

高等量子力学笔记

陈炎柯^{*}

版本: 1.04

更新时间: November 8, 2020

^{*}chenyanke@stu.pku.edu.cn, 个人主页 <http://yankechen.xyz>

写在前面

该笔记是在北京大学 2020 年秋季学期上尹澜教授的高等量子力学课程所记录，该课程主要使用的教材是 J. J. Sakurai 以及 Jim Napolitano 所著的《Modern Quantum Mechanics》。课程和教材本身的难度不高，易于理解，对于细节的讲述十分详细，本笔记主要用于快速浏览，追求简短，故省略了大部分如推导一类的过程。主要记录思路 and 结果。

笔记大部分是随着上课在课堂上写的，目前还没有进行订正，所以可能会有很多笔误，等后续慢慢再修改吧。

第一章的内容省略了很多，主要原因是我在第一章上课时笔记是手写的，由于内容都是基础，后面也比较懒，就没再整理成 LaTeX 版的。

笔记模板来自 ElegantL^AT_EX Group，模板下载地址：<https://ddswhu.me/resource/>

随课程进行每周更新。

2020.09.30 更新至 2.3 节

2020.10.14 更新至 2.6 节

2020.10.21 更新至 3.4 节

2020.10.30 更新至 3.6 节

2020.11.08 更新至 4.4 节

Contents

1	量子力学的数学基础和基本原理	4
1.1	量子力学的数学基础	4
1.2	测量、观测量与不确定原理	4
2	量子动力学	5
2.1	时间演化与薛定谔方程	5
2.2	两种绘景	5
2.3	谐振子	6
2.4	薛定谔方程经典极限和 WKB 近似	8
2.5	路径积分	9
2.6	A-B 效应	11
3	角动量理论	13
3.1	转动与角动量	13
3.2	自旋 $\frac{1}{2}$ 系统	14
3.3	角动量本征态	14
3.4	轨道角动量	15
3.5	角动量的耦合	17
3.6	张量算符	20
4	量子力学中的对称性	21
4.1	连续对称性	21
4.2	宇称与空间反演	22
4.3	晶格的对称性	23
4.4	时间反演对称性	23

1 量子力学的数学基础和基本原理

1.1 量子力学的数学基础

希尔伯特空间、算符、本征态和本征值的基本介绍略。

厄米算符的重要性质 (证明略)

- 厄米算符的本征值是实数。
- 厄米算符的属于不同本征值的本征态相互正交

完备性定理:

可以把任意态矢用厄米算符的本征态展开, 设 $\hat{A}|\psi_n\rangle = \lambda_n |\psi_n\rangle$ 。

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle, \quad c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

$|\psi\rangle_n$ 方向的投影算符为: $|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$, 且

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1 \quad (1.2)$$

算符的矩阵表示:

设 $\hat{A}|\psi_n\rangle = \lambda_n |\psi_n\rangle$, 则

$$\hat{B} = \sum_{m,n} |\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{B}|\psi_n\rangle\langle\psi_n| = \sum_{m,n} B_{mn} |\psi_m\rangle\langle\psi_n| \quad (1.3)$$

1.2 测量、观测量与不确定原理

观测: 观测前系统处于 $|\Psi\rangle$, 针对可观测量 \hat{A} 进行观测, 则观测结果为本征值 λ_n , 观测到个本征值的几率为 $|c_n|^2 = |\langle\psi_n|\Psi\rangle|^2$, 且期望为:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_n c_n^* c_n A_n = A_n P_n \quad (1.4)$$

不确定原理

$$\langle\Delta\hat{A}^2\rangle\langle\Delta\hat{B}^2\rangle \geq \frac{1}{4}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|^2 \quad (1.5)$$

位置空间、动量空间的展开, 波函数等略。

2 量子动力学

2.1 时间演化与薛定谔方程

时间演化算符 $|\psi_t\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$

$$\langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle = \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle \Rightarrow \hat{U}^\dagger \hat{U} = 1 \quad (2.1)$$

$$\hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0), \quad \hat{U}(t_1, t_0) = \exp \left[\frac{-i\hat{H}(t_1 - t_0)}{\hbar} \right] \quad (2.2)$$

$$\hat{U}(t + dt, t_0) - \hat{U}(t, t_0) = \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) dt \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.3)$$

