}{=} \langle E_\alpha^{(1)} | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha^{(1)} \rangle = \langle E_\alpha^{(1)} | \hat{h} | E_\alpha^{(1)} \rangle - E_\alpha^{(1)} \langle E_\alpha^{(1)} | E_\alpha^{(1)} \rangle$$

通过对一阶微扰主方程与  $|E_\alpha^{(2)}\rangle$  内积和二阶微扰主方程与  $|E_\alpha^{(1)}\rangle$  内积结果进行对比而得到。另外, 这里没有办法证明任意的能量修正  $E_\alpha^{(n)}$  是实数, 只能证明能量修正到三阶是实数, 而更高阶无法证明。

### 6.1.2 简并微扰论

接下来考虑简并微扰。假设  $|E_\alpha\rangle$  是  $\hat{H}_0$  的简并本征态, 简并度为  $g$ 。此时这一完备集的正交归一性并无差别, 但存在  $|E_\alpha\rangle \neq |E_n\rangle$  却有  $E_n = E_\alpha$ 。为了说明方便, 不同的能量本征态我们不妨先用两个指标来标记, 即

$$\hat{H}_0 |E_{\alpha,f}\rangle = E_\alpha |E_{\alpha,f}\rangle$$

即用第一个指标  $\alpha$  来标记所处的本征子空间 ( $E_\alpha$ ), 而第二个指标  $f = 1, \dots, g$  用来区分同一个本征子空间 ( $E_\alpha$ ) 中的不同的简并本征态。我们先暂时不讨论近简并的情况, 只讨论出现**严格简并**, 而不同的简并子空间的本质值相差很大的情形。

在简并微扰下, 微扰主方程(6.1)应当按照上述记号约定, 被重新改写为

$$[\hat{H}_0 - E_\alpha] |E_{\alpha,f}^{(n)}\rangle + [\hat{h} - E_{\alpha,f}^{(1)}] |E_{\alpha,f}^{(n-1)}\rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_{\alpha,f}^{(n-i)} |E_{\alpha,f}^{(i)}\rangle \quad (6.5)$$

值得注意的是, 尽管在非微扰情形下, 各个量子态的能量  $E_\alpha$  只与简并子空间 ( $E_\alpha$ ) 所对应的量子数有关, 但在微扰以后, 最一般的结果简并子空间中的不同量子态也获得了不同的修正, 因此能量

的微扰应当由量子态的指标完整地标记为  $E_{\alpha,f}^{(n)}$ 。如果我们对  $(E_\alpha)$  子空间以外的一个本征态  $|E_{\beta,g}\rangle$  对其做内积，所给出的结果和非简并情形无异

$$\langle E_{\beta,g} | \hat{H} - E_\alpha | E_{\alpha,f}^{(n)} \rangle + \langle E_{\beta,g} | \hat{h} - E_{\alpha,f}^{(1)} | E_{\alpha,f}^{(n-1)} \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_{\alpha,f}^{(n-i)} \langle E_{\beta,g} | E_{\alpha,f}^{(i)} \rangle$$

从而有

$$\langle E_{\beta,g} | E_{\alpha,f}^{(n)} \rangle = \frac{1}{E_{\alpha\beta}} \left[ \langle E_{\beta,g} | \hat{h} | E_{\alpha,f}^{(n-1)} \rangle - \sum_{i=1}^{n-1} E_{\alpha,f}^{(n-i)} \langle E_{\beta,g} | E_{\alpha,f}^{(i)} \rangle \right]$$

但如果我们用  $(E_\alpha)$  子空间内的一个本征态来做内积，就有

$$\langle E_{\alpha,g} | \hat{H} - E_\alpha | E_{\alpha,f}^{(n)} \rangle + \langle E_{\alpha,g} | \hat{h} - E_{\alpha,f}^{(1)} | E_{\alpha,f}^{(n-1)} \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_{\alpha,f}^{(n-i)} \langle E_{\alpha,g} | E_{\alpha,f}^{(i)} \rangle$$

注意到左边第一项有  $\langle E_{\alpha,g} | \hat{H} - E_\alpha | E_{\alpha,f}^{(n)} \rangle = 0$ ，物理上这意味着  $|E_{\alpha,g}\rangle, |E_{\alpha,f}\rangle$  之间的能隙为零，事实上这也是非简并微扰失效的原因。于是，微扰主方程带给我们如下的结果

$$\langle E_{\alpha,g} | \hat{h} - E_{\alpha,f}^{(1)} | E_{\alpha,f}^{(n-1)} \rangle = \sum_{i=0}^{n-2} E_{\alpha,f}^{(n-i)} \langle E_{\alpha,g} | E_{\alpha,f}^{(i)} \rangle \quad (6.6)$$

我们姑且将其称之为**简并主方程**。

### A. 一阶简并微扰

为了考察简并主方程带给我们的结果，我们尝试考察一阶简并微扰，即令  $n = 1$ 。我们用原始选定的基组中的  $|E_{\alpha,g}\rangle$  对微扰主方程(6.1)做内积，就给出了简并主方程(6.6)中令  $n = 1$  的形式

$$\langle E_{\alpha,g} | \hat{h} - E_{\alpha,f}^{(1)} | E_{\alpha,f} \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

亦即要求

$$\langle E_{\alpha,g} | \hat{h} | E_{\alpha,f} \rangle \stackrel{!}{=} E_{\alpha,f}^{(1)} \delta_{gf} \quad (6.7)$$

这一方程有两个意义：其一，它能够给出各个量子态  $|E_{\alpha,f}^{(1)}\rangle$  的一阶修正，就如同我们在非简并微扰情形下所给出的那样；其二，它指出  $\hat{h}$  在  $(E_\alpha)$  子空间内，在我们所选定的基组  $|E_{\alpha,f}\rangle$  下是对角的。但值得注意的是，我们最开始将  $(E_\alpha)$  子空间内的基底加上另一个量子数  $k$  时，是有一定任意性的。具体来讲，如果  $|E_{\alpha,1}\rangle, \dots, |E_{\alpha,g}\rangle$  是一个基底选择的话，那么一个么正变换  $U$  诱导出的另一个基组也将是一个合理的基组。于是，一阶简并主方程(6.7)相当于将在  $(E_\alpha)$  子空间内部的基底选取方式定死了，定死为  $\hat{h}$  的本征基组，我们将这一组本征基底记为  $|E_{\alpha,f}\rangle$ 。因此，一阶微扰能量修正，将这些本征态  $|E_{\alpha,f}\rangle$  的能量，在  $E_\alpha$  的基础上加入了  $E_{\alpha,f}^{(1)} = h_{ff}^\alpha$  的修正，这里  $h_{ff}^\alpha$  是在  $(E_\alpha)$  本征子空间内的第  $f$  个本征值。

事实上，如果我们预先给出的基组  $|E_{\alpha,1}\rangle \cdots |E_{\alpha,g}\rangle$  并不能让  $\hat{h}$  在其中自动对角化，那么我们可以选取  $|E_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^g c_i |E_{\alpha,i}\rangle$  对一阶微扰主方程(6.2)做内积，得到的结果是(6.7)变为

$$\sum_{j=1}^g \langle E_{\alpha,i} | \hat{h} | E_{\alpha,j} \rangle c_j = E_{\alpha,i} c_i$$

即有

$$\sum_{j=1}^g h_{ij}^{\alpha} c_j = E_{\alpha,i}^{(1)} c_i$$

这里  $h_{ij}^{\alpha} = \langle E_{\alpha,i} | \hat{h} | E_{\alpha,j} \rangle$ 。因此我们得到了一个本征方程。本征方程给出的本征值,即为若干个能量一阶修正的结果。而解得的本征矢量,就对应于能使得  $\hat{h}$  对角化的一个基矢  $|E_{\alpha_i}\rangle = \sum_j c_j^{(i)} |E_{\alpha,j}\rangle$ 。

而如果从整个空间  $\mathcal{H} = (E_1) \oplus (E_2) \oplus \dots$  来看,相当于在  $\mathcal{H}$  对角化了  $\hat{P}_{\alpha} \hat{h} \hat{P}_{\alpha}$  这一力学量,这里  $\hat{P}_{\alpha} = \sum_{f=1}^g |E_{\alpha,f}\rangle \langle E_{\alpha,f}|$  是向  $(E_{\alpha})$  本征子空间的投影算符。

我们已经从原始的基组  $|E_{\alpha,f}\rangle$  出发,得到了能够使得  $\hat{h}$  对角化的新基组  $|E_{\alpha_f}\rangle$ ,这一新基组是  $\hat{H}, \hat{h}$  的共同本征态。这一过程当然可以对所有本征子空间  $(E_{\alpha})$  进行,因此我们假定每个本征子空间内部的基组选取都已可使得  $\hat{h}$  被对角化。可以看出,如果  $\hat{h}$  和  $\hat{H}_0$  不对易,那么它们的共同本征态一定是非简并的,即修正到一阶  $E_{\alpha_f}^{(1)}$  就会劈裂所有的简并。不过和非简并情况不同的是,这里暂时不能给出各个本征态的修正  $|E_{\alpha_f}^{(1)}\rangle$ ,原因是我们有

$$|E_{\alpha_f}^{(1)}\rangle = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_g \frac{h_{\alpha_f, \beta_g}^*}{E_{\alpha\beta}} + \sum_{g \neq f} c_g^{\alpha} |E_{\alpha_g}\rangle \quad (6.8)$$

但这里  $c_g^{\alpha} = \langle E_{\alpha_g} | E_{\alpha_f}^{(1)} \rangle$  仍然是未知的,我们需要在高一阶微扰的分析中才能给出它的形式。

## B. 二阶简并微扰

现在,在基组  $|E_{\alpha_f}\rangle$  下,我们考察二阶简并微扰。在简并微扰主方程(6.5)中令  $n = 2$ ,并以同一个能量本征子空间的基底进行内积,我们得到

$$\langle E_{\alpha_k} | \hat{H}_0 - E_{\alpha_f}^{(2)} | E_{\alpha_f} \rangle + \langle E_{\alpha_k} | \hat{h} - E_{\alpha_f}^{(1)} | E_{\alpha_f}^{(1)} \rangle = \langle E_{\alpha_k} | \hat{h} - E_{\alpha_f}^{(1)} | E_{\alpha_f}^{(1)} \rangle \stackrel{!}{=} E_{\alpha_f}^{(2)} \langle E_{\alpha_k} | E_{\alpha_f} \rangle = E_{\alpha_f}^{(2)} \delta_{kf}$$

代入(6.8),得到

$$\begin{aligned} E_{\alpha_f}^{(2)} \delta_{kf} &= \langle E_{\alpha_k} | \left( \hat{h} - E_{\alpha_f}^{(1)} \right) \left[ \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta}} \frac{h_{\alpha_f, \beta_a}^*}{E_{\alpha\beta}} |E_{\beta_a}\rangle + \sum_{d \neq f} c_d^{\alpha} |E_{\alpha_d}\rangle \right] \\ &= \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta}} \frac{h_{\alpha_f, \beta_a}^*}{E_{\alpha\beta}} \langle E_{\alpha_k} | \hat{h} - E_{\alpha_f}^{(1)} | E_{\beta_a} \rangle + \sum_{d \neq f} c_d^{\alpha} \langle E_{\alpha_k} | \hat{h} - E_{\alpha_f}^{(1)} | E_{\alpha_d} \rangle \\ &= \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta}} \frac{h_{\alpha_f, \beta_a}^* h_{\beta_a, \alpha_f}}{E_{\alpha\beta}} + \sum_{d \neq f} c_d^{\alpha} (h_{dd}^{\alpha} - h_{ff}^{\alpha}) \delta_{kd} \end{aligned}$$

这里  $g_{\beta}$  是  $(E_{\beta})$  子空间的简并度。对于  $k = f$  的情形,我们立刻可以得到能量的修正为

$$E_{\alpha_f}^{(2)} = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta}} \frac{h_{\alpha_f, \beta_a}^* h_{\beta_a, \alpha_f}}{E_{\alpha\beta}} = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta}} \frac{|h_{\alpha_f, \beta_a}|^2}{E_{\alpha\beta}}$$

对于  $k \neq f$  的情形,我们可以得到如下结果

$$\sum_{d \neq f} c_d^{\alpha} (h_{ff}^{\alpha} - h_{dd}^{\alpha}) \delta_{kd} = c_k^{\alpha} (h_{ff}^{\alpha} - h_{kk}^{\alpha}) \stackrel{!}{=} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{h_{\alpha_f, \beta_a}^* h_{\beta_a, \alpha_k}}{E_{\alpha\beta}} \quad (6.9)$$

我们记  $\Delta_{fk}^\alpha = h_{ff}^\alpha - h_{kk}^\alpha$ ，从而得到

$$c_k^\alpha \Delta_{fk} = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \frac{h_{\alpha f, \beta a}^* h_{\beta a, \alpha k}^*}{E_{\alpha\beta}} \quad (6.10)$$

所以，如果我们  $\Delta_{kd} \neq 0$ ，我们就立刻可以得到

$$c_k^\alpha = \frac{1}{\Delta_{fk}} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \frac{h_{\alpha f, \beta a}^* h_{\beta a, \alpha k}^*}{E_{\alpha\beta}}$$

这可以回过头来给出一阶微扰的本征态修正(6.8)

$$\begin{aligned} |E_{\alpha f}^{(1)}\rangle &= \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \frac{h_{\alpha f, \beta a}^*}{E_{\alpha\beta}} |E_{\beta a}\rangle + \sum_{k \neq f} \frac{1}{\Delta_{fk}} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \frac{h_{\alpha f, \beta a}^* h_{\beta a, \alpha k}^*}{E_{\alpha\beta}} |E_{\alpha k}\rangle \\ &= \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \frac{h_{\alpha f, \beta a}^*}{E_{\alpha\beta}} \left( |E_{\beta a}\rangle + \sum_{k \neq f} \frac{h_{\beta a, \alpha k}^*}{\Delta_{fk}^\alpha} |E_{\alpha k}\rangle \right) \end{aligned}$$

可以认为， $(E_\alpha)$  以外的本征态  $|E_{\beta a}\rangle$  对  $E_{\alpha f}^{(1)}$  的贡献和非简并微扰一致，即正比于两个态之间的跃迁矩阵元。但  $(E_\alpha)$  以内的量子态对  $|E_{\alpha f}^{(1)}\rangle$  微扰的贡献，则一定要通过向其他本征子空间  $(E_{\beta \neq \alpha})$  的虚跃迁过程才能实现，这一虚跃迁过程反映在表达式中即为跃迁矩阵元  $h_{\alpha f, \beta a}^*$  的存在。无论是  $(E_\alpha)$  以外的外态还是  $(E_\alpha)$  以内的内态，它们的贡献都反比于两个态之间的能隙  $E_{\alpha\beta}$  或者  $\Delta_{fk}^\alpha$ 。

但话又说回来，不要忘记上面讨论的前提是  $\Delta_{fk}^\alpha \neq 0$ ，并且这一前提是对于任意的  $f, k$ ，即对于任意的  $(E_\alpha)$  内两个本征态都要成立。它成立的条件是  $\hat{h}$  在一阶微扰可以完全劈裂能级的简并，使得  $E_{\alpha_i} \neq E_{\alpha_j}$ 。于是我们不得不面临的一个问题是，如果  $\hat{h}$  在简并子空间  $(E_\alpha)$  中的能谱仍然存在简并，或者说  $\hat{P}_\alpha \hat{h} \hat{P}_\alpha$  的能谱仍然存在简并，我们应当如何处理？

我们重新审视一下(6.10)。可以注意到这一方程的形式很像一阶微扰主方程，即

$$E_{\beta\alpha} \langle E_\beta | E_\alpha^{(1)} \rangle + \langle E_\beta | \hat{h} - E_\alpha^{(1)} | E_\alpha \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