设 $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$, 以 $|\psi_n\rangle$ 为基矢

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle, \quad c_n(t) = \langle\psi_n|\psi(t)\rangle \Rightarrow c_n(t) = c_n(0) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \quad (2.4)$$

可观测量随时间的变化:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.5)$$

如果 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ 则 $\langle\hat{A}\rangle$ 不随时间变化, 如果 $[\hat{A}, \hat{H}] \neq 0$, 则在 \hat{H} 本征矢做基底的情况下

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{n,m} A_{mn} c_m^*(t_0) c_n(t_0) \exp \left[\frac{-i(E_n - E_m)(t - t_0)}{\hbar} \right], \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (2.6)$$

时间关联函数:

$$C(t) = \langle\psi(t_0)|\psi(t)\rangle = \sum_n |c_n(t_0)|^2 \exp \left[\frac{-iE_n(t - t_0)}{\hbar} \right] \quad (2.7)$$

关于时间的测不准原理

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar \quad (2.8)$$

其中 Δt 是系统状态变化的特征时间, ΔE 是系统在能量空间的分布范围。

2.2 两种绘景

薛定谔绘景: 算符不随时间变化, 态矢随时间的变化由薛定谔方程描述

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle, \quad i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle \quad (2.9)$$

海森堡绘景: 态矢不随时间变化, 算符随时间的变化由海森堡方程描述

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A}(0) \hat{U}(t), \quad \frac{d\hat{F}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left(-\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{F} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{H} \hat{U} \right) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}(t), \hat{H}(t)] \quad (2.10)$$

以上约定两种绘景在 $t_0 = 0$ 时刻是相同的

$$\hat{A}^H(t_0 = 0) = \hat{A}^S, \quad |\psi^H\rangle = |\psi^S(t_0 = 0)\rangle, \quad \hat{U}(t) = \hat{U}(t, t_0 = 0) \quad (2.11)$$

埃伦福斯特定理:

$$m \frac{d^2}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = -\langle \nabla V(\hat{x}) \rangle \quad (2.12)$$

基矢的变化:

在薛定谔绘景下

$$\hat{A}^S = |\psi_n\rangle = \lambda_n |\psi_n\rangle, \quad |\psi^S(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle, \quad c_n(t) = \langle \psi_n | \psi^S(t) \rangle \quad (2.13)$$

在海森堡绘景下:

$$\hat{A}^H(t) |\psi^H(t)\rangle = \lambda_n |\psi_n^H(t)\rangle, \quad |\psi_n^H(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t) |\psi^H\rangle \quad (2.14)$$

$$|\psi^H\rangle = c_n(t) |\psi_n^H(t)\rangle, \quad c_n(t) = \langle \psi_n^H(t) | \psi^H \rangle \quad (2.15)$$

从海森堡绘景下也可以得到形式上的薛定谔方程 (两种绘景相互等价)

2.3 谐振子

一维谐振子

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \quad (2.16)$$

(后面为了简单不算符不写上标了) 定义:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right), \quad a^\dagger = a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right) \quad (2.17)$$

可得

$$[a, a] = 0, \quad [a^\dagger, a^\dagger] = 0, \quad [a, a^\dagger] = 1 \quad (2.18)$$

定义粒子数算符

$$N = a^\dagger a, \quad N^\dagger = N, \quad [N, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger \quad (2.19)$$

则有

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (2.20)$$

设 $N |n\rangle = n |n\rangle$, 有

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = \langle n | a^\dagger a | n \rangle \geq 0 \quad (2.21)$$

此外有

$$Na|n\rangle = (n-1)a|n\rangle \quad (2.22)$$

可设 $a|n\rangle = c_n(n-1)$, 可得 $c_n = \sqrt{n}$, 即

$$a_n|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (2.23)$$

由于 $n \geq 0$ 不能无限减小, 需设 $a^{n+1}|\alpha\rangle = 0$, 可得 $\alpha = n$ 。 n 必须为非负整数。 H 的基态为 $|0\rangle$, $E_0 = 1/2\hbar\omega$

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle, \quad E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.24)$$

易得

$$\langle n|x|n\rangle = \langle n|p|n\rangle = 0, \quad \langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \rangle = \langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{\langle H \rangle}{2} \quad (2.25)$$

在基态有

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \quad (2.26)$$

本征波函数

$$\psi_0(x) = \langle x|0\rangle, \langle x|a|0\rangle = 0 \quad (2.27)$$

$$(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx})\psi_0(x) = 0, \quad \psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}} e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2}, \quad x_0 = \frac{\hbar}{\omega} \quad (2.28)$$

$$\psi_n(x) = \langle x| \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle = \left(\frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}} \right) \left(\frac{1}{x_0^{n+1/2}} \right) \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx} \right)^n \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right] \quad (2.29)$$

时间的演化:

由海森堡方程可得:

$$\frac{da}{dt} = -i\omega a, \quad \frac{da^\dagger}{dt} = i\omega a^\dagger \quad (2.30)$$

定义相干态 $|\alpha\rangle$, 是 a 的本征态, $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$, 对 N 的本征态 $|n\rangle$ 展开:

$$|\alpha\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle, \quad \alpha_{n+1}\sqrt{n} = \alpha_n \alpha, \quad \alpha_n = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \alpha_0 \quad (2.31)$$

$$|\alpha\rangle = \alpha_0 \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (2.32)$$

由于 a 不是厄米算符, 基矢没有正交性, 约定归一化系数

$$|\alpha_0|^2 e^{|\alpha|^2} = 1 \quad (2.33)$$

有完备性

$$\int d\alpha d\alpha^* |\alpha\rangle \langle \alpha| = \pi \quad (2.34)$$

2.4 薛定谔方程经典极限和 WKB 近似

系统的哈密顿量为:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \quad \langle r|V|r'\rangle = V(r)\delta(r-r') \quad (2.35)$$

在坐标表象下:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)]\psi(r) \quad (2.36)$$

稳态解:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\vec{r}) \quad (2.37)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)]\psi_n = E_n \psi_n \quad (2.38)$$

几率密度与几率流: 由薛定谔方程可以推导出几率密度和几率流:

$$\rho = \psi^* \psi, \quad \vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi], \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.39)$$

设波函数为:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sqrt{\rho(\vec{r}, t)} \exp\left(\frac{iS(\vec{r}, t)}{\hbar}\right), \quad \psi^* \nabla \psi = \sqrt{\rho} \nabla(\sqrt{\rho}) + \left(\frac{i}{\hbar}\right) \rho \nabla S \quad (2.40)$$

可以得到:

$$\vec{j} = \frac{\rho \nabla S}{m} \quad (2.41)$$

即相位在坐标空间的变化导致几率流。

经典极限: 将刚刚写出的波函数的形式应用于薛定谔方程:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left[\nabla^2 \sqrt{\rho} + \left(\frac{2i}{\hbar}\right) (\nabla \sqrt{\rho}) \cdot (\nabla S) - \left(\frac{1}{\hbar^2}\right) \sqrt{\rho} |\nabla S|^2 + \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sqrt{\rho} \nabla^2 S \right] + \sqrt{\rho} V \\ = i\hbar \left[\frac{\partial \sqrt{\rho}}{\partial t} + \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sqrt{\rho} \frac{\partial S}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (2.42)$$

在经典极限下, $\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2$, 可以得到:

$$\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V + \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (2.43)$$

此即 Hamilton-Jacobi 方程。从经典极限上看, 波函数的相位对应经典力学中的作用量。

WKB 近似: 考虑一维问题, 在 $E > V$ 时

$$S(x, t) = W(x) - Et \Rightarrow W(x) = \pm \int^x dx' \sqrt{2m(E - V)} \quad (2.44)$$

对于稳态, 由连续性方程以及:

$$\vec{j} = \frac{\rho \nabla W}{m} \quad (2.45)$$

即:

$$\rho \propto (\nabla W)^{-1} = \left(\sqrt{2m(E-V)} \right)^{-1} \quad (2.46)$$

波函数即可写为:

$$\psi(x, t) \propto \frac{1}{(E-V)^{1/4}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(E-V)} \right] e^{-iEt/\hbar} \quad (2.47)$$

对于 $E < V$ 类似地可以得到:

$$\psi(x, t) \propto \frac{1}{(V-E)^{1/4}} \exp \left[\pm \frac{1}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(V-E)} \right] e^{-iEt/\hbar} \quad (2.48)$$

WKB 近似条件 $\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2$, 对应:

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E-V)}} \ll \frac{2(E-V)}{\left| \frac{dV}{dx} \right|} \quad (2.49)$$