其中，第一项的  $E_{\beta\alpha}$  就对应于(6.10)的  $\Delta_{fk}^\alpha$  能隙项，而  $\langle E_\beta | E_\alpha^{(1)} \rangle$  是一阶微扰的叠加系数，(6.10)中的  $c_j^\alpha$  也是一阶微扰的叠加系数。第二项可以视为一个跃迁矩阵元，而(6.10)中等式右侧也可以视为一个跃迁矩阵元。前面当  $E_{\alpha\beta} = 0$  时，我们就发现得到了一个关于  $E_{\alpha(1)}$  中若干简并态的约束条件（即令  $\hat{h}$  在某组特定基底选取下对角），那么现在我们可以采用类似的思路进行分析。

为了说明方便起见，我们假设可以改用三个量子数来标记各个能量本征态，记为  $|E_{\alpha(f, \lambda)}\rangle$ ，使得  $\hat{H}_0 |E_{\alpha(f, \lambda)}\rangle = E_\alpha |E_{\alpha(f, \lambda)}\rangle$ ， $\hat{h} |E_{\alpha(f, \lambda)}\rangle = h_{ff}^\alpha |E_{\alpha(f, \lambda)}\rangle$ 。在这样的记号下，(6.10)就应当被改写为

$$c_{k, \mu}^\alpha \Delta_{f, \nu; k, \mu}^\alpha = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \sum_{\lambda=1}^{g_{\beta(a)}} \frac{h_{\alpha(f, \nu), \beta(a, \lambda)}^* h_{\beta(a, \lambda), \alpha(k, \mu)}^*}{E_{\alpha\beta}}$$

而前文中的  $k \neq f$ ，在我们更细致的量子数下，应当变为  $(k, \mu) \neq (f, \nu)$ 。于是在  $f = k$  (但  $\mu \neq \nu$ ) 时，就会得到

$$\sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_\beta} \sum_{\lambda=1}^{g_{\beta(a)}} \frac{h_{\alpha(f, \nu), \beta(a, \lambda)}^* h_{\beta(a, \lambda), \alpha(f, \mu)}^*}{E_{\alpha\beta}} \stackrel{!}{=} 0$$



我们将上式展开

$$\begin{aligned}
0 &\stackrel{!}{=} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta 1}} \sum_{\lambda=1}^{g_{\beta(a)}} \frac{\langle E_{\beta(a,\lambda)} | \hat{h} | E_{\alpha(f,\nu)} \rangle \langle E_{\alpha(f,\mu)} | \hat{h} | E_{\beta(a,\lambda)} \rangle}{E_{\alpha\beta}} = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{a=1}^{g_{\beta 1}} \sum_{\lambda=1}^{g_{\beta(a)}} \frac{\langle E_{\alpha(f,\mu)} | \hat{h} | E_{\beta(a,\lambda)} \rangle \langle E_{\beta(a,\lambda)} | \hat{h} | E_{\alpha(f,\nu)} \rangle}{E_{\alpha} - E_{\beta}} \\
&= \sum_{\substack{\beta \neq \alpha \\ a,\lambda}} \left\langle E_{\alpha(f,\mu)} \left| \frac{\hat{h}}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \right| E_{\beta(a,\lambda)} \right\rangle \langle E_{\beta(a,\lambda)} | \hat{h} | E_{\alpha(f,\nu)} \rangle = \left\langle E_{\alpha(f,\mu)} \left| \frac{\hat{h}}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \left( \sum_{\substack{\beta \neq \alpha \\ a,\lambda}} |E_{\beta(a,\lambda)}\rangle \langle E_{\beta(a,\lambda)}| \right) \hat{h} \right| E_{\alpha(f,\nu)} \right\rangle
\end{aligned}$$

值得注意的是，我们有

$$\sum_{\substack{\beta \neq \alpha \\ a,\lambda}} |E_{\beta(a,\lambda)}\rangle \langle E_{\beta(a,\lambda)}| = \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{P}_{\beta} = 1 - \hat{P}_{\alpha} \equiv \hat{Q}_{\alpha}$$

因此我们得到

$$\left\langle E_{\alpha(f,\mu)} \left| \hat{h} \frac{1}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} \hat{h} \right| E_{\alpha(f,\nu)} \right\rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{When } \mu \neq \nu$$

一件有意思的事是，我们很容易验证  $[\hat{H}_0, \hat{Q}_{\alpha}] = 0$  以及  $\hat{Q}_{\alpha}^2 = \hat{Q}_{\alpha}$ ，这二者都是作为投影算符的典型性质，因此我们总是有

$$\frac{\hat{h}}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} = \hat{h} \hat{Q}_{\alpha} \frac{\hat{h}}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} = \hat{h} \hat{Q}_{\alpha} \frac{1}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} \hat{h}$$

这一形式更加对称。因此我们注意到，在简并子空间  $(E_{\alpha(f)})$  中，基底的选取也应当能够对角化  $\hat{h} \hat{Q}_{\alpha} \frac{1}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} \hat{h}$ 。因此，我们仔细调整基底的选取，调整为可以对角化这一力学量的形式，记为  $|E_{\alpha[f(\mu)]}\rangle$ ，对角化的结果可以写为

$$E_{\alpha[f(\mu)]}^{(2)} = \left\langle E_{\alpha[f(\mu)]} \left| \hat{h} \hat{Q}_{\alpha} \frac{1}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} \hat{h} \right| E_{\alpha[f(\mu)]} \right\rangle$$

注意到(6.9)在我们追加一个量子数  $\mu$  以后应当被记为

$$E_{\alpha[f(\mu)]}^{(2)} = \sum_{\substack{\beta \neq \alpha \\ a,\lambda}} \frac{h_{\alpha[f(\mu)],\beta[a(\lambda)]}^* h_{\beta[a(\lambda)],\alpha[f(\mu)]}}{E_{\alpha\beta}} = \left\langle E_{\alpha[f(\mu)]} \left| \hat{h} \hat{Q}_{\alpha} \frac{1}{E_{\alpha} - \hat{H}_0} \hat{Q}_{\alpha} \hat{h} \right| E_{\alpha[f(\mu)]} \right\rangle$$

具体的推导过程与前文类似。因此我们可以看到，对角化二阶微扰力学量得到的诸本征值  $E_{\alpha[f(1)]}, \dots, E_{\alpha[f(g_{\alpha(f)})]}$ ，即为能量的二阶修正结果。

### C. 一般的简并微扰论

回顾前面一阶和二阶微扰论的结果，我们注意到  $n$  阶简并微扰论总是在对角化一个特殊的算符  $\hat{D}^{(n)}$ ，而这一组特殊的算符的本征态提供了第  $n+1$  个量子数，来区分施加微扰以后的能级劈裂情况。下面我们从定态薛定谔方程出发，来考察这一特殊算符的具体形式。

在考虑了微扰修正以后，我们有如下的本征方程

$$(\hat{H}_0 + \hat{h}) |E_{\alpha}\rangle_f = E_{\alpha,f} |E_{\alpha}\rangle_f$$



因此，微扰哈密顿量  $\hat{h}$  对这一修正本征态  $|E_\alpha\rangle_f$ ，就应当被写为

$$\hat{h}|E_\alpha\rangle_f = (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)|E_\alpha\rangle_f$$

我们立刻可以形式地得到如下关系

$$|E_\alpha\rangle_f = (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{h}|E_\alpha\rangle_f = (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)^{-1} (\hat{P}_\alpha + \hat{Q}_\alpha) \hat{h}|E_\alpha\rangle_f$$

我们主要考察在  $(\alpha)$  子空间内的一项，引入更精细的量子数，将这一项改造为

$$\begin{aligned} (E_{\alpha,f} - \hat{H})^{-1} \hat{P}_\alpha \hat{h}|E_{\alpha,k}\rangle_f &= \sum_{j=1}^{g_\alpha} (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)^{-1} |E_{\alpha,j}\rangle \langle E_{\alpha,j}| \hat{h}|E_{\alpha,k}\rangle_f \\ &= \sum_{j=1}^{g_\alpha} \frac{\langle E_{\alpha,j} | \hat{h} | E_{\alpha,k} \rangle_f}{E_{\alpha,f} - E_\alpha} \end{aligned}$$

我们简记

$$c_j^{(\alpha)} \equiv \frac{\langle E_{\alpha,j} | \hat{h} | E_{\alpha,k} \rangle_f}{E_{\alpha,f} - E_\alpha} \quad D_\alpha = (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_\alpha \hat{h}$$

从而就有

$$|E_{\alpha,k}\rangle_f = \sum_{j=1}^{g_\alpha} c_j^{(\alpha)} |E_{\alpha,j}\rangle + \hat{D}_\alpha |E_{\alpha,k}\rangle_f$$

于是我们形式地得到

$$\sum_{j=1}^{g_\alpha} c_j^{(\alpha)} |E_{\alpha,j}\rangle \stackrel{!}{=} (1 - \hat{D}_\alpha) |E_{\alpha,k}\rangle_f$$

上式意味着各个量子态  $|E_{\alpha,k}\rangle$  在  $\hat{h}_0$  下的修正，由与其简并的若干量子态  $|E_{\alpha,j}\rangle$  的某一种叠加系数，以及一个与外部能级有关的投影算符有关。

接下来，用  $(E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)$  算符作用到两边，得到

$$\begin{aligned} (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \sum_{j=1}^{g_\alpha} c_j^{(\alpha)} |E_{\alpha,j}\rangle &= (E_{\alpha,f} - E_\alpha) \sum_{j=1}^{g_\alpha} c_j^{(\alpha)} |E_{\alpha,j}\rangle \stackrel{!}{=} (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) (1 - \hat{D}_\alpha) |E_{\alpha,k}\rangle_f \\ &= (\hat{H} - \hat{H}_0) |E_{\alpha,k}\rangle_f - (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \hat{D}_\alpha |E_{\alpha,k}\rangle_f = [\hat{h} - (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \hat{D}_\alpha] |E_{\alpha,k}\rangle_f \\ &= [\hat{h} - (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \hat{D}_\alpha] (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \sum_{j=1}^{g_\alpha} c_j^{(\alpha)} |E_{\alpha,j}\rangle \end{aligned}$$

注意到，上式一旦对在  $(E_\alpha)$  子空间内的另一个基矢做内积，就得到了一个本征方程

$$(E_{\alpha,f} - E_\alpha) c_i^{(\alpha)} = \sum_{j=1}^{\alpha} \left\langle E_{\alpha,i} \left| \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} - (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \hat{D}_\alpha (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle c_j^{(\alpha)}$$

值得关注的是第二项，注意到

$$\begin{aligned}
\left\langle E_{\alpha,i} \left| (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0) \hat{D}_\alpha (1 - \hat{D}_\alpha^{-1}) \right| E_{\alpha,j} \right\rangle &= (E_{\alpha,f} - E_\alpha) \left\langle E_{\alpha,i} \left| \hat{D}_\alpha (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle \\
&= (E_{\alpha,f} - E_\alpha) \left\langle E_{\alpha,i} \left| (E_{\alpha,f} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_\alpha \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle \\
&= \left\langle E_{\alpha,i} \left| \hat{Q}_\alpha \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle
\end{aligned}$$

值得注意的是，由于  $\hat{D}_\alpha$  的形式仍然依赖于  $E_{\alpha,f}$ ，由于  $\hat{Q}_\alpha = 1 - \hat{P}_\alpha$ ，因此一定有  $\hat{Q}_\alpha |E_{\alpha,i}\rangle = 0$ ，从而第二项整体归零。因此我们得到关于叠加系数  $c_i^{(\alpha)}$  的本征方程为

$$\sum_{i=1}^{g_\alpha} \left\langle E_{\alpha,i} \left| \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle c_j^{(\alpha)} = (E_{\alpha,f} - E_\alpha) c_i^{(\alpha)}$$

值得注意的是，由于  $\hat{D}_\alpha$  的形式仍然依赖于  $E_{\alpha,f}$ ，因此尽管到目前为止这一形式是严格的，但该本征方程本质上是自洽方程。不过，如果我们考虑到微扰  $\hat{h}$  很小，我们可以令

$$\hat{D}_\alpha = (E_\alpha - \hat{H})^{-1} \hat{Q}_\alpha \hat{h}$$

由于  $\hat{Q}_\alpha$  的存在，因此  $\hat{D}_\alpha$  的定义本身不会存在奇异性。我们认为  $\hat{D} \approx \hat{D}_\alpha$ 。从而上面的本征方程就近似为

$$\sum_{i=1}^{g_\alpha} \left\langle E_{\alpha,i} \left| \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \right| E_{\alpha,j} \right\rangle c_j^{(\alpha)} = (E_{\alpha,f} - E_\alpha) c_i^{(\alpha)}$$

我们立刻发现，加入  $\hat{h}_0$  以后的能量修正  $E_{\alpha,i,f} - E_\alpha$ ，相当于对角化如下算符所得到的各个本征值

$$\hat{H}_{eff} = \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1}$$

而每一个本征值所对应的本征态  $|E_{\alpha,j}\rangle_f = \sum_{i=1}^{g_\alpha} c_i^{(\alpha)} |E_{\alpha,i}\rangle$ ，它们都是在  $(E_\alpha)$  能量本征子空间中的量子态，没有加入  $\hat{h}$  时彼此简并，而一旦加入  $\hat{h}$ ，它们就会获得一个能量修正，使得修正后的能量变为  $E_{\alpha,i,f}$ 。综合考虑所有的能量本征空间  $(E_\alpha)$ ，则在全空间对角化如下算符

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}_\alpha \hat{h} (1 - \hat{D}_\alpha)^{-1} \hat{P}_\alpha$$

所得到的各个本征态，即为  $|E_\alpha\rangle$  能量本征子空间中各个量子态的修正本征态  $|E_{\alpha,i,f}\rangle$ ，并得到相应的能量修正  $E_{\alpha,i,f} - E_\alpha$ 。

进一步，由于  $\hat{D}_\alpha \propto \hat{h}$ ，因此作为微扰，可以将其  $\hat{D}_\alpha$  本身视为小量，于是分式可以做小量展开

$$\frac{1}{1 - \hat{D}_\alpha} = 1 + \hat{D}_\alpha + \hat{D}_\alpha^2 + \cdots = 1 + \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0} \hat{Q}_\alpha \hat{h} + \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0} \hat{Q}_\alpha \hat{h} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0} \hat{Q}_\alpha \hat{h} + \cdots$$

例如，如果保留到一阶，即我们在某一个能量本征子空间  $(E_\alpha)$  对角化的有效微扰力学量

$$\hat{H}_{eff}^{(1)} = \hat{P}_\alpha \hat{h} \hat{P}_\alpha$$

则对角化后得到的本征值给出不同的能量一阶修正  $E_{\alpha(1)}, \dots, E_{\alpha(g)}$ ，具有劈裂后这些不同本征值的量子态由这一力学量的本征态给出，它指定了在  $(E_\alpha)$  简并子空间内的标架。类似地，如果在简并子空间  $E_{\alpha(f)}$  中对角化有效微扰力学量

$$\hat{H}_{eff}^{(2)} = \hat{P}_\alpha \hat{h} \hat{Q}_\alpha \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{Q}_\alpha \hat{h} \hat{P}_\alpha$$

它会给出这一子空间中的若干二阶微扰修正  $E_{\alpha[f(1)]} \dots E_{\alpha[f(g)]}$ 。而具有这些微扰修正的量子态即为这一微扰力学量对角化后的本征态。

最后，如果对于最精确的  $\hat{H}_{eff}$  进行对角化，它的本征值谱仍然存在简并，这意味着  $\hat{h}$  微扰具有和  $\hat{H}$  一样的对称性，而这些无法解除的简并是由这一对称性所带来的必然简并。

## 6.2 含时微扰论

现在我们考虑  $\hat{h}$  含时的情形。我们要研究的问题是从某一个初定态  $|E_n\rangle$  出发，在含时微扰下如何向其他定态发生跃迁。

如果不含时间微扰，若初态为  $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle$ ，那么时间演化行为是叠加系数上加一个动力学相因子