即德布罗意波长远小于势井的特征长度。

在 $E = V(x)$ 附近, WKB 近似不成立, 在 $E = V(x_0)$ 附近做线性展开:

$$V(x) \simeq V(x_0) + V'(x - x_0) \quad (2.50)$$

然后严格求解薛定谔方程, 本征波函数为 1/3 阶贝塞尔函数。

2.5 路径积分

$$\psi(\mathbf{x}'', t) = \int d^3x' K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) \psi(\mathbf{x}', t_0) \quad (2.51)$$

其中传播子为:

$$K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) = \sum_{a'} \langle \mathbf{x}'' | a' \rangle \langle a' | \mathbf{x}' \rangle \exp \left[\frac{-iE_{a'}(t - t_0)}{\hbar} \right] \quad (2.52)$$

有两点值得注意:

- (1). $K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0)$ 在 \mathbf{x}', t_0 给定的情况下, 作为 \mathbf{x}'', t 的函数, 满足 Schrödinger 方程。
- (2). $\lim_{t \rightarrow t_0} K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) = \delta^3(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')$
- (3). $K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) = 0$, for $t < t_0$

传播子是含时 Schrödinger 方程的格林函数, 即:

$$\left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla'^2 + V(\mathbf{x}'') - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) = -i\hbar \delta^3(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \delta(t - t_0) \quad (2.53)$$

于是只需要得到 K 就可解出 Schrödinger 方程。

Example 2.1 自由粒子: 选取动量本征态 $p |p'\rangle = p' |p'\rangle$ $H |p'\rangle = \left(\frac{p'^2}{2m}\right) |p'\rangle$

$$K(x'', t; x', t_0) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp' \exp \left[\frac{ip(x'' - x')}{\hbar} - \frac{ip'^2(t - t_0)}{2m\hbar} \right] \quad (2.54)$$

积分后可以得到

$$K(x'', t; x', t_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t - t_0)}} \exp \left[\frac{im(x'' - x')^2}{2\hbar(t - t_0)} \right] \quad (2.55)$$

可以将传播子写为另一种形式:

$$\begin{aligned} K(\mathbf{x}'', t; \mathbf{x}', t_0) &= \sum_{a'} \langle \mathbf{x}'' | a' \rangle \langle a' | \mathbf{x}' \rangle \exp \left[\frac{-iE_{a'}(t - t_0)}{\hbar} \right] \\ &= \sum_{a'} \left\langle \mathbf{x}'' \left| \exp \left(\frac{-iHt}{\hbar} \right) \right| a' \right\rangle \left\langle a' \left| \exp \left(\frac{iHt_0}{\hbar} \right) \right| \mathbf{x}' \right\rangle \\ &= \langle \mathbf{x}'', t | \mathbf{x}', t_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.56)$$

传播子除了理解为跃迁振幅外, 也可以理解为在海森堡绘景下对两组位置基矢的变换, 海森堡绘景中也有完备性条件:

$$\int d^3x'' |\mathbf{x}'', t''\rangle \langle \mathbf{x}'', t''| = 1 \quad (2.57)$$

我们可以在传播子中插入完备集将时间间隔分成多个部分:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}''', t''' | \mathbf{x}', t' \rangle &= \int d^3x'' \langle \mathbf{x}''', t''' | \mathbf{x}'', t'' \rangle \langle \mathbf{x}'', t'' | \mathbf{x}', t' \rangle \\ &\quad (t''' > t'' > t') \end{aligned} \quad (2.58)$$

这成为跃迁振幅的结合性。我们可以任意的将时间间隔分为无穷多份:

$$\begin{aligned} \langle x_N, t_N | x_1, t_1 \rangle &= \int dx_{N-1} \int dx_{N-2} \cdots \int dx_2 \langle x_N, t_N | x_{N-1}, t_{N-1} \rangle \\ &\quad \times \langle x_{N-1}, t_{N-1} | x_{N-2}, t_{N-2} \rangle \cdots \langle x_2, t_2 | x_1, t_1 \rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