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} |E_n\rangle$$

而如果时间微扰存在，我们总是假设时间演化行为唯一的变化是在叠加系数中也引入时间依赖，即

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n d_n(t) e^{-i\omega_n t} |E_n\rangle \quad (6.11)$$

注意这里  $d_n(t)$  与前面无微扰下的  $c_n$  没有关系。我们自然可以选取初态为一个  $\hat{H}_0$  的定态，但值得注意的是时间演化后不一定保持在初始定态，因此定态的时间演化以后一定要考虑所有定态的分量。

我们用  $\hat{H}_0$  诱导一个么正算符  $\hat{U}_0 = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$ ，并从中得到所谓的**相互作用绘景**。从薛定谔绘景的量子态<sup>1</sup>出发，可以得到相互作用绘景下的量子态形如

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_0^\dagger(t) |\psi(t)\rangle_S$$

而从 S-算符出发，得到 I-算符为

$$\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}_0(t)$$

对 I-量子态做时间微分，得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle_I}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S \right) = -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \cdot i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle_S}{\partial t} \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \left( \hat{H}_{0,S} + \hat{h}_S \right) |\psi(t)\rangle_S = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{h}_S |\psi(t)\rangle_S = \hat{h}_I(t) |\psi(t)\rangle_I \end{aligned}$$

<sup>1</sup>以后简记薛定谔绘景、相互作用绘景下的量子态，力学量为 S/I-量子态/力学量

对 I-力学量做时间微分，得到

$$i\hbar \frac{\partial \hat{A}_I(t)}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{A}_S e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \right) = i\hbar \left[ -\hat{H}_0 \hat{A}_I(t) + \hat{A}_I(t) \hat{H}_0 \right] = i\hbar \left[ \hat{H}_0, \hat{A}_I(t) \right]$$

于是我们得到了相互作用绘景下，I-量子态的动力学方程

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle_I}{\partial t} = \hat{h}_I(t) |\psi(t)\rangle_I \quad (6.12)$$

以及 I-力学量的动力学方程为<sup>1</sup>

$$i\hbar \frac{d\hat{A}_I(t)}{dt} = [\hat{A}_I(t), \hat{H}_0]$$

从而在相互作用绘景下的动力学，由 I-算符的自由海森堡方程（由  $\hat{H}_0$  驱动）和 I-量子态的微扰薛定谔方程（由微扰  $\hat{h}(t)$  所驱动）共同给出。

我们将 S-量子态在微扰下的时间演化(6.11)转移到相互作用绘景，得到

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S = \sum_n d_n(t) |E_n\rangle \quad (6.13)$$

选用能量表象  $|E_n\rangle$ ，于是有  $d_n(t) = \langle E_n | \psi(t) \rangle_I$ ，我们得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} d_n(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n \langle E_n | \psi(t) \rangle_I = \sum_n \left\langle E_n \left| \hat{h}_I(t) \right| \psi(t) \right\rangle_I = \sum_{nm} \left\langle E_n \left| e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{h}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \right| E_m \right\rangle d_m(t) \\ &= \sum_m h_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} \langle E_m | \psi(t) \rangle_I \equiv \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) d_m(t) \end{aligned}$$

值得注意的是， $\hat{h}(t)$  是薛定谔绘景下的外界扰动，而非自然的时间演化。

这一方程较难解析求解，我们考虑微扰近似。将波函数展为各阶修正项之和

$$d_n(t) = d_n^{(0)}(t) + \lambda d_n^{(1)}(t) + \lambda^2 d_n^{(2)}(t) + \dots$$

同时微扰哈密顿量  $\hat{h}(t)$  也应该自带一个小量，变为  $\lambda \hat{h}(t)$ 。将展开式代入到运动方程，我们得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l d_n^{(l)}(t) \stackrel{!}{=} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_m \lambda^{l+1} H_{nm} d_m^{(l)}(t)$$

由于各阶微扰幂次应当相等，于是

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} d_n^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \frac{d}{dt} d_n^{(i)}(t) = \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) d_m^{(i-1)}(t) \end{cases} \quad (6.14)$$

即高阶修正的时间演化由低阶修正的线性组合给出。

另一方面，我们可以定义相互作用绘景下的时间演化算符  $\hat{U}_I(t, t_0)$

$$\hat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_I = \hat{U}_I(t) |\psi\rangle = \sum_n d_n(t) |E_n\rangle$$

<sup>1</sup> 由于是  $\hat{H}_0$  诱导的绘景变换，因此无须区分  $\hat{H}_0$  在薛定谔绘景和相互作用绘景下的形式

注意到

$$\hat{U}(t, t_0)_I |\psi(t_0)\rangle_I = |\psi(t)\rangle_I = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar}$$

从而两个绘景下的时间演化算符满足

$$\hat{U}_I(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar}$$

因此，两个绘景下不同能级之间的跃迁振幅满足

$$\langle E_m | \hat{U}_I(t) | E_n \rangle = e^{i\omega_m t - i\omega_n t_0} \langle E_m | \hat{U}_S(t) | E_n \rangle$$

这意味着两种绘景下的跃迁振幅仅仅相差一个相因子，它会给出一致的跃迁几率。

下面，我们选取初态处于  $|E_b\rangle$ ，从而我们有  $d_n(t) = \langle E_n | \hat{U}_I(t) | E_b \rangle$ 。零阶修正是不依赖时间的，因此

$$d_n^{(0)}(t) = d_n^{(0)} = \delta_{nb}$$

代入(6.14)，一阶修正满足

$$i\hbar \frac{\partial d_n^{(1)}}{\partial t} = \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) d_m^{(0)}(t) = \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) \delta_{mb} = \mathcal{H}_{nb}(t)$$

从而可以给出一个积分形式解

$$d_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathcal{H}_{nb}(t_1) dt_1$$

同理，代入(6.14)，则对于二阶修正，满足

$$i\hbar \frac{\partial d_n^{(2)}(t)}{\partial t} = \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) d_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \mathcal{H}_{nm}(t) \int_0^t \mathcal{H}_{mb}(t_1) dt_1$$

从而二阶修正项也可以给出一个二重积分形式解

$$d_n^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_m \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \mathcal{H}_{nm}(t_2) \mathcal{H}_{mb}(t_1)$$

归纳得到  $N$  阶修正也可以写成一个  $N$  重积分形式解

$$d_n^{(N)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^N} \sum_{\{m\}} \int_0^t dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \mathcal{H}_{n,m_N}(t_N) \mathcal{H}_{m_N,m_{N-1}}(t_{N-1}) \cdots \mathcal{H}_{m_1,b}(t_1)$$

积分变元之间存在时序

$$0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \cdots t_{N-1} \leq t_N \leq t$$

值得注意的是

$$\mathcal{H}_{nm} = e^{i\omega_{nm}t} \langle E_n | \hat{d}_S(t) | E_m \rangle = \langle E_n | \hat{U}^\dagger(t) \hat{d}_S(t) \hat{U}(t) | E_m \rangle = \langle E_n | \hat{d}_I(t) | E_m \rangle$$

因此我们有

$$\begin{aligned}\langle E_n | \hat{U}_I^{(N)}(t) | E_b \rangle &= \frac{1}{(i\hbar)^N} \sum_{m_1 \dots m_N} \int \dots \int \langle E_n | \hat{h}_I(t_N) | E_{m_N} \rangle | E_{m_N} \rangle \dots \langle E_{m_1} | \langle E_1 | \hat{h}_I(t) | E_b \rangle \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^N} \int \dots \int \langle E_n | \hat{h}_I(t_N) \dots \hat{h}_I(t_1) | E_b \rangle\end{aligned}$$

因此，我们得到了 I-时间演化算符的微扰展开形式

$$\hat{U}_I^{(N)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^N} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{N-1}} dt_N \cdot \hat{h}_I(t_1) \dots \hat{h}_I(t_N)$$

有意思的一点是，可以看出上式即为 Dyson 级数的形式。因此事实上仿照第二章的方法，我们也可以直接通过形式求解 I-薛定谔方程的形式得出。在相互作用绘景下，利用量子态的动力学演化(6.12)，我们可以形式得到

$$\hat{U}_I(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{h}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1) dt_1$$

于是时间演化算符可以被认为具有如下的近似迭代法则

$$\hat{U}_I^{(k)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)} \int_0^t \hat{h}_I(t_k) \hat{U}_I^{(k-1)}(t_k) dt_k$$

于是可以很自然地给出 Dyson 级数解

$$\hat{U}_I^{(N)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^N} \int_0^t dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 \cdot \hat{h}_I(t_N) \hat{h}_I(t_{N-1}) \dots \hat{h}_I(t_1)$$

从相互作用绘景下的时间演化算符，可以很自然地给出在含时微扰下量子态的若干阶时间演化信息，这可以直接取代本节前面的讨论。

### 6.3 极端时间依赖与量子力学的几何相位

本节介绍两种极端的含时微扰情形，分别为突然近似和绝热近似，两种近似对应于微扰的历时极短以致于在系统出现响应之前微扰就已经关闭，以及微扰的历时极长以至于不足以出现剧烈的响应。我们仍然假定原始哈密顿量  $\hat{H}_0$  是不含时且本征系统已知的。

首先，我们假设有一个极小的时间窗口  $\epsilon$ ，在这一段时间中系统受到一个常数微扰。从而微扰哈密顿量为

$$\hat{h}(t) = \begin{cases} \hat{h} & t \in [0, \epsilon] \\ 0 & \text{Otherwise} \end{cases}$$

我们不妨考察在这一时间窗口内时间演化算符的形式

$$\hat{U}(\epsilon, 0) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^\epsilon \hat{H}(t) dt \right) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^\epsilon (\hat{H}_0 + \hat{h}) dt \right) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} + \hat{h}) \epsilon \right)$$

如果这一时间窗口足够窄，使得  $\left\langle \frac{\hat{H}_0 + \hat{h}}{\hbar} \right\rangle \epsilon \ll 1$  时，也就是  $\epsilon \ll \left\langle \frac{\hbar}{\hat{H}_0 + \hat{h}} \right\rangle$  时，在这一时间窗口内的时间演化就退化为  $\hat{U}(\epsilon, 0) \approx \hat{I}$ ，即近似这一窗口内不出现任何时间演化行为。于是  $\left\langle \frac{\hbar}{\hat{H}_0 + \hat{h}} \right\rangle$

即为系统的响应时间。当微扰历时远远小于系统的响应时间时，系统来不及响应，它将保持在原有的初态。当然，这里的讨论仅仅限于有限大小的扰动，从而  $\hat{h}$  所带来的扰动使得特征频率仍然保持为有限值。如果扰动是 delta 奇异型的，即如果有  $\hat{h} \rightarrow \infty$ ，显然扰动不可能不造成物理后果。

下面我们讨论绝热近似。根据(6.11)(6.13)，含时微扰下量子态的时间演化采用如下定态展开

$$|\psi(t)\rangle_S = \sum_n \langle E_n | \psi(t) \rangle_I e^{-i\omega_n t} |E_n\rangle \quad |\psi(t)\rangle_I = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S$$

如果哈密顿量含时，我们可以认为每一个时刻都对应一个由哈密顿量  $\hat{H}(t)$  所描述的系统，这一系统自然有一个本征系统，其本征值即为含时的瞬时本征值  $E_n(t)$ ，而本征态亦为含时的瞬时本征态  $|E_n(t)\rangle$ 。于是，含时哈密顿量可以用瞬时本征态展开

$$\hat{H}(t) |E_n(t)\rangle = E_n(t) |E_n(t)\rangle$$

这里应当视时间  $t$  为一个缓变的参量。于是，在某一时刻  $t$  的量子态，可以用在  $t$  时刻的瞬时本征态进行展开

$$|\psi(t)\rangle_S = \sum_n c_n(t) \exp\left(-i \int_0^t \omega_n(t') dt'\right) |E_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\theta(t)} |E_n(t)\rangle \quad (6.15)$$

这里我们单独拎出来了一个动力学相位

$$\theta_n(t) = \int_0^t \omega_n(t') dt' = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$$

它对应于不含时情况下量子态时间演化在本征态展开系数中的动力学相位，由于此时哈密顿量含时，因此这一动力学相位应当遍及所有时间参数下所对应的能量本征值  $E_n(t)$ ，即时间演化中将与所有的瞬时本征能量有关。值得注意的是，所有的动力学演化信息已经全部存储在  $\theta(t)$  中，从而  $c_n(t)$  中已经不包含时间演化，这里的  $t$  已经仅仅是参数。这也就意味着，瞬时本征态不满足含时薛定谔方程，即

$$i\hbar \frac{\partial |E_n(t)\rangle}{\partial t} \neq \hat{H}(t) |E_n(t)\rangle = E_n(t) |E_n(t)\rangle$$

接下来，我们需要决定  $c_n(t)$  的时间依赖行为。我们将(6.15)代入到含时薛定谔方程中，得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_n c_n(t) e^{-i\theta_n(t)} |E_n(t)\rangle \right] \\ &= i\hbar \sum_n \left( \dot{c}_n(t) e^{-i\theta_n(t)} |E_n(t)\rangle - i\dot{\theta}_n(t) c_n(t) e^{-i\theta_n(t)} |E_n(t)\rangle + c_n(t) e^{-i\theta_n(t)} \frac{\partial}{\partial t} |E_n(t)\rangle \right) \\ &= i\hbar \sum_n e^{i\theta_n(t)} \left[ \dot{c}_n(t) |E_n(t)\rangle + c_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |E_n(t)\rangle \right] + \sum_n c_n(t) E_n(t) e^{i\theta_n(t)} |E_n(t)\rangle \\ &\stackrel{!}{=} \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{i\theta_n(t)} E_n(t) |E_n(t)\rangle \end{aligned}$$

这里我们用到  $\dot{\theta}(t) = \frac{E_n(t)}{\hbar}$ 。于是我们就得到

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n(t) e^{i\theta_{nm}(t)} \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle$$

这里我们记

$$\theta_{nm}(t) = \theta_n(t) - \theta_m(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t (E_n(t') - E_m(t')) dt'$$

我们考察时间微分矩阵元  $\left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle$ 。对瞬时本征方程  $\hat{H}(t) |E_n(t)\rangle = E_n(t) |E_n(t)\rangle$  两侧求时间微分，得到

$$\frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} |E_n(t)\rangle + \hat{H}(t) \frac{\partial |E_n(t)\rangle}{\partial t} \stackrel{!}{=} \frac{\partial E_n(t)}{\partial t} |E_n(t)\rangle + E_n(t) \frac{\partial |E_n(t)\rangle}{\partial t}$$

于是两边对  $|E_m(t)\rangle$  进行内积，得到

$$\left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle = - \frac{\left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle}{E_{mn}(t)} \quad m \neq n$$

这意味着跨越不同能级的时间微分矩阵元直接正相关于哈密顿量的时间演化行为。于是我们有

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} &= -c_m(t) \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_m(t) \right\rangle - \sum_{n \neq m} c_n(t) e^{-i\theta_{nm}(t)} \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle \\ &= -c_m(t) \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_m(t) \right\rangle + \sum_{n \neq m} \frac{c_n(t) e^{-i\theta_{nm}(t)}}{E_{mn}(t)} \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle \end{aligned} \quad (6.16)$$

到目前为止我们还没有进行任何近似，仅仅假设了所有能级非简并。当然，如果最开始我们选定的含时哈密顿量形式  $\hat{H}(t)$  存在不可列个时刻时会出现简并，我们就应当向其中引入一个对称性与之不同的虚微扰来解除这一简并。

下面引入所谓的绝热近似，即假设  $\hat{H}(t)$  的变化足够缓慢，以至于矩阵元  $\left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle \approx 0$ ，于是(6.16)就被演化为如下的绝热形式

$$\frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = -c_m(t) \frac{\partial E_m(t)}{\partial t} = -c_m(t) \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_m(t) \right\rangle$$