由于 $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{x}, t \rangle \rightarrow \delta(\Delta \mathbf{x})$, 可以只考虑 $\Delta \mathbf{x}$ 很小的情况。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{x}, t \rangle &= \langle \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x} | e^{-iH\Delta t/\hbar} | \mathbf{x} \rangle \\ &= \langle \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x} | e^{-i(p^2/2m)\Delta t/\hbar} | \mathbf{x} \rangle \exp(-iV(\mathbf{x})\Delta t/\hbar) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi m\Delta t}\right)^{3/2} \exp \left[\frac{-i\Delta}{\hbar} \left(-\left(\frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta t}\right)^2 + V(\mathbf{x}) \right) \right] \\ &= \left(\frac{m}{2\pi m\Delta t}\right)^{3/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \right] \\ \Rightarrow \langle \mathbf{x}'', t | \mathbf{x}', t_0 \rangle &= \int_{\mathbf{x}'}^{\mathbf{x}''} D[\mathbf{x}] \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \right] \end{aligned} \quad (2.60)$$

2.6 A-B 效应

在电磁场中运动的电子:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + e\phi \quad (2.61)$$

连续性方程为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.62)$$

其中:

$$\mathbf{j} = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) - \left(\frac{e}{mc} \right) \mathbf{A} |\psi|^2 = \left(\frac{\rho}{m} \right) \left(\nabla S - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \quad (2.63)$$

规范变换: 矢势和标势的选取不唯一

$$\phi \rightarrow \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t}, \quad \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla \Lambda \quad (2.64)$$

此式电场和磁场不发生变化:

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.65)$$

但是哈密顿量和薛定谔方程会发生变化:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = H' \psi', \quad H' = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}'}{c} \right)^2 + e\phi' \quad (2.66)$$

即:

$$H' = gHg^\dagger, \quad g = \exp \left[\frac{ie\Lambda(\mathbf{x})}{\hbar c} \right] \quad (2.67)$$

有性质:

$$g^\dagger g = 1, \quad g^\dagger \mathbf{x} g = \mathbf{x}, \quad g^\dagger \mathbf{p} g = \mathbf{p} + \frac{e + \nabla \Lambda}{e} \quad (2.68)$$

$$\psi' = g\psi, \quad S' = S + \frac{e\Lambda}{c} \quad (2.69)$$

考虑在图 2.1 中 $\rho_a < \rho < \rho_b$ 部分运动的电子, 均匀磁场为: $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$, 产生的磁矢势为:

$$\mathbf{A} = \left(\frac{B\rho_a^2}{2\rho} \right) \hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.70)$$

其中 $\hat{\mathbf{e}}_\phi$ 为沿幅角变化的单位矢量, 在柱坐标系下:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2, \quad \nabla = \hat{\mathbf{e}}_\rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z} + \hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{1}{\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.71)$$

考虑边界条件:

$$\psi(\mathbf{x})|_{\rho=\rho_a, \rho_b} = 0 \quad (2.72)$$

考虑 $\rho_a \rightarrow \rho_b$ 的情况, 可以分离变量, 只考虑沿幅角变化的方向, 将问题简化为沿圆周运动的一维问题:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\rho_a^2} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} - \left(\frac{ie}{\hbar c} \frac{B\rho_a^2}{2} \right) \right]^2 \quad (2.73)$$

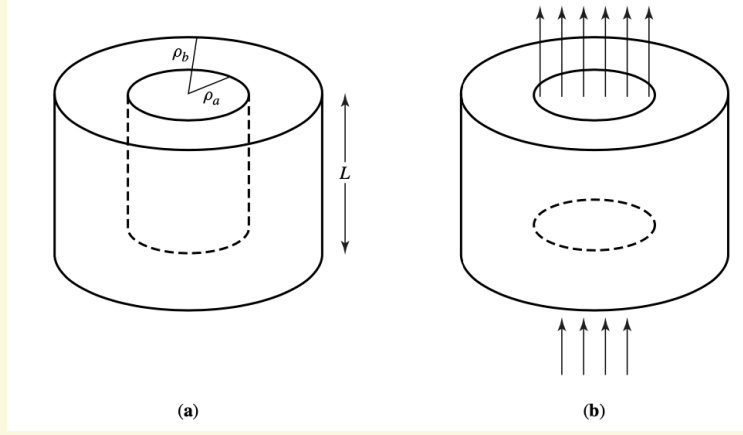


Figure 2.1: Hollow cylindrical shell (a) without a magnetic field, (b) with a uniform magnetic field.