立刻可以解得

$$c_n(t) = c_n(0) \exp \left( - \int_0^t \left\langle E_n(t') \left| \frac{\partial}{\partial t'} \right| E_n(t') \right\rangle dt' \right)$$

值得注意的是， $\left\langle E_n(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle$  是纯虚的。对于任意包含参数的归一化量子态  $|\psi(\lambda)\rangle$ ，总是有

$$\left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle^* + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle = \frac{\partial \langle \psi(\lambda) |}{\partial \lambda} |\psi(\lambda)\rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{\partial |\psi(\lambda)\rangle}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 0$$

这意味着  $\left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle$  总是实部归零，从而一定是纯虚的。因此我们定义一个纯实的相位因子

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \left\langle E_n(t') \left| \frac{\partial}{\partial t'} \right| E_n(t') \right\rangle dt'$$



显然，这一相位因子是由于哈密顿量中包含时间参数，所额外引入的一个时间参数依赖，它调控量子态在各个瞬时本征态  $|E_m(t)\rangle$  上叠加系数的非动力学部分。因此，对于  $\hat{H}(t)$  随时间参数  $t$  变化足够缓慢时，任意一个量子态的时间演化为

$$|\psi(t)\rangle_S = \sum_n c_n(0) e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |E_n(t)\rangle \in \mathbb{R}$$

一个直接的推论是，如果初态是某一个瞬时能量本征态  $|E_p(0)\rangle$ ，此时各叠加系数有  $c_n(0) = \delta_{np}$ 。代入上式，我们发现系统总是处于与初态对应的瞬时本征态

$$|E_p(t)\rangle = \sum_m c_m(0) e^{i\gamma_m(t)} e^{i\theta_m(t)} |E_m(t)\rangle = e^{i\gamma_p(t)} e^{i\theta_p(t)} |E_n(t)\rangle$$

此即为所谓的量子绝热定理：对于变化缓慢的含时哈密顿系统，如果初态处于某一孤立本征态，那么该系统以后总是处于与初态相对应的瞬时本征态。这也就意味着各个能级的本征值以时间  $t$  作为参数，即具有形式  $E_n(t)$  时，在有限时间尺度内不存在任意一个时刻导致能级出现偶然简并，即不存在  $t$  使得  $E_n(t) = E_m(t)$ 。数学上，这一结果成立是因为我们略去了(6.16)中的第二项，这一要求的前提是第二项的数值远远小于第一项，即要求

$$\left| \frac{1}{E_{mn}} \left\langle E_m \left| \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right| E_n(t) \right\rangle \right| = \frac{1}{\varepsilon} \ll \frac{\partial E_m(t)}{\partial t} = \left| \left\langle E_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_m(t) \right\rangle \right| \propto \omega_m(t) \approx \frac{1}{T}$$

这里  $\varepsilon$  代表此时间内系统产生能级差  $E_{mn}$  所需要的反应时间。因此只要这一微扰特征时间足够长，远远大于系统的响应时间  $T$ ，就可以保证绝热近似的成立，它意味着在系统的响应时间内，具有时间依赖的微扰几乎没有明显地发生定性作用。

接下来，我们假设哈密顿量对时间的依赖，来源于一个和时间有关的参量组  $\mathbf{R}(t)$  (本讲只考虑参数空间时三维，并且总可以由单位阵描述度规的情形<sup>1</sup>)，从而瞬时本征态应当被描写为

$$\hat{H}(\mathbf{R}) |E_n(\mathbf{R})\rangle = E_n(\mathbf{R}) |E_n(\mathbf{R})\rangle$$

此时， $\gamma_n(t)$  相位部分应当被描写为

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \left\langle E_n(\mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n(\mathbf{R}(t)) \right\rangle = i \int_{\mathbf{R}(0) \rightarrow \mathbf{R}(t)} \left\langle E_n(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| E_n(\mathbf{R}) \right\rangle \cdot d\mathbf{R}$$

我们发现  $\gamma_n(t)$  此时对应于在  $\mathbf{R}$  所处的参数空间中的一个矢量积分。现在我们假设  $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(T)$ ，此时参数组的演化具有一个时间周期  $T$ ，参数的演化给出参数空间中一条回路  $C$ ，此时的几何相位被改写为一个面积分形式<sup>2</sup>

$$\gamma_n(T) = i \oint_C \left\langle E_n(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| E_n(\mathbf{R}) \right\rangle \cdot d\mathbf{R} = i \iint_{\partial^{-1}C} \nabla \times \left\langle E_n(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| E_n(\mathbf{R}) \right\rangle \cdot d\mathbf{S} \quad (6.17)$$

对于三维参数空间而言，我们有<sup>3</sup>

$$\nabla_{\mathbf{R}} \times \langle E_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n(\mathbf{R}) \rangle = (\nabla_{\mathbf{R}} \langle E_n |) \times (\nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle) + \langle E_n | [\nabla_{\mathbf{R}} \times (\nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle)] = \nabla_{\mathbf{R}} \langle E_n | \times \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle$$

<sup>1</sup>对于非三维情形，Stokes 定理应当改写为广义 Stokes 定理，利用外微分的语言来定义参数空间中的曲率张量。同时，推导中所有的叉乘都应当改造为张量之间的某种运算。

<sup>2</sup>这里  $\partial$  是微分几何中的边界算子，用  $\partial^{-1}C$  表达以  $C$  为正向边界的一个闭曲面。

<sup>3</sup>为了更好地反映各个因子是标量还是矢量，以下省略  $E_n$  对于参数组  $\mathbf{R}$  的依赖标记，简记为  $|E_n(\mathbf{R})\rangle = |E_n\rangle$

我们注意到，对于一个算符矢量的叉乘，插入完备集可以按照如下的方式进行

$$\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{e}_i \varepsilon_{ijk} \hat{A}_j \hat{B}_k = \mathbf{e}_i \varepsilon_{ijk} \sum_{\alpha} \hat{A}_j |\alpha\rangle \langle \alpha| \hat{B}_k = \sum_{\alpha} \left( \hat{\mathbf{A}} |\alpha\rangle \right) \times \left( \langle \alpha| \hat{\mathbf{B}} \right)$$

于是我们得到

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}} \times \langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle &= \nabla_{\mathbf{R}} \langle E_n | \times \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle = \sum_m (\nabla_{\mathbf{R}} \langle E_n |) | E_m \rangle \times \langle E_m | (\nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle) \\ &= \sum_m \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle^* \times \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle \end{aligned}$$

剩下的问题归结于这一能量表象下的参数梯度矩阵元  $\langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle$  应当如何求解。仿照前面对时间微分矩阵元  $\left\langle E_m \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| E_n \right\rangle$  的处理方式，我们对参数依赖的瞬时本征方程  $\hat{H}(\mathbf{R}) |E_n(\mathbf{R})\rangle = E_n(\mathbf{R}) |E_n(\mathbf{R})\rangle$  求参数空间的梯度

$$(\nabla_{\mathbf{R}} \hat{H}) |E_n\rangle + \hat{H}(\nabla_{\mathbf{R}} |E_n\rangle) = (\nabla_{\mathbf{R}} E_n) |E_n\rangle + E_n(\nabla_{\mathbf{R}} |E_n\rangle)$$

两边再与  $|E_m\rangle$  内积，可以得到

$$\langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle = -\frac{1}{E_{mn}(\mathbf{R})} \left\langle E_m \left| \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} \right| E_n \right\rangle \quad m \neq n$$

从而有

$$\nabla_{\mathbf{R}} \times \langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle = \langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle^* \times \langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle + \sum_{m \neq n} \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle^* \times \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle$$

如前所述， $\langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle$  也应当是纯虚的，因此有  $\langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle^* = -\langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle$ ，从而第一项自动归零，我们有

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}} \times \langle E_n | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle &= \sum_{m \neq n} \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle^* \times \langle E_m | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_{mn}^2(\mathbf{R})} \left\langle E_m \left| \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} \right| E_n \right\rangle^* \times \left\langle E_m \left| \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} \right| E_n \right\rangle \end{aligned}$$

我们将这一结果代入到  $\gamma_n$  的表达式(6.17)，得到

$$\gamma_n(T) = i \iint_{\partial^{-1}C} \nabla \times \left\langle E_n(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| E_n(\mathbf{R}) \right\rangle \cdot d\mathbf{S} = i \sum_{m \neq n} \iint_{\partial^{-1}C} \frac{1}{E_{mn}^2(\mathbf{R})} \left\langle E_m \left| \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} \right| E_n \right\rangle^* \times \left\langle E_m \left| \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} \right| E_n \right\rangle$$

参数周期演化所给出的几何相位  $\gamma(T)$  又被称之为 Berry 相位。

注意到，根据(6.17)，我们可以按照微分几何的习惯，定义参数空间中任意一参数点所谓的 Berry 曲率

$$\mathcal{B}_n(\mathbf{R}) = i \nabla \times \langle E_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n(\mathbf{R}) \rangle$$

以及参数空间任意一参数点所谓的 Berry 联络

$$\mathcal{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle E_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n(\mathbf{R}) \rangle$$

立刻可以发现

$$\gamma_n(T) = \iint_{\partial^{-1}C} \mathcal{B}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{S} \quad \mathcal{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla \times \mathcal{A}_n(\mathbf{R})$$

从而绕某参数回路  $C$  的 Berry 相位事实上即为通过这一参数回路围成区域的曲率场的通量，而 Berry 联络即为 Berry 曲率所对应的矢势，这一点和实空间的磁通量、磁场、磁矢势具有奇妙的对应关系。另外，对于实空间的磁场，描述其的矢势具有规范不变性，这一点对于参数空间的诸几何量也存在，我们可以对每个能量本征态进行一个参数空间中局域的  $U(1)$  规范变换，使得  $|E_n(\mathbf{R})\rangle \rightarrow e^{i\lambda(\mathbf{R})} |E_n(\mathbf{R})\rangle$ ，此时 Berry 联络会变换为

$$\mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \rightarrow i \langle E_n(\mathbf{R}) | e^{-i\lambda(\mathbf{R})} \nabla_{\mathbf{R}} e^{i\lambda(\mathbf{R})} | E_n(\mathbf{R}) \rangle = i \langle E_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | E_n(\mathbf{R}) \rangle - i \nabla_{\mathbf{R}} \lambda = \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) - i \nabla_{\mathbf{R}} \lambda$$

但此时 Berry 曲率不会改变，这是因为

$$\mathcal{B}_n = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathcal{A}_n \rightarrow \nabla_{\mathbf{R}} \times (\mathcal{A}_n - i \nabla_{\mathbf{R}} \lambda) = \nabla_{\mathbf{R}} \mathcal{A}_n - i \nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \lambda = \nabla_{\mathbf{R}} \mathcal{A}_n = \mathcal{B}_n$$

由于 Berry 曲率未发生改变，因此 Berry 相位也不发生改变。

值得注意的是，如果缓变近似是成立的，那么在几何相位的计算中几乎没有涉及到真正的时间演化，因此只要外参数  $\mathbf{R}$  是周期调制的，那么一个周期内所积累的相位就与时间演化无关，这也是 Berry 相位是纯粹的几何因子的缘故。更一般地，在微分几何中可以证明<sup>1</sup>，Berry 相位作为参数空间曲率的通量，它的取值并不依赖于参数  $\mathbf{R}$ ，这意味着它不仅仅是几何相位，更是一种拓扑相关的物理量。更细致地，Berry 相位事实上也不依赖于参数  $\mathbf{R}$  所定义的底空间的结构，而是依赖于这一参数空间的纤维空间的拓扑结构。

最后我们举一个简单的例子。考虑一个与磁场耦合的孤立角动量  $\hat{\mathbf{J}}$ ，记  $\omega = \frac{eB}{mc}$ ，磁场的大小保持不变，但方向始终在进动，即  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_n(t)$ ，则

$$\hat{H}(t) = \omega \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{e}_n$$

从哈密顿量的形式中立刻可以看到，能量本征态也是  $\hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{e}_n$  的本征态，并且可以发现  $\nabla \hat{H} = \omega \hat{\mathbf{J}}$ 。记这一系统的瞬时本征方程记为

$$\hat{H}(\mathbf{e}_n) |j_n\rangle = E_j(\mathbf{e}_n) |j_n\rangle$$

这里  $j$  是在  $\mathbf{n}$  方向上的角动量分量量子数，取值为  $j = -J, -J+1, \dots, J-1, J$  ( $J$  是总角动量子数)。立刻可以得到 Berry 曲率为<sup>2</sup>

$$\mathcal{B}_j = i\omega^2 \sum_{j' \neq j} \frac{\langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle}{E_{j',j}^2(\mathbf{e}_n)} \quad (6.18)$$

最后我们的任务是给出矩阵元  $\langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle$ 。由于  $|j_n\rangle$  是  $\hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{e}_n$  的本征态，因此我们有

$$|j_n\rangle = \hat{R}(\theta, \phi) |j_z\rangle$$

<sup>1</sup>存疑，我没看过微分几何)))

<sup>2</sup>注意区分作为本征态指标的记号  $n$  和磁场方向指标的记号  $\mathbf{n}$

这里  $\theta, \phi$  是  $\mathbf{e}_n$  的极角和方向角。值得注意的是

$$\hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{e}_n |j_n\rangle = \left( \hat{R}(\theta, \phi) \hat{J}_z \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) \right) \hat{R}(\theta, \phi) |j_z\rangle = j_z \hbar \left( \hat{R}(\theta, \phi) |j_n\rangle \right) = j_z \hbar |j_n\rangle$$

因此事实上总是有  $E_j(\mathbf{e}_n) = E_j(\mathbf{e}_z)$ , 从而(6.18)可以先一步简化为

$$\mathcal{B}_j = i\omega^2 \sum_{j' \neq j} \frac{\langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle}{\hbar^2 \omega^2 (j_z - j'_z)^2} = \frac{i}{\hbar^2} \sum_{j' \neq j} \frac{\langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle}{(j_z - j'_z)^2}$$

另外, 注意到

$$\langle j_n | \hat{J}_i | j'_n \rangle = \langle j_z | \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) \hat{J}_i \hat{R}(\theta, \phi) | j'_z \rangle = \langle j_z | \left( \hat{R}(\theta, \phi) \hat{J}_i \hat{R}^\dagger(\theta, \phi) \right)^\dagger | j'_z \rangle = \sum_j R_{ij}(\theta, \phi) \langle j_z | \hat{J}_j | j'_z \rangle$$

而在  $|j_z\rangle$  表象下, 只有当  $j' = j \pm 1$  时矩阵元才非零, 因此 Berry 曲率的求和项可以变形为

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_j &= \frac{i}{\hbar^2} \sum_{j'=j\pm 1} \frac{\langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle}{(j_z - j'_z)^2} = \frac{i}{\hbar^2} \sum_{j'=j\pm 1} \langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar^2} \sum_{j'} \langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j'_n \rangle \times \langle j'_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle = \frac{i}{\hbar^2} \langle j_n | \hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle j_n | \hat{\mathbf{J}} | j_n \rangle \end{aligned}$$

这里倒数第三个等号相当于在求和项中补充了若干归零项, 倒数第二个等号抽出了一个完备集。于是我们有

$$\mathcal{B}_j = - \sum_{ij} \frac{\mathbf{e}_i}{\hbar} R_{ij}(\theta, \phi) \langle j_z | \hat{J}_j | j_z \rangle = - \sum_i \frac{\mathbf{e}_i}{\hbar} R_{iz}(\theta, \phi) j \hbar = -j \sum_i \mathbf{e}_i R_{iz}(\theta, \phi) = -j \mathbf{e}_n$$

此时参数空间是由  $\mathbf{e}_n$  所划出的一个球面, 而  $\mathbf{e}_n$  完整标记这一参数空间, 这意味着空间上各点的 Berry 曲率直接正比于这一点的参数值。当磁场完整一个进动周期时, 即当磁场的指向在实空间中划过一个完整轨迹  $C$  以后, 给出的 Berry 相位为

$$\gamma_j(C) = \iint_{\partial^{-1}C} \mathcal{B} \cdot d\mathbf{S} = -j \iint_{\partial^{-1}C} \mathbf{e}_n \cdot d\mathbf{S} = -j\Omega(\partial^{-1}C)$$