本征函数和本征值为:

$$\psi_n = e^{in\phi}, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m\rho_a^2} \left(n - \frac{eB\rho_a^2}{2\hbar c} \right)^2 \quad (2.74)$$

当 $\frac{eB\rho_a^2}{2\hbar c}$ 为整数 n_0 时, 有基态 $\psi_{n_0}, E_{n_0} = 0$, 对于磁通:

$$\frac{\phi}{\phi_0} = n_0, \quad \phi = \pi\rho_a^2 B, \quad \phi_0 = \frac{\hbar c}{e} \quad (2.75)$$

虽然电子不会感受到磁场, 但是会感受其他区域的磁场。下面从路径积分角度分析这个问题, 对于图 2.2所示的两条积分路径

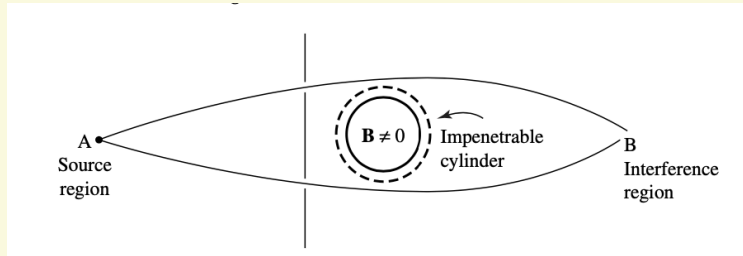


Figure 2.2: The Aharonov-Bohm effect.

上下路径的相位差为:

$$\Delta S = \int_t^{t'} dt (L_{\text{above}} - L_{\text{down}}), \quad L_{\text{classical}}^{(0)} = \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} \right)^2 \rightarrow L_{\text{classical}}^{(0)} + \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \mathbf{A} \quad (2.76)$$

只考虑磁场引起的相位差:

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= \left[\left(\frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\mathbf{x}_1}^{\mathbf{x}_N} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right]_{\text{above}} - \left[\left(\frac{e}{\hbar c} \right) \int_{\mathbf{x}_1}^{\mathbf{x}_N} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right]_{\text{below}} = \left(\frac{e}{\hbar c} \right) \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \\ &= \left(\frac{e}{\hbar c} \right) \Phi_B \end{aligned} \quad (2.77)$$

两条路径相同相位, 传播几率大, 有利于电子运动。

3 角动量理论

3.1 转动与角动量

用 $R(\phi)$ 表示实空间的一个转动，实空间矢量经过转动变换为：

$$V'_i = R_{ij}(\phi)V_j \quad (3.1)$$

R_{ij} 即为转动操作的表示矩阵，这是一个实正交矩阵，即 $\mathbf{e}R^T R = RR^T = 1$ 。

量子力学中的转动：

设系统的初始状态为 $|\psi\rangle$ ，经过转动后变为 $|\psi\rangle_R$ ：

$$|\psi\rangle_R = \mathcal{D}(R)|\psi\rangle \quad (3.2)$$

考虑绕 z 轴有一无穷小转动：

$$\mathcal{D}(R) = 1 - i\frac{J_z}{\hbar}d\phi + \cdots \quad (3.3)$$

J_z 即为 z 方向转动的生成元，也是量子力学中的角动量算符。绕一般的方向为 $\hat{\mathbf{n}}$ 的无穷小转动为：

$$\mathcal{D}(\hat{\mathbf{n}}, d\phi) = 1 - i\left(\frac{\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\hbar}\right)d\phi \quad (3.4)$$

对于有限转动 ϕ ，可以写成 e 指数的形式：

$$\mathcal{D}(\hat{\mathbf{n}}, \phi) = \exp\left(\frac{-i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) \quad (3.5)$$

转动变换生成元 J_i 形成 Lie 代数关系：

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k \quad (3.6)$$

可以引入角动量的升降算符：

$$J_+ = J_x + iJ_y, \quad J_- = J_x - iJ_y, \quad [J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm}, \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (3.7)$$

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2 \quad (3.8)$$

角动量的各分量不存在共同的本征态，但是 \mathbf{J}^2 与所有角动量分量对易：

$$[\mathbf{J}^2, J_i] = 0 \quad (3.9)$$

通常选取 $\{\mathbf{J}^2, J_z\}$ 作为动力学量的完备集，其本征态为 $|j, m\rangle$ 。利用升降算符推导，可以得到：

$$\mathbf{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle, \quad J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad (3.10)$$