从而 Berry 曲率直接正比于以  $C$  轨迹作为边界的曲面的立体角。注意, 这里的轨迹  $C$  是有定向的, 记  $C$  轨迹的反向为  $\bar{C}$ , 因此就有

$$\gamma_j(C + \bar{C}) = -j \oint_{C+\bar{C}} \mathbf{e}_n \cdot d\mathbf{S} = -4\pi j$$

$C + \bar{C}$  描述的是磁场先进动若干圈, 再反向进动相同圈, 相当于试图抹去正向进动带来的影响。由于无论是自旋角动量还是轨道角动量都一定是  $1/2$  的整数倍, 因此这一先正向进动再反向进动带来的实际几何相位总是  $2\pi$  的整数倍, 这相当于没有等效的相位变化。值得注意的是先正向进动再反向进动不等于对整个系统做时间反演 (如果是对整个系统做时间反演, 那么磁场也应当反向)。

这一系统比较特殊。如果是更一般的参数空间, 微分几何上可以证明 Berry 曲率对封闭曲面做面积分的结果一定是  $2\pi$  的整数倍, 即

$$\oint_S \mathcal{B}_{ij} dS^{ij} = 2\pi C$$

这里  $B_{ij}$  是 Berry 曲率张量,  $dS^{ij}$  是高维曲面的张量记法, 如果参数空间是三维的, 那么将  $S^{ij}$  通过所谓的 Hodge 对偶可以对偶到  $\varepsilon_{ijk}S^k$  的一阶张量 (即常规意义的矢量) 的分量上。这里  $C$  是一个整数, 被称为 Chern Number。例如在我们的例子中, 各个能级会给出一个属于各自的参数空间, 它们的维数分别为  $C_j = -2j$ 。Chern Number 是一个拓扑不变量, 它仅仅由参数空间的拓扑性质决定, 对于  $S$  曲面的连续形变, 都会给出相同的 Chern Number。



# 第七章 相对论量子力学

## 7.1 Klein-Gordan 方程

### 7.1.1 为什么说薛定谔方程不满足 Lorentz 协变性

在以前所有对量子力学的讨论中，特别是在坐标表象的讨论中，参考系的概念被我们完全忽略。在经典物理中，我们知道如果希望在描述某系统的状态（相对论中称之为“事件”），那么在给出时空坐标以前，必须要先声明参考系。不同参考系中的时空坐标由 Lorentz 变换连接，即

$$\begin{cases} x' = \alpha(x + Vt) \\ t' = \alpha\left(t + \frac{x}{c^2/V}\right) \end{cases}$$

这里假定  $S'$  参考系下的时空坐标为  $x', t'$ ， $S$  系中的时空坐标为  $x, t$ ，并且  $S'$  系相对  $S$  系的运动速度为  $V$ 。利用矩阵形式，可以表达为即有

$$\vec{x}' = \begin{pmatrix} ct' \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \end{pmatrix} \equiv U \vec{x} \quad x'^{\mu} = U^{\mu}_{\nu} x^{\nu}$$

这里我们有

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad \beta = \frac{v/c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

可以验证  $U$  矩阵所引导的 Lorentz 变换保持 Minkowski 度规矩阵  $g = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$  不变，即

$$U^T g U = g$$

$U$  矩阵的逆为

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

这是一个合理的结果，因为  $S'$  系相对于  $S$  系的速度为  $V$ ，也就意味着  $S$  系相对于  $S'$  系的速度为  $-V$ ，从而  $U$  矩阵中将包含坐标系速度  $V$  的  $\beta$  项取负号即可。于是可以得到 Lorentz 逆变换

$$\vec{x} \equiv \begin{pmatrix} ct \\ x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\beta & \alpha \\ \alpha & -\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct' \\ x' \end{pmatrix} \equiv U^{-1} \vec{x}'$$

进一步，在两个参考系中，微分算符也存在形式上的不同。如果我们在  $S$  系中写下任意一个和  $S$  系时空坐标有关的函数  $f(x, t)$ ，它对于  $S$  系时空坐标的微分，总可以通过链式法则转换为对  $S'$  时空坐标的微分

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \alpha \frac{\partial f}{\partial x'} + \beta \frac{\partial f}{\partial ct'} \quad \frac{\partial f}{\partial ct} = \beta \frac{\partial f}{\partial x'} + \alpha \frac{\partial f}{\partial ct'}$$

这意味着我们得到了微分算符的 Lorentz 变换关系

$$\begin{pmatrix} \partial_{ct'} \\ \partial_{x'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_{ct} \\ \partial_x \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

即有<sup>1</sup>

$$\partial'_\mu = U_\mu{}^\nu \partial_\nu$$

任何一个描述系统的运动方程，在  $S$  系下和  $S'$  系下，时间参量和空间坐标都需要做相应的 Lorentz 变换。一个满足 Lorentz 协变性的系统，应当保证在变换前后运动方程的描述形式保持不变。一般而言，如果运动方程的描述可以凑成四矢形式，大多数都意味着满足 Lorentz 协变的要求。对于一个自由粒子系统，它的哈密顿量在坐标表象下（由于相对论量子力学主要考察时空特性，所以我们只需要考虑坐标表象形式）的形式为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (7.2)$$

它所引导的在  $S$  系中的薛定谔方程的形式为

$$i\hbar c \partial_{ct} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x, t)$$

肉眼可见它不满足 Lorentz 协变的要求，因为时空导数  $\partial_{ct}, \partial_x$  的阶数已经不一样，一定无法拼凑成时空微分四矢形式。具体地，我们可以代入  $S$  系到  $S'$  系的时空微分 Lorentz 变换(7.1)，得到

$$i\hbar c \partial_{ct} \psi = i\hbar c (\alpha \partial_{ct'} - \beta \partial_{x'}) \psi \stackrel{!}{=} -\frac{\hbar^2}{2m} (-\beta \partial_{ct'} + \alpha \partial_x)^2 \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\beta^2 \partial_{ct'}^2 + \alpha^2 \partial_x^2 - 2\alpha\beta \partial_{ct'} \partial_x) \psi$$

即如果在  $S$  系下运动方程被描述为薛定谔方程的形式，那么在  $S'$  系以 Lorentz 变换联系时空坐标以后，薛定谔方程会变成

$$\left( i\hbar c \alpha \partial_{ct'} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta^2 \partial_{ct'}^2 \right) \psi = \left( i\hbar c \beta \partial_{x'} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \partial_{x'}^2 - \frac{\hbar^2 \alpha \beta}{m} \partial_{ct'} \partial_{x'} \right) \psi$$

这和在  $S$  系中的情形大相径庭。但如果我们考虑非相对论极限，即当  $V \ll c$  时，我们有  $\alpha \rightarrow 1, \beta \rightarrow 0, \beta c \rightarrow V$ ，于是上式就有

$$i\hbar \partial_{t'} \psi = i\hbar V \partial_{x'} \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \partial_{x'}^2 \psi$$

<sup>1</sup>要特别注意指标位置。这一结论的成立，并不意味着更改为逆变指标的  $\partial^\mu = U_\mu{}^\nu \partial^\nu$  也成立，如果涉及到微分算符的指标在逆变位置上，必须先用 Minkowski 度规将其下放到协变位置上，再用 Lorentz 变换。时空四矢也是如此， $x_\mu = U_\mu{}^\nu x_\nu$  也并不成立，如果时空四矢出现指标在协变位置上，必须想用 Minkowski 度规将其上升到逆变位置上，再用 Lorentz 变换



即非相对论极限下，仅仅多出了一个与参考系相对速度有关的  $i\hbar V \partial_{x'}$  项。在  $S$  系中的行波解经过非相对论参考系变换后，会得到

$$\psi(x, t) \propto e^{ikx - i\omega t} = e^{ik(x' - Vt') - i\omega t'} = e^{ikx' - i(\omega + Vk)t'} \propto \psi(x', t')$$

这一在  $S'$  系中的行波解代入到上述方程中，恰好可以消去多出的参考系相对速度项。因此，在  $S'$  系中的薛定谔方程如果略去这一项，那么方程  $i\hbar \partial_{t'} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{x'}^2 \psi$  所给出的解也恰好是  $\psi(x', t') \propto e^{ikx' - i\omega t'}$ ，和在  $S$  系中给出的形式完全一致。因此，薛定谔方程只在非相对论极限下满足伽利略协变，但无法满足 Lorentz 协变性。

### 7.1.2 Klein-Gordon 方程的构造

我们试图改造自由粒子哈密顿量的形式，使得新的薛定谔方程能够服从洛伦兹协变性，但同时在低速极限  $V \ll c$  下能够回到薛定谔方程的结果。注意到，在非相对论下经典自由粒子的能动量关系为  $E = \frac{p^2}{2m}$ ，薛定谔方程中的哈密顿量相当于在此基础上进行了对动量的一次量子化。那么类比地，在相对论力学中，自由粒子的完整能动量关系被书写为

$$E = \sqrt{(mc)^2 + (pc)^2} \sim p$$

它关于动量是一阶的，这意味着如果用这一能动量关系进行一次量子化，那么时空微分自然是同阶的，并且在非相对论极限下可以自然回到  $E = \frac{p^2}{2m}$  的非相对论能动关系，因此我们尝试用这一形式来代替哈密顿量。但我们很难直接给出算符的根号的表达，并且原则上不能用泰勒展开来代替，因为任意有限阶阶段都一定高于  $p^1$  项，这并不符合我们将动能压低至和时间项同阶的期望。

既然如此，一个简单的思路是，反过来将时间再进行一次微分。具体而言，我们有

$$i\hbar \partial_t i\hbar \partial_t \psi = -\hbar^2 \partial_t^2 \psi \stackrel{!}{=} i\hbar \partial_t \hat{H} \psi = \hat{H}^2 \psi$$

将  $\hat{H}^2$  用  $E^2$  的量子化形式来代替，得到

$$-\hbar^2 \partial_t^2 = -\hbar^2 c^2 \partial_x^2 + m^2 c^2$$

上式等价于

$$-\hbar^2 (\partial_{ct}^2 - \partial_x^2) \psi = m^2 \psi$$

立刻可以将其改写成一个四矢形式

$$(m^2 + \hbar^2 \partial_\mu \partial^\mu) \psi = 0 \quad (7.3)$$

因此很容易说明它是 Lorentz 协变的。具体而言，我们有

$$\partial_\mu \partial^\mu = \partial_\mu g^{\mu\nu} \partial_\nu = \partial_{\alpha'} \tilde{U}^\alpha{}_\mu g^{\mu\nu} \tilde{U}_\nu{}^\beta \partial_{\beta'} = \partial_{\alpha'} g^{\alpha\beta} \partial_{\beta'} = \partial_{\mu'} \partial^{\mu'}$$

这里记  $\tilde{U} = U^{-1}$ ，并且由于  $U^{-1}$  也诱导一个 Lorentz 变换，因此  $U^{-1}$  一定也保持 Minkowski 度规  $g$  不变，从而有  $\tilde{U}^\alpha{}_\mu g^{\mu\nu} \tilde{U}_\nu{}^\beta = g^{\alpha\beta}$ 。

接下来我们考察 KG 方程如何回归非相对论极限。考虑到 KG 方程与薛定谔方程最不像的地方是多出了一个质量自由项  $m^2\psi$ 。为此，我们令  $\psi = \phi e^{-imc^2t/\hbar}$ ，我们有

$$\begin{aligned}\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= \hbar^2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} e^{-imc^2t/\hbar} + \phi (-imc^2/\hbar) e^{-imc^2t/\hbar} \right) \\ &= \left[ -\hbar^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + m^2 c^4 \phi + 2i\hbar mc^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] e^{-imc^2t/\hbar}\end{aligned}$$

代入 KG 方程中，我们就会得到

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2mc^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

KG 方程和薛定谔方程相比只多出了上面的时间二阶微分项。在非相对论极限下，可以认为  $\frac{\hbar}{c}$  非常小，当这一项被忽略时，KG 方程就回到了自由粒子的薛定谔方程。这意味着我们对自由粒子的量子力学方程在高速情形的推广，能够兼容低能标的非相对论物理。

KG 方程的一个关键问题是存在几率的非正定问题。从 KG 方程出发，容易得到它与其自身的共轭形式

$$\begin{cases} \psi^* (m^2 + \hbar^2 \partial_\mu \partial^\mu) \psi = 0 \\ \psi (m^2 + \hbar^2 \partial_\mu \partial^\mu) \psi^* = 0 \end{cases}$$

两式相减，我们得到

$$\psi^* \partial_\mu \partial^\mu \psi - \psi \partial_\mu \partial^\mu \psi^* = \partial_\mu (\psi^* \partial^\mu \psi - \psi \partial^\mu \psi^*) = 0$$

因此， $\psi^* \partial^\mu \psi - \psi \partial^\mu \psi^*$  一定正比于几率流密度的四矢形式。按照非相对论情形下对几率流的定义，我们定义 KG 方程的几率流四矢为

$$j^\mu = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \partial^\mu \psi - \psi \partial^\mu \psi^*)$$

从而能够满足几率流守恒方程  $\partial_\mu j^\mu = 0$ 。值得注意的是，几率流密度为

$$j^x = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \partial^x \psi - \psi \partial^x \psi^*) = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

而此时的几率密度为

$$\rho = j^{ct} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \partial^{ct} \psi - \psi \partial^{ct} \psi^*) = \frac{i\hbar}{2mc} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar}{mc} \text{Im} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\}$$

它不能确保半正定性。这一非正定问题在非相对论极限下会自动消失。如果我们代入  $\psi = \phi e^{-imc^2t/\hbar}$ ，那么上述非正定几率密度将被改写为

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc} \left( \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial t} - \phi \frac{\partial \phi^*}{\partial t} \right) + c|\phi|^2$$

非正定性全部来自于第一项。但如果取非相对论极限  $\hbar \ll c$ ，几率密度  $\rho \approx c|\phi|^2$  就成为正定的量。

### 7.1.3 Klein-Gordon 方程的旋量形式与能谱

自由粒子的 KG 方程是一个二阶偏微分方程，我们现在尝试将其变为两个耦合的时间一阶的偏微分方程。为此，我们引入  $\psi_+, \psi_-$  两个波函数，使得

$$\begin{cases} \psi_+ + \psi_- = \psi \\ \psi_+ - \psi_- = \frac{i\hbar}{mc} \frac{\partial \psi}{\partial ct} \end{cases}$$

可以得到

$$\frac{\partial \psi_+}{\partial ct} + \frac{\partial \psi_-}{\partial ct} = \frac{\partial \psi}{\partial ct} = \frac{mc}{i\hbar} (\psi_+ - \psi_-) \quad (7.4)$$

另一方面，KG 方程(7.3)的展开形式可以被写为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial (ct)^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{m^2}{\hbar^2} \psi$$

从而又有

$$\frac{\partial \psi_+}{\partial ct} - \frac{\partial \psi_-}{\partial ct} = \frac{i\hbar}{mc} \frac{\partial^2 \psi}{\partial (ct)^2} = \frac{i\hbar}{mc} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{im}{\hbar} (\psi_+ + \psi_-) = \frac{i\hbar}{mc} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{m}{i\hbar} (\psi_+ + \psi_-) \quad (7.5)$$

联立(7.4)(7.5)，可以得到

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_+}{\partial ct} = \frac{i\hbar}{2mc} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{mc}{i\hbar} \psi_+ \\ \frac{\partial \psi_-}{\partial ct} = -\frac{i\hbar}{2mc} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{mc}{i\hbar} \psi_- \end{cases}$$

可以转化为更熟悉的表达式

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_+}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\psi_+ + \psi_-) + mc^2 \psi_+ \\ i\hbar \frac{\partial \psi_-}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\psi_+ + \psi_-) - mc^2 \psi_- \end{cases}$$