其中 $m = -J, -J+1, \cdots, J-1, J$ 。

3.2 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

自选 $\frac{1}{2}$ 系统是一个两分量系统，设：

$$S_z |+\rangle = +\frac{1}{2}\hbar |+\rangle, \quad S_z |-\rangle = -\frac{1}{2}\hbar |-\rangle \quad (3.11)$$

$$S_x = \left(\frac{\hbar}{2}\right) \{(|+\rangle\langle-|) + (|-\rangle\langle+|)\} \quad (3.12a)$$

$$S_y = \left(\frac{i\hbar}{2}\right) \{-(|+\rangle\langle-|) + (|-\rangle\langle+|)\} \quad (3.12b)$$

$$S_z = \left(\frac{\hbar}{2}\right) \{(|+\rangle\langle+|) - (|-\rangle\langle-|)\} \quad (3.12c)$$

绕 z 轴的转动为：

$$\mathcal{D}_z(\phi) = \exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right) \quad (3.13)$$

Example 3.1 计算经过转动的自旋算符：

$$\exp\left(\frac{iS_z\phi}{\hbar}\right) S_x \exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right) = S_x \cos\phi - S_y \sin\phi \quad (3.14)$$

两分量系统转动构成 $SU(2)$ 群，该群与 $SO(3)$ 群同态但是不同构。 N 个基矢态空间的转动构成 $SU(N)$ 群。

两分量系统的旋量表示：

$$|+\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \chi_+ \quad |-\rangle \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \chi_- \quad (3.15a)$$

$$S_i \rightarrow \sigma_i \quad (3.15b)$$

绕 $\hat{\mathbf{n}}$ 轴的转动为：

$$\exp\left[-i\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}\right] = \cos\frac{\phi}{2} - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} \sin\frac{\phi}{2} \quad (3.16)$$

欧拉角

3.3 角动量本征态

用角动量本征态 $|jm\rangle$ 进行表示：

$$\langle jm|J_z|j'm'\rangle = \hbar m \delta jj' \delta mm', \quad \langle jm|J^2|j'm'\rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta jj' \delta mm' \quad (3.17)$$

对于升降阶算符：

$$J_+|j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\hbar|j, m+1\rangle \quad (3.18a)$$

$$J_-|j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar |j, m-1\rangle \quad (3.18b)$$

即:

$$\langle j', m' | J_{\pm} | j, m \rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}\hbar \delta_{j'j} \delta_{m', m \pm 1} \quad (3.19)$$

Wigner 函数

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R) = \left\langle j, m' \left| \exp \left(\frac{-i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar} \right) \right| j, m \right\rangle \quad (3.20)$$

Wigner 函数的性质:

- (1). $\sum_{m'} \mathcal{D}_{m''m'}^{(j)}(R_1) \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R_2) = \mathcal{D}_{m''m}^{(j)}(R_1 R_2)$
- (2). $\mathcal{D}_{m'm}(R^{-1}) = \mathcal{D}_{mm'}^*(R)$
- (3). $\mathcal{D}(R)|j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m' | \mathcal{D}(R) | j, m \rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R)$

用欧拉角表示 $D(R)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \left\langle j, m' \left| \exp \left(\frac{-iJ_z\alpha}{\hbar} \right) \exp \left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar} \right) \exp \left(\frac{-iJ_z\gamma}{\hbar} \right) \right| j, m \right\rangle \\ &= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} \left\langle j, m' \left| \exp \left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar} \right) \right| j, m \right\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

只需要知道 y 方向转动的表示即可:

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta) \equiv \left\langle j, m' \left| \exp \left(\frac{-iJ_y\beta}{\hbar} \right) \right| j, m \right\rangle \quad (3.22)$$

$j = \frac{1}{2}$ 系统:

$$d^{1/2} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix} = \cos\frac{\beta}{2} - i\sigma_y \sin\frac{\beta}{2} \quad (3.23)$$

$j = 1$ 系统, 见 Sakurai 书 198 页, 笔记里略了。

3.4 轨道角动量

没有自旋的自由度, 所有态都可以用位置的本征态 $|\vec{r}\rangle$ 来表示, 首先说明, 轨道角动量的表达式和对易关系为:

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}, \quad [L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk}\hbar L_k \quad (3.24)$$