构造一个由  $\psi_+, \psi_-$  拼成的二阶旋量  $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$ ，得到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [(\sigma_3 + i\sigma_2)\Psi] + mc^2 \sigma_3 \Psi \quad (7.6)$$

这里  $\sigma_{2,3}$  是两个 Pauli 矩阵，分别对应  $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  以及  $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 。从而我们就得到了 KG 方程的一阶旋量形式(7.6)。我们可以代入一个旋量行波解  $\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{ikx - i\omega t}$ ，于是  $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$ ,  $\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow ik$ ，我们得到

$$i\hbar(-i\omega)\Psi_0 = E\Psi \stackrel{!}{=} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (\sigma_3 + i\sigma_2) + mc^2 \sigma_3 \right] \Psi_0 = \left[ \frac{p^2}{2m} (\sigma_3 + i\sigma_2) + mc^2 \sigma_3 \right] \Psi_0$$

从而得到自由粒子的能量本征方程为

$$\begin{pmatrix} \frac{p^2}{2m} + mc^2 & \frac{p^2}{2m} \\ -\frac{p^2}{2m} & -\frac{p^2}{2m} - mc^2 \end{pmatrix} \Psi_0 = E \Psi_0$$

可以得到两个能量本征值为

$$E = \pm E_0 = \pm \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m} + mc^2\right)^2 - \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2} = \pm \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2}$$

经过繁琐的计算可以给出，正负能态所对应的旋量本征波函数为

$$\Psi_{\pm} = \begin{pmatrix} mc^2 \pm E_0 \\ mc^2 \mp E_0 \end{pmatrix} e^{ikx \mp iE_0 t / \hbar}$$

匪夷所思的是，这里对于自由粒子给出了一个负能解，这在物理上是不可接受的。

从以上的讨论中，我们可以总结出 KG 方程在描述自由粒子时最严重的两个困难：其一，它给出的几率密度不满足半正定性；其二，它会对自由粒子给出一个负能解。这两个困难在目前无法解释，只有当将  $\psi$  理解成一个无自旋的标量场玻色算符时才有较好的解释，并且还需要做出存在所谓的“反粒子”的预言。由于这是一个描述无自旋标量场的方程，因此它事实上不能用于描述电子的相对论性行为，这也是历史上始终无法通过 KG 方程正确得到实验上电子的精细结构的原因。要解决这一问题，需要找到可以用于描述自旋 1/2 费米子的相对论性方程。

## 7.2 Dirac 方程

### 7.2.1 Dirac 方程的若干构造

前面我们说明，要使得描述量子系统的动力学方程能够实现 Lorentz 协变，那么在这一方程中至少应当做到时空微分平权。我们在前面通过非相对论量子力学的能动量关系得到启发，试图用相对论的能动关系猜测满足相对论性的量子力学方程，这使得我们必须将时间微分升至二阶，事实上就是这种操作直接导致了几率密度的非半正定性。

为此 Dirac 放弃从能动关系出发，而是直接猜测了一个具有一阶空间微分的哈密顿量。他指出，对于一个自由粒子的哈密顿量可以写为

$$\mathcal{H} = \alpha_0 mc^2 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}c$$

这里对  $\alpha_0, \boldsymbol{\alpha}$  一无所知，我们甚至不知道它是数值还是矩阵。但在我们所讨论的单体问题中，哈密顿量的厄米性仍然需要得到保证，这也就意味着  $\alpha^\mu$  矩阵都一定是厄米的。由于相对论下能谱应当满足质能关系，因此我们需要

$$\mathcal{H}^2 \stackrel{!}{=} (mc^2)^2 + (pc)^2$$

这意味着我们必须要有

$$\{\alpha_\mu, \alpha_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\alpha^\mu)^2 = 1 \quad (7.7)$$

由于这些  $\alpha$  之间存在非平庸的反对易关系，因此它们一定不是实数，而一定是矩阵。其次，这些矩阵一定不是奇数阶的，因为我们已经说明  $\alpha$  矩阵都是平方归一的，因此一定可逆。如果是奇数阶的矩阵，就会导致

$$\det\{\alpha^\mu\alpha^\nu + \alpha^\nu\alpha^\mu\} = 2\det\{\alpha^\mu\}\det\{\alpha^\nu\} \stackrel{!}{=} \det\{0\} = 0$$

从而一定存在不可逆的矩阵。进一步，由于我们要求彼此间不对易的矩阵必须要有四个，因此矩阵的维数一定高于二维，这是因为所有二维矩阵都可以被单位阵和三个 Pauli 矩阵展开，而不存在第四个矩阵能和三个 Pauli 矩阵反对易。因此， $\alpha$  矩阵至少是四维的。要求找到四个四维矩阵，它们彼此之间反对易，每个矩阵的平方是单位矩阵，Dirac 选用了如下情形

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} I & \\ & -I \end{pmatrix} \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} & \sigma_i \\ \sigma_i & \end{pmatrix} \quad (7.8)$$

从而 Dirac 给出了如下的方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (\alpha_0 mc^2 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}c)\psi = (\alpha_0 mc^2 + i\hbar c \alpha^i \partial_i)\psi \quad (7.9)$$

并且  $\alpha$  矩阵选用(7.8)，这一方程被称为 **Dirac 方程**，可以看出此时对自由粒子的描述，应当采用一个 4 旋量  $\psi$ 。Dirac 方程两边取厄米共轭，得到

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^\dagger}{\partial t} = \alpha_0 mc^2 \psi^\dagger + c(\partial_i \psi^\dagger) \alpha^i \psi$$

上式和(7.9)按照导出几率流的标准流程，可以得到

$$\frac{\partial}{\partial ct} \psi^\dagger \psi - \partial_i (\psi^\dagger \alpha^i \psi) = 0$$

从而由 Dirac 方程给出的几率密度为  $\rho = \psi^\dagger \cdot \psi$ ，几率流密度为  $j_i = \psi^\dagger \alpha_i \psi$ 。这一几率密度是旋量的模长，因此它一定是正定的，这解决了 KG 方程中的负几率问题。

为了说明 Dirac 方程的协变性，我们对其稍作改写。对 Dirac 方程(7.9)两边同时左乘  $\alpha_0$  矩阵，得到

$$i\hbar\alpha_0\partial_0\psi = mc\psi + \alpha_0\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}\psi$$

我们定义所谓的  $\gamma$  矩阵，有  $\gamma^0 = \alpha^0, \gamma^i = \alpha^i$ ，并将时间微分当做动量四矢的第零项，即  $p_0 = i\hbar\partial_{ct}$ ，于是我们得到

$$\alpha_0 p_0 \psi - \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} \psi - mc^2 \psi = \gamma_0 p_0 \psi - \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} \psi - mc^2 \psi = 0$$

从而可以将 Dirac 方程写为 4-矢协变形式

$$(\gamma^\mu p_\mu - mc)\psi = 0 \quad (7.10)$$

可以验证，这里新引入的  $\gamma$  矩阵满足所谓的 Clifford 代数

$$\gamma_0^2 = 1 \quad \gamma_i^2 = -1 \quad \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = [4\delta_{\mu,0} - 2] \delta_{\mu,\nu}$$

Dirac 方程描述费米子，它们往往携带电荷，并且会和外电磁场之间存在耦合。如果外电磁场的电磁势四矢为  $A_\mu = (\phi \quad \mathbf{A})$ ，那么相应地需要按照最小耦合的方式将机械动量修改为

$$\pi_\mu = p_\mu - qA_\mu = -i\hbar\partial_\mu - qA_\mu$$

于是 Dirac 方程应当被修改为

$$[\gamma^\mu(p_\mu - qA_\mu) - mc]\psi = 0$$

定态 Dirac 方程则被修改为

$$[\alpha_0 mc^2 + q\phi + \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A})] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

### 7.2.2 自旋的导出

先不考虑与规范场的耦合，作为描述自由粒子的哈密顿量， $\mathcal{H}$  应当具有某种旋转对称性。但由于轨道角动量和  $\mathcal{H}$  不对易，对易子为

$$[L_i, \mathcal{H}] = i\hbar c \sum_j \varepsilon_{ijk} \alpha_j p_k$$

因此我们必须预期还存在一个内禀的自旋角动量  $\mathbf{S}$ ，使得  $[\mathbf{J}, \mathcal{H}] = [\mathbf{L} + \mathbf{S}, \mathcal{H}] = 0$ ，这意味着自旋角动量  $\mathbf{S}$  应当被描写为矩阵形式，从而和  $\alpha$  矩阵具有非平庸的对易关系，满足

$$[S_i, \mathcal{H}] = [S_i, \alpha_0 mc^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}] = \sum_j [S_i, \alpha_j] p_j c + [S_i, \alpha_0] mc^2 \stackrel{!}{=} -[L_i, \mathcal{H}] = i\hbar c \sum_j \varepsilon_{ijk} p_j \alpha_k$$

从而我们要求

$$[S_i, \alpha_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \alpha_k \quad [S_i, \alpha_0] = 0$$

可以验证，如果三个  $S$  矩阵具有如下的形式，那么上面的条件自动满足

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & \\ & \sigma_i \end{pmatrix}$$

从而这三个  $S$  矩阵就成为 Dirac 粒子的自旋角动量矩阵，它的存在保证了 Dirac 粒子的哈密顿量存在某种旋转对称性。

### 7.2.3 Dirac 方程的自由粒子解与反粒子解

不考虑与规范场的耦合，Dirac 方程所描述的自由粒子，同样应当存在 deBrogile 波形式的旋量解，即

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$$

将这一形式代入到 Dirac 方程的  $\alpha$  矩阵形式(7.8)中，有  $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega, \hat{\mathbf{p}} \rightarrow -\hbar^2 \mathbf{k}^2$ ，得到

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \alpha_0 mc^2) \phi = E\phi$$

将  $\phi$  写成两个 2 旋量拼接的形式  $\phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$ , 于是上述本征方程就变为

$$\begin{pmatrix} mc^2 & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{pc} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{pc} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

这里  $\boldsymbol{\sigma}$  的每一个分量都是  $2 \times 2$  矩阵。解此本征方程, 我们可以得到

$$E = \pm E_0 = \pm \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

与 KG 方程一致, 我们都成功给出了 Einstein 质能方程

$$E^2 = (mc^2)^2 + (pc)^2$$

但这里同样存在负能解。

现在我们引入电磁场, 此时电磁场中的带电粒子所满足的 Dirac 方程变为

$$[\gamma^\mu (p_\mu - qA_\mu) - mc] \psi = 0$$

两边取复共轭时, 在坐标表象下有  $(p_\mu)^* = -p_\mu, A_\mu^* = A_\mu$ , 从而有

$$[-(\gamma^\mu)^* (p_\mu + qA_\mu) - mc] \psi^* = 0$$

在  $\gamma$  矩阵和  $\alpha$  矩阵中,  $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3$  以及  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_3$  都是纯实的, 而  $\gamma_2, \alpha_2$  都是纯虚的, 因此可以验证以下关系成立

$$\gamma_2 \gamma_\mu^* \gamma_2 = \gamma_\mu \quad \gamma_2 \alpha_0^* \gamma_2 = \alpha_0 \quad \gamma_2 \alpha_i^* \gamma_2 = -\alpha_i$$

因此, 我们将复共轭表达式两侧乘以  $\gamma_2$  矩阵, 并适当插入  $-1 = \gamma_2^2$ , 得到

$$[-\gamma_2 \gamma_\mu^* (p^\mu + qA^\mu) - mc \gamma_2] \psi^* = [\gamma_2 \gamma_\mu^* \gamma_2 (p^\mu + qA^\mu) \gamma_2 - mc \gamma_2] \psi^* = [\gamma_\mu (p^\mu + qA^\mu) - mc] \gamma_2 \psi^* = 0$$

因此我们发现, 如果  $\psi$  是一个带电量为  $q$ , 质量为  $m$  的粒子处于某一电磁势中的旋量解, 那么  $\psi_a = -i\gamma_2 \psi^*$ <sup>1</sup> 就对应了一个带电量为  $-q$ , 质量为  $m$  的粒子处在相同电磁势中的对应旋量解, 我们称之为反粒子解。例如, 我们已知电子可以用 Dirac 方程描述, 因此它一定存在一个带电量  $+e$ , 质量为  $m$  的反粒子解, 此即为 Dirac 方程对正电子的存在的预言。

假设正粒子态处在能量为  $E$  的本征态上, 定态 Dirac 方程将给出

$$(\alpha_0 mc^2 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} c) \psi = E \psi$$

两边取复共轭, 得到

$$(\alpha_0 mc^2 - c \boldsymbol{\alpha}^* \cdot \hat{\mathbf{p}}) \psi^* = E \psi^*$$

考虑到  $\psi_a = -i\gamma \psi^*$ , 即有  $\psi^* = -i\gamma \psi_a$ , 代入两边得到

$$(\alpha_0 mc^2 - c \boldsymbol{\alpha}^* \cdot \hat{\mathbf{p}}) (-i\gamma \psi_a) = -iE \gamma \psi_a$$

<sup>1</sup>前面的  $-i$  是因为  $\gamma_2$  是纯虚的, 引入一个虚单位使得旋量解成为一个实旋量。

两边再左乘  $\gamma_2$ ，我们就有

$$iE\psi_a = (mc^2\gamma_2\alpha_0\gamma_2 - c\gamma_2\boldsymbol{\alpha}^* \cdot \hat{\mathbf{p}})\psi_a = (mc^2\gamma_2\alpha_0\gamma_2 - c\gamma_2\boldsymbol{\alpha}^*\gamma_2 \cdot \hat{\mathbf{p}})\psi_a = (mc^2\alpha_0 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - i\psi_a$$

这意味着  $\psi_a$  将满足如下的定态方程

$$(mc^2\alpha_0 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}})\psi_a = -E\psi_a$$

从而若正粒子态的能级为  $E$ ，那么对应的反粒子态的本征能量总是  $-E$ ，即自由粒子的反粒子就对应了前面的负能解。

Dirac 认为，所谓的真空态，是指所有的负能态都被反粒子占满的情况，而粒子只能占据正能级，这是自由粒子只允许存在正能解的原因。这种所有反粒子能级被填满的状态被称为 Dirac 费米海。某种意义上，它很类似于凝聚态物理中费米面以下完全填充，使得只能产生在费米面以上的激发。



# 附录 A 代数学基本概念回眸

在量子力学中，我们大量用到线性代数的内容以及不同层级的代数结构，我们将在本篇附录中对这些基本概念加以回顾。

## A.1 从集合到域代数

显然，所有的代数运算都要定义在某一个集合  $X = \{X_1, X_2, \dots\}$  上。假设我们现在已经有了一个最一般意义的集合，其中的元素我们还没有指定彼此之间大小关系或者运算关系。此外，我们可以定义从一个集合  $A$  到另一个集合  $B$  的映射  $f: A \rightarrow B$ ，以及两个集合的笛卡尔积  $A \times B = \{(a, b) | a \in A, b \in B\}$ 。笛卡尔积的概念构成定义集合内部“运算”的基础，而运算的本质就是一个映射。

现在，对于某一个集合  $X$  来说，我们希望在其中定义一个运算结构  $f$ ，这种运算能够将两个元素映射到另外一个集合内的元素上。因此这种映射是一个二元映射  $f: X \times X \rightarrow X$ 。我们对于这种运算  $f$  只做出如下要求

- 该种运算操作应当具有结合律。即应当有

$$f(x_1, f(x_2, x_3)) = f(f(x_1, x_2), x_3)$$

- 这一运算  $f$  的定义，应当使得在  $X$  中存在一个特殊的元素  $e \in X$ ，使得  $\forall x \in X$ ，都有  $f(e, x) = x$ 。并且  $\forall x \in X$ ，都存在另外一个元素  $y$ ，使得  $f(y, x) = e$ 。即：这一运算  $f$  的定义应当使得集合  $X$  中存在所谓的**么元**，么元和任意一个元素作  $f(e, x)$  的二元运算，都映射回这一元素本身。同时，任意元素都可以和自己的**逆元**做二元运算  $f(y, x)$ ，映射到么元上。

如果在集合  $X$  上良好地定义了这一二元运算  $f: X \times X \rightarrow X$ ，那么就称这一集合构成了**群**，这是一种定义了二元运算的代数操作。值得注意的是，我们所定义的二元运算不一定满足  $f(x, y) = f(y, x)$ ，即这一运算不具有交换律。（如果加强条件，使得这一二元运算  $f$  也同时满足交换律，就称构成了**Abel 群**）。在更常见的情况下，我们直接使用一般而言的乘法记号来标记这一二元运算，于是群的标准定义就变成了

**定义 A.1.1 (群)**. 对于一个集合  $X$ ，如果我们在其上定义了一个二元运算（姑且称之为乘法），这一二元运算能够满足

- 结合律。即任意  $X$  中的元素  $x_1, x_2, x_3$ ，都有  $(x_1 x_2) x_3 = x_1 (x_2 x_3)$
- 存在么元  $e$ ，使得任意  $X$  中的元素  $x \in X$  都有  $ex = x$ ，并且都存在  $y \in X$  使得  $yx = e$

那么就称定义了乘法的集合  $X$  构成了群  $(X, \cdot)$ 。

在良好定义的群  $G$  中，幺元具有平方自反的特性，即如果存在一个  $G$  中的元素  $g$  满足  $g^2 = g$ ，那么元素  $g$  一定是群  $G$  的幺元。证明是显然地，只要两边都左乘  $g^{-1}$  即得证。另外，上面的定义中，我们总是将幺元  $e$  以及逆元  $x^{-1}$  放置在任意元素  $x$  的左侧，称之为左乘规范。事实上，我们可以立刻可以得到相应的右乘规范，即若  $ex = x, x^{-1}x = e$ ，则有  $xe = x, xx^{-1} = e$ ，这是因为

$$\begin{aligned}(xx^{-1})(xx^{-1}) &= x(x^{-1}x)x^{-1} = xx^{-1} \Rightarrow xx^{-1} = e \\ xe &= x(x^{-1}x) = (xx^{-1})x = ex\end{aligned}$$

值得一提的是，我们这里只对这种二元运算做出了一些限制性的定义，却并没有要求这一运算应当具有何种形式的显性表达。原则上，只要我们人为给出一个二元运算数表，其中规定了所有可能的群元二元组合  $(g_1, g_2)$  所映射到的结果  $g_1g_2$ ，就可以宣称定义了一种二元运算，它不一定是我们所通常理解的对实数等客体的乘法。

有的时候，我们确实定义了二元运算  $(\cdot)$ ，但是这一二元运算的定义使得集合中的任意一个元素都不能作为幺元，此时就称定义了这种二元运算的集合  $X$  构成了**半群**。如果这一二元运算的定义使得集合中确实有元素  $e$ ，能够满足  $ex = x$ 。但并非所有的元素都有这一幺元所对应的逆元，此时就称定义了这种二元运算的集合  $X$  构成**么半群**。

现在，我们有了群  $G$ ，其上的二元运算我们姑且称之为加法，加法运算记为  $a + b = c$ ，加法运算的幺元我们姑且称之为零元，群中的元素  $g$  对于这一个加法的逆元姑且称之为负元，记为  $-g$ 。除此以外，我们认为这是一个 Abel 群，即定义的加法运算是可交换的。现在，我们在其上再定义一个二元运算  $f$ ，我们要求这一运算

- 具有结合律。即  $f(f(a, b), c) = f(a, f(b, c))$
- 满足对于加法运算的左右分配律。即  $f(a + b, c) = f(a, c) + f(b, c), f(a, b + c) = f(a, b) + f(a, c)$

我们就称这一加法群  $G$  装配上我们所新定义的二元运算  $f$ ，构成了一个**环**。同样，一般而言，我们可以用普遍的乘法记号来标记这一二元运算，于是环代数结构的定义为

**定义 A.1.2 (环)**。一个已经定义了可交换的二元运算（姑且称为加法）的群  $G$ ，在其中再定义一个乘法运算，这一运算

- 满足结合律。即对于群  $G$  中的任意元素  $g_1, g_2, g_3$ ，在乘法运算下有  $(g_1g_2)g_3 = g_1(g_2g_3)$
- 满足关于群  $G$  上加法运算的左右分配律。即对于群  $G$  中的任意元素，都有  $(g_1 + g_2)g_3 = g_1g_3 + g_2g_3, g_1(g_2 + g_3) = g_1g_2 + g_1g_3$

则称这一加法群  $G$  构成所谓的**环代数结构**。

如果对于一个环  $R$ ，其上定义的乘法操作进一步满足如下条件

- 环上的乘法运算也是可交换的。即对于环  $R$  中的任意元素  $r_1, r_2$ ，都有  $r_1r_2 = r_2r_1$

- 这一乘法运算在  $R$  中能够找到一个单位元  $e$ ，它能够使得所有元素  $r \in R$  都有  $er = re = r$ ，并且仅有有限个  $r_0 \in R$  不存在对应的逆元  $r_0^{-1}$  使得  $r_0 r_0^{-1} = r_0^{-1} r_0 = e$ 。

那么这个环  $R$  就构成了域代数结构域。显然，有理数集合  $\mathbb{Q}$ ，实数集合  $\mathbb{R}$  和复数集合  $\mathbb{C}$  在定义了通常意义下的加法表和乘法表以后，就构成了域代数。其中，乘法运算下只有加法零元  $0$  不存在逆元。一般而言，在没有分析构造加法和乘法之前，两种运算唯一的差别在于有没有完备的单位元。

## A.2 从线性空间到 Hilbert 空间

到此为止，我们已经通过引入集合内部元素的两种 Abel 的运算，导出了域代数结构。有了域结构以后，我们就可以来定义在量子力学中最重要的代数结构—线性空间。

### A.2.1 线性空间

设想我们有一个集合  $L$ ，同时有一个域  $F$ 。我们首先在集合  $L$  上引入一个 Abel 的二元运算，称之为加法。和在群结构中定义二元运算一致，我们要求对于加法运算，满足如下的条件

- 交换律。即对于集合  $L$  中的任意两个元素  $l_1, l_2$  都能满足  $l_1 \oplus l_2 = l_2 \oplus l_1$
- 结合律。即对于集合  $L$  中的任意三个元素  $l_1, l_2, l_3$ ，都能满足  $(l_1 \oplus l_2) \oplus l_3 = l_1 \oplus (l_2 \oplus l_3)$
- 使得集合  $X$  中存在一个加法零元  $0 \in L$ ，对于任意元素  $l \in L$  都有  $l \oplus 0 = 0 \oplus l = l$  并且存在一个自己的负元  $l'$  满足  $l \oplus l' = 0$

这意味着我们首先使得  $L$  成为一个关于加法运算的 Abel 群。在此之后，我们引入一个域乘法运算  $\mathcal{F}: F \times L \rightarrow L$ ，这一二元运算应当具有如下性质

- 左结合律。即对于任意域  $F$  中的元素  $f_1, f_2$  与集合  $L$  中的元素  $l$  来说，都有  $\mathcal{F}(f_1, \mathcal{F}(f_2, l)) = \mathcal{F}(f_1 f_2, l)$ 。这里  $f_1 f_2$  进行的是域  $F$  中的乘法运算操作。
- 关于域元的分配律。即对于任意域  $F$  中的元素  $f_1, f_2$  与集合  $L$  中的元素  $l$ ，都有  $\mathcal{F}(f_1 + f_2, l) = \mathcal{F}(f_1, l) \oplus \mathcal{F}(f_2, l)$ ，这里  $f_1 + f_2$  是在域  $F$  结构中的加法运算操作。
- 关于集合元素的分配律。即对于任意域  $F$  中的元素  $f$  与集合  $L$  中的两个元素  $l_1, l_2$ ，都有  $\mathcal{F}(f, l_1 \oplus l_2) = \mathcal{F}(f, l_1) \oplus \mathcal{F}(f, l_2)$
- 域乘法的定义也使得在域  $F$  中能够找到单位元  $e$ ，单位元和任意  $X$  中的元素作域乘法都得到该元素本身，即  $\forall l \in L, \mathcal{F}(e, l) = l$

此时，我们就称集合  $X$  在定义了加法以及伴随域  $F$  的域乘法以后，构成了一个以  $F$  为陪域的线性空间。为了方便起见，域乘法这一二元运算我们直接用  $fl$  来表示，即有  $\mathcal{F}(f, l) \equiv fl$ 。

### A.2.2 有度量的线性空间 I: 赋范线性空间

到此，我们已经在集合上定义了属于自己的封闭加法运算，以及一个和陪域之间交互的域乘法运算。这和我们所常用的欧几里得空间还有一定距离，因为我们知道在我们通常的欧几里得空

间中，总是可以确定两个位矢  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \in \mathbb{R}^3$  之间的距离，以及欧几里得空间中每一个空间点到原点的距离。我们目前还没有在通常的空间中定义“距离”这一概念，或者说，定义度量这一概念。

如果线性空间的陪域  $F$  是一个数域，在其上天然定义了元素之间的序结构，那么我们可以通如下两种方法定义度量。第一种方法是在线性空间  $L$  上引入一个泛函运算  $\|\cdot\|: L \rightarrow [0, +\infty]$ ，称之为范数，这个泛函即为线性空间  $L$  中元素的“大小”，作为一个可以进行序比较的“大小”，我们应当要求它满足如下条件

- 半正定性。即任意元素的范数都不小于零，即  $\forall \mathbf{l} \in L, \|\mathbf{l}\| \geq 0$ ，只有加法零元的范数为零。
- 标度律。域乘法以后的范数，应当是该向量的范数伸缩了域元对应的尺度，即  $\|f\mathbf{l}\| = |f| \cdot \|\mathbf{l}\|$ 。这里  $|f|$  是对域  $F$  中的元素进行自带的模运算，因此必须要求  $F$  中定义了模运算  $|\cdot|: F \rightarrow [0, \infty]$ ，如果域  $F$  没有这种运算结构，那么就不能给线性空间赋范。最常见的实数域  $\mathbb{R}$  和复数域  $\mathbb{C}$  都有这种模运算结构。
- 三角不等式。对于任意线性空间  $L$  中的两个元素  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2$ ，它们的范数之间都应当满足

$$\|\mathbf{l}_1 \oplus \mathbf{l}_2\| \leq \|\mathbf{l}_1\| + \|\mathbf{l}_2\|$$

如果在线性空间  $L$  上能够定义满足以上条件的范数泛函，那么我们就称线性空间  $L$  构成了一个赋范线性空间。例如，对于  $\mathbb{R}^n$  线性空间来说，最常见的范数结构为

$$\|\mathbf{x}\|_p = \left( \sum_i |x_i|^p \right)^{1/p}$$

其中取到  $p = 2$  的 2-范数即为最常见欧几里得距离，三角不等式即为耳熟能详的“两边之和大于第三边”。

### A.2.3 有度量的线性空间 II: 内积空间

范数的度量定义可以给出不同元素的“大小”关系，但不能给出不同元素之间的耦合强度和关联信息，我们可以在这里定义另外一种度量函数，来构造不同向量之间耦合强度的信息。我们在线性空间  $L$  及其对偶空间上定义一个二元映射  $\langle \cdot | \cdot \rangle: L^* \times L \rightarrow \mathbb{C}$ ，这一映射满足以下几个条件

- 半正定性。任意一个元素自身与自身的对偶进行二元运算，映射的结果一定是一个非负实数，即  $\forall \mathbf{l} \in L, \langle \mathbf{l} | \mathbf{l} \rangle \geq 0$ ，并且只有加法零元取等
- 共轭性。任意两个  $L$  中的元素  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2$  与彼此的对偶元素进行二元映射，一定有  $\langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_2 \rangle = \langle \mathbf{l}_2 | \mathbf{l}_1 \rangle^*$
- 右分配律。任意三个  $L$  中的元素  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$ ，有  $\langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_2 \oplus \mathbf{l}_3 \rangle = \langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_2 \rangle + \langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_3 \rangle$
- 标度律。任意  $L$  中的两个元素  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2$ ，当一个元素和域元  $a \in F$  进行域乘法以后，都有  $\langle \mathbf{l}_1 | a\mathbf{l}_2 \rangle = a \langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_2 \rangle$

此时，称这一运算为内积运算，装配了这种运算的线性空间被称为**内积空间**。我们注意到，从内积运算中，可以天然地诱导一种范数运算

$$\|\mathbf{l}_1\| = \sqrt{\langle \mathbf{l}_1 | \mathbf{l}_1 \rangle}$$

可以验证这一运算也满足范数运算的性质。因此可以断言，内积空间一定是赋范线性空间。

### A.2.4 完备的有度量线性空间

当在一个集合中引入了度量性质以后，微积分所讨论的若干概念就有了基础。接下来，我们不希望在这个空间中存在某些“坏点”，或者存在一些无法抵达的“边界”，即我们希望这个空间应当是一个完备的空间。我们可以从这个有度量线性空间中，不断选取一系列的元素  $l_1, l_2, \dots$ ，这些元素就构成了一些序列。由于现在在空间中已经有了度量的概念，因此我们可以让选取的元素和上一个元素在我们定义的度量的意义下距离越来越近。一般来说，如果我们以某种方式选取了一个  $L$  中元素序列  $\{l_n\}$ ，使得在去掉前面有限个元素以后，余下的元素满足  $\|l_n - l_{n-1}\|$  可以任意小，那么就称这一序列为柯西序列。

如果我们考虑实数集合作为一个线性空间，其上所定义柯西序列总是收敛到了另一个实数值。但如果我们考虑有理数集合作为一个线性空间，从中选取一个柯西序列，它在有理数范围内就很有可能是不收敛的（但是在实数的意义下收敛，只是收敛值在有理数域以外）。如果我们要求对于一个有度量的线性空间，按照相应的度量所定义的柯西序列都是收敛的，收敛值在该线性空间  $L$  以内，那么我们就称这一线性空间是完备的。其中，完备的赋范空间成为巴拿赫空间，而完备的内积空间即为所谓的 Hilbert 空间。

完备的 Hilbert 空间将是我们在量子力学中态矢量所属的线性空间。而  $n$  维酉空间也是一个常用的 Hilbert 空间，对于有限可列维的量子系统，往往将其通过选取一组表象，将态矢量和算符同构映射到  $\mathbb{C}^n$  中的矢量进行描述

## A.3 线性代数回眸

在这里，我们主要回顾  $\mathbb{C}^n$  中矩阵对角化的相关内容。

### A.3.1 矩阵的本征系统

我们考虑一个  $N \times N$  复方阵，它一定存在  $N$  个本征对  $\{\lambda_i, |x_i\rangle\}$ ，其中  $\lambda_i \in \mathbb{C}$  是该矩阵的本征值，而  $|x_i\rangle$  则是这一本征值所对应的哈密顿量。在这  $N$  个本征对中，经常会出现不同的本征对所对应的本征值相同的情况，而同一个本征值则经常对应若干个本征矢量。我们称，这  $N$  个本征对中，某一个本征值  $\lambda_i$  出现的次数，为这一个本征值的代数重数  $m_a$ 。假设所有各不相同的本征值为  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ，则对应的代数重数  $m_a^{(1)}, m_a^{(2)}, \dots, m_a^{(n)}$  就应当满足  $\sum_{i=1}^n m_a^{(i)} = N$ ，这是显而易见的。

在本征问题求解时，同一个本征值  $\lambda_i$  会给出它的代数重数  $m_a^{(i)}$  那么多个本征向量，这些本征向量会张成该本征值所对应的本征子空间  $L_i$ 。但直接求解所得到的本征向量很有可能是彼此线性相关的。无论如何，这一本征子空间的维数都不会超过该本征值的代数重数  $m_a^{(i)}$ ，我们称本征子空间  $L_i$  的维数为这一本征值  $\lambda_i$  的几何重数  $m_g^{(i)}$ 。

在一些很特殊的情况下，每一个本征子空间的维数  $m_g^{(i)}$  都和该本征值的简并度相等，即此时每个本征子空间都需要有它的简并度  $m_a^{(i)}$  那么多个本征矢量来张成。首先，我们立刻能够得知，这样的矩阵的全体本征态  $|x_i\rangle$  能够张成整个线性空间  $L$ ，即这些本征态可以构成  $L$  的完备基底。

其次，在这一条件下，矩阵可以被相似对角化，即存在一个可逆矩阵  $P$ ，使得

$$P^{-1}AP = \Lambda = \text{Diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) \quad AP = P\Lambda$$

### A.3.2 厄米矩阵的本征系统

接下来，我们考察一类特殊的矩阵  $A$ ，它满足  $A^\dagger = A$ 。可以证明，这一矩阵的所有本征值  $\lambda_i$  都是实数，而同时本征矢量可以构成  $\mathbb{C}^N$  的完备集。另外，可以证明厄米矩阵属于不同本征值的本征子空间彼此正交，而同一本征值所对应的本征矢量在本征子空间中可以被正交化，因此对于厄米矩阵，它的  $N$  个本征矢量将会是正交归一的。这意味着在我们进行相似对角化时，得到了变换矩阵  $P$  可以化为幺正的（如果本征值无简并，那么一定是幺正的）。此时，对角化过程为

$$P^{-1}AP = P^\dagger AP = \Lambda$$

这里利用了  $P$  是幺正矩阵  $P^\dagger P = I$  的性质。由此，相似对角化的过程，本身也同时是合同对角化。

另外，如果有两个厄米矩阵  $A, B$ ，当它们彼此之间可交换时，它们可以被同时对角化，并共享同一组本征基矢，即存在一个幺正矩阵  $U$ ，使得

$$U^\dagger AU = \Lambda_1 \quad U^\dagger BU = \Lambda_2$$

## 附录 B 常用算符恒等式证明

### B.1 算符函数

**定理 B.1.1** (一般性对易关系). 若对于两个算符  $\hat{A}, \hat{B}$  有  $[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{A}] = [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{B}] = 0$ , 那么对于任意解析泛函  $f(\hat{B})$ , 总是有

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] \frac{\partial f(\hat{B})}{\partial \hat{B}}$$

**证明.** 注意到

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}^2] &= 2[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B} \\ [\hat{A}, \hat{B}^3] &= [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^2 + [\hat{A}, \hat{B}^2] \hat{B} = 3[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^2 \end{aligned}$$

假设我们有

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = n[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1}$$

于是我们就有

$$[\hat{A}, \hat{B}^{n+1}] = [\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^n + [\hat{A}, \hat{B}^n] \hat{B} = (n+1)[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^n$$

也成立。因此根据数学归纳原理, 我们就有

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = n[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1}$$

从而对于任意解析的算符泛函  $f(\hat{B})$ , 我们可以将其展开, 从而

$$\begin{aligned} [\hat{A}, f(\hat{B})] &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n \frac{1}{n!} [\hat{A}, \hat{B}^n] = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \frac{1}{n!} \cdot n[\hat{A}, \hat{B}] \hat{B}^{n-1} = [\hat{A}, \hat{B}] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n}{n!} n \hat{B}^{n-1} = [\hat{A}, \hat{B}] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n}{n!} \frac{\partial \hat{B}^n}{\partial \hat{B}} \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] \frac{\partial f(\hat{B})}{\partial \hat{B}} \end{aligned}$$

□

## B.2 GBH 公式与 Glauber 展开

**定理 B.2.1** (Generalized Baker-Hausdorff 引理). 对于任意算符  $\hat{A}, \hat{B}$  和任意参数  $\lambda$ , 总有

$$e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} [\hat{A}, \hat{B}]_n$$

这里  $[\hat{A}, \hat{B}]_n = [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]_{n-1}]$  是  $n$  阶左对易子。

**证明.** 即算符函数为  $\hat{f}(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}}$ 。我们有

$$\frac{d\hat{f}}{d\lambda} = e^{\lambda\hat{A}}\hat{A}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} - e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}\hat{A}e^{-\lambda\hat{A}} = e^{\lambda\hat{A}}[\hat{A}, \hat{B}]e^{-\lambda\hat{A}}$$

如果我们假设

$$\frac{d^n \hat{f}}{d\lambda^n} = e^{\lambda\hat{A}} [\hat{A}, \hat{B}]_n e^{-\lambda\hat{A}}$$

我们考察  $\frac{d^{n+1}\hat{f}}{d\lambda^{n+1}}$ , 有

$$\frac{d^{n+1}\hat{f}}{d\lambda^{n+1}} = \frac{d}{d\lambda} \left( e^{\lambda\hat{A}} [\hat{A}, \hat{B}]_n e^{-\lambda\hat{A}} \right) = e^{\lambda\hat{A}} \hat{A} [\hat{A}, \hat{B}]_n e^{-\lambda\hat{A}} - e^{\lambda\hat{A}} [\hat{A}, \hat{B}]_n \hat{A} e^{-\lambda\hat{A}} = e^{\lambda\hat{A}} [\hat{A}, \hat{B}]_{n+1} e^{-\lambda\hat{A}}$$

根据数学归纳原理, 我们就能得到

$$\frac{d^n \hat{f}}{d\lambda^n} = e^{\lambda\hat{A}} [\hat{A}, \hat{B}]_n e^{-\lambda\hat{A}}$$

于是, 我们将  $\hat{f}(\lambda)$  在  $\lambda = 0$  处展开, 就有

$$e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n \hat{f}}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} [\hat{A}, \hat{B}]_n$$

□

**定理 B.2.2** (Glauber 展开). 如果有两个不对易的算符  $\hat{A}, \hat{B}$ , 满足  $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{B}] = 0$ , 那么就有

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{[\hat{B}, \hat{A}]/2} = e^{\hat{B}}e^{\hat{A}}e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2}$$

**证明.** 构造生成泛函  $\hat{f}(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}$ , 于是它的一阶微分为

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial \lambda} = e^{\lambda\hat{A}}(\hat{A} + \hat{B})e^{\lambda\hat{B}}$$

注意到

$$[\hat{A} + \hat{B}, e^{\lambda\hat{A}}] = [\hat{B}, e^{\lambda\hat{A}}] = [\hat{B}, \hat{A}] \lambda e^{\lambda\hat{A}}$$

从而

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial \lambda} = (\hat{A} + \hat{B})e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} - [\hat{A} + \hat{B}, e^{\lambda\hat{A}}]e^{\lambda\hat{B}} = (\hat{A} + \hat{B} - \lambda[\hat{B}, \hat{A}])e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} = (\hat{A} + \hat{B} - \lambda[\hat{B}, \hat{A}])\hat{f}(\lambda)$$



解此微分方程可以得到

$$\hat{f}(\lambda) = C \exp \left( \lambda (\hat{A} + \hat{B}) + \frac{\lambda^2}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right)$$

当  $\lambda = 0$  时, 应当有  $f(0) = \hat{I}$ , 因此我们得到

$$\hat{f}(\lambda) = \exp \left( \lambda [\hat{A} + \hat{B}] + \frac{\lambda^2}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right) = e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} e^{\lambda^2[\hat{A},\hat{B}]/2}$$

从而我们就有

$$\hat{f}(1) = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{(\hat{A}+\hat{B})} e^{[\hat{A},\hat{B}]/2}$$

因此, 我们就有

$$e^{(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{[\hat{B},\hat{A}]/2}$$

由于算符加法是可交换的, 因此我们有

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{B}+\hat{A}} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} e^{[\hat{A},\hat{B}]/2}$$

□

## B.3 周期算符

**定理 B.3.1.** 如果算符  $\hat{A}$  具有周期性

$$\hat{A}^2 = \hat{A}^4 = \dots = \hat{A}_e \quad \hat{A} = \hat{A}^3 = \hat{A}^5 = \dots = \hat{A}_o$$

于是我们就有

$$e^{i\hat{A}x} = \hat{A}_e \cos x + i\hat{A}_o \sin x + (\hat{I} - \hat{A}_e)$$

**证明.** 证明是直接的

$$\begin{aligned} e^{i\hat{A}x} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\hat{A}x)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \hat{A}^{2n} x^{2n}}{n!} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \hat{A}^{2n+1} x^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \hat{I} + \hat{A}_e \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n}}{(2n)!} + i\hat{A}_o \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \hat{A}_e \cos x + i\hat{A}_o \sin x + (\hat{I} - \hat{A}_e) \end{aligned}$$

□

**定理 B.3.2.** 若算符  $\hat{A}, \hat{B}$  的对易子具有周期性

$$[\hat{A}, \hat{B}]_{2n} = \hat{M}_e \quad [\hat{A}, \hat{B}]_{2n+1} = \hat{M}_o$$

则有

$$e^{i\hat{A}x} \hat{B} e^{-i\hat{A}x} = \hat{M}_e \cos x + i\hat{M}_o \sin x + (\hat{B} - \hat{M}_e)$$

**证明.** 引用 GBH 公式, 我们有

$$\begin{aligned} e^{i\hat{A}x} \hat{B} e^{-i\hat{A}x} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ix)^n}{n!} [\hat{A}, \hat{B}]_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n}}{(2n)!} [\hat{A}, \hat{B}]_{2n} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n}}{(2n+1)!} [\hat{A}, \hat{B}]_{2n+1} \\ &= \hat{M}_e \cos x + i \hat{M}_o \sin x + (\hat{B} - \hat{M}_e) \end{aligned}$$

具体的化简步骤和前一个定理一致。  $\square$

## B.4 与算符矢量、矢量算符有关的结论

以下列出关于由三个算符所拼成的算符矢量  $\hat{\mathbf{A}} = (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$  的一系列性质和对易关系, 它们大多可以通过分量展开直接得到证明, 但证明过程相当繁琐, 因此这里仅仅是罗列一些定义和结论, 以供查阅。

**定理 B.4.1** (算符矢量的自身叉乘). 算符矢量的自身叉乘, 可以视为对易关系

$$\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{A}} = \varepsilon_{ijk} [\hat{A}_i, \hat{A}_j] \mathbf{e}_k$$

例如对于角动量算符, 很容易得到  $\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}$

**定理 B.4.2** (算符矢量的反对易律).

$$(\hat{\mathbf{a}} \times \hat{\mathbf{b}} + \hat{\mathbf{b}} \times \hat{\mathbf{a}}) = \varepsilon_{ijk} [\hat{a}_j, \hat{a}_k]$$

**定义 B.4.1** (准对易). 若两个算符矢量不同方向的分量彼此对易, 即有  $[\hat{A}_i, \hat{B}_j] \propto \delta_{ij}$ , 就称这两个算符矢量  $\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}$  是准对易的。典型的, 坐标算符  $\hat{\mathbf{r}}$  和动量算符  $\hat{\mathbf{p}}$  就是彼此准对易的。

**定义 B.4.2** (方向算符). 与自身准对易的算符矢量, 即自身叉乘为零的算符矢量被称为**方向算符**。典型的方向算符是坐标算符  $\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}$ , 典型的不是方向算符的算符矢量为角动量算符  $\hat{\mathbf{J}}$ 。

**定理 B.4.3** (混合积的可定义性).

$$(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \cdot \hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{A}} \cdot (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{C}})$$

因此可以定义三个算符矢量的混合积  $[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{C}}] = \hat{\mathbf{A}} \cdot (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{C}}) = (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \cdot \hat{\mathbf{C}}$ 。

**推论 B.4.4.** 对于方向算符  $\hat{\mathbf{A}}$ , 它和任意一个算符矢量  $\hat{\mathbf{B}}$  满足

$$[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}] = [\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}] = 0$$

**推论 B.4.5.** 方向算符  $\hat{\mathbf{A}}$  和与其准对易的算符矢量  $\hat{\mathbf{B}}$  满足

$$[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}] = [\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}] = [\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}] = 0$$

**定理 B.4.6** (三重叉积展开).

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{C}}) &= (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{B}} - (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) \hat{\mathbf{C}} + \hat{A}_j [\hat{\mathbf{B}}, \hat{\mathbf{C}}_j] \\ (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \times \hat{\mathbf{C}} &= \hat{\mathbf{B}} (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) - \hat{\mathbf{A}} (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) + [\hat{A}_j, \hat{\mathbf{B}}] \hat{\mathbf{C}}_j \end{aligned}$$

**定理 B.4.7** (叉乘平方展开). 若算符矢量  $\hat{\mathbf{A}}$  与方向算符  $\hat{B}$  准对易, 则

$$\left(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{B}\right)^2 + \left(\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{B}\right)^2 = \hat{\mathbf{A}}^2 \hat{B}^2 + \left(\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{B}\right) \left[\hat{\mathbf{A}}, \hat{B}\right] - \sum_i \left(\hat{A}_i \hat{B}_i \left[\hat{A}_i, \hat{B}_i\right] + \hat{A}_i \left[\hat{A}_i, \hat{B}_i\right] \hat{B}_i\right)$$

这里我们定义算符矢量的对易子

$$\left[\hat{\mathbf{A}}, \hat{B}\right] = \sum_i \left[\hat{A}_i, \hat{B}_i\right]$$

**定义 B.4.3** (矢量算符). 若在某空间  $\mathcal{H}$  中, 算符矢量  $\hat{\mathbf{V}}$  和作用于该空间的总角动量算符  $\hat{\mathbf{J}}$  满足如下对易关系

$$\left[\hat{J}_i, \hat{V}_j\right] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{V}_k$$

则称这一算符矢量  $\hat{\mathbf{V}}$  为定义在空间  $\mathcal{H}$  上的一个矢量算符。

**定理 B.4.8.** 任意两个矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}$ , 它们的内积  $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$  和角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  对易, 叉乘  $\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}$  仍然是矢量算符。

**定理 B.4.9.** 角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  和任一矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  的叉乘满足

$$\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}} = 2i\hbar \hat{\mathbf{A}}$$

若同时  $\hat{\mathbf{A}}$  是方向算符, 则

$$\left[\hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{A}}\right] = 2i\hbar \hat{\mathbf{A}}^2$$

**定理 B.4.10.** 角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  与方向性矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  具有如下的三叉积

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) &= \hat{\mathbf{A}}^2 \hat{\mathbf{J}} - (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{J}}) \hat{\mathbf{A}} \\ (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) \times \hat{\mathbf{A}} &= \hat{\mathbf{A}} (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) - \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{A}}^2 \\ \hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}}) &= -\hat{\mathbf{A}} \times (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) \\ (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{A}}) \times \hat{\mathbf{A}} &= -(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}) \times \hat{\mathbf{A}} \end{aligned}$$

以上来源于方向性矢量算符与角动量在三叉积中的剩余对易项归零

$$\sum_i \left[\hat{A}_i, \hat{J}_j\right] \hat{A}_i = \sum_i \left[\hat{J}_i, \hat{A}_j\right] \hat{A}_i = 0$$

**定理 B.4.11.** 方向性矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  与角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  的叉乘  $\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}$ , 与其自身满足对易关系

$$\left[(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_i, \hat{A}_j\right] = i\hbar (\hat{A}_i \hat{A}_j - \hat{\mathbf{A}}^2 \delta_{ij})$$

**定理 B.4.12.** 方向性矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  与角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  的叉乘算符  $\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}}$  的分量之间满足如下对易关系

$$\left[(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_i, (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})_j\right] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \hat{\mathbf{A}}^2$$

**定理 B.4.13.** 方向性矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  与角动量的叉乘平方算符有

$$(\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})^2 + (\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{A}})^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{A}}^2$$

**定理 B.4.14.** 尽管方向性矢量算符  $\hat{\mathbf{A}}$  与角动量  $\hat{\mathbf{J}}$  并不准对易, 但

$$(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{J}})^2 = (\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{A}})^2$$