为了验证该表达式, 考虑绕 z 轴的转动:

$$\exp \left[-i \frac{\delta\phi}{\hbar} L_z \right] |x', y', z'\rangle = |x' - y'\delta\phi, y' + x'\delta\phi\rangle \quad (3.25)$$

或者写为:

$$\begin{aligned} \left[1 - i \left(\frac{\delta\phi}{\hbar} \right) L_z \right] |x', y', z'\rangle &= \left[1 - i \left(\frac{p_y}{\hbar} \right) (\delta\phi x') + i \left(\frac{p_x}{\hbar} \right) (\delta\phi y') \right] |x', y', z'\rangle \\ &= |x' - y'\delta\phi, y' + x'\delta\phi, z'\rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

于是可以得到验证。在球坐标系下:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (3.27)$$

剩下的略了, 在 Sakurai 书中 200-201 页

球谐函数

对于一个中心势, 系统的 Hamiltonian 的本征函数:

$$\langle \mathbf{x}' | n, l, m \rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.28)$$

球谐函数:

$$Y_l^m(\theta, \phi) \propto P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (3.29)$$

满足:

$$L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m, \quad L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \quad (3.30)$$

球谐函数的正交性:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) Y_l^{m'*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.31)$$

球谐函数的完备性:

$$\sum_{l,m} Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta', \phi') = \delta(\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = \delta(\phi - \phi') \sin\theta \delta(\theta - \theta') \quad (3.32)$$

球谐函数的一般表达式:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} e^{im\phi} \frac{1}{\sin^m\theta} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l} \quad (3.33)$$

球谐函数有性质:

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^* \quad (3.34)$$

球谐函数和 Wigner 函数之间的关系

对一方位角方向 $\hat{\mathbf{n}}$ ，都可以找到一个转动操作：

$$|\hat{\mathbf{n}}\rangle = \mathcal{D}(R)|\mathbf{z}\rangle \quad (3.35)$$

用欧拉角表示应满足：

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0) \quad (3.36)$$

可以表示为：

$$|\hat{\mathbf{n}}\rangle = \sum_l \sum_m \mathcal{D}(R)|l, m\rangle \langle l, m | \hat{\mathbf{z}}\rangle \quad (3.37)$$

也就是说：

$$\langle l, m' | \hat{\mathbf{n}}\rangle = \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0) \langle l, m | \hat{\mathbf{z}}\rangle \quad (3.38)$$

进一步推导可得：

$$Y_l^{m'*}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \mathcal{D}_{m'0}^{(l)}(\alpha = \phi, \beta = \theta, \gamma = 0) \quad (3.39)$$

或者写为：

$$\mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma = 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_l^{m*}(\theta, \phi) \Big|_{\theta=\beta, \phi=\alpha} \quad (3.40)$$

3.5 角动量的耦合

考虑两个子空间的角动量 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 的耦合：

$$[J_{1\alpha}, J_{2\beta}] = 0, \quad J_{1\alpha}, J_{1\beta} = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J_{1\gamma}, \quad J_{2\alpha}, J_{2\beta} = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J_{2\gamma} \quad (3.41)$$

总的转动表示为两个子空间转动的直积：

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}^1(R) \otimes \mathcal{D}^{(2)}(R) = \exp\left(\frac{-i\mathbf{J}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) \otimes \exp\left(\frac{-i\mathbf{J}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) \quad (3.42)$$

总角动量：

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2, \quad [J_\alpha, J_\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J_\gamma \quad (3.43)$$

有两种方式表示态矢量，一种是直积空间，一种是总角动量空间，首先是在直积空间，本征态为：

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \quad (3.44a)$$

$$J_i^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (3.44b)$$

$$J_{iz} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = m_i \hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (3.44c)$$

在总角动量空间，选取力学量完备集 J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 ，满足：

$$J^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \quad (3.45)$$

其他的本征值很简单略去不写。两种基矢之间的变换为：

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \quad (3.46)$$

其中矩阵元 $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle$ 即为 C-G 系数。有几个性质：

- (1). $m = m_1 + m_2$
- (2). $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$
- (3). 总的态的数目为： $N = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j + 1)$

下面是 C-G 系数的一些性质，首先是正交性：

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m\rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (3.47a)$$

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j' m'\rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (3.47b)$$

特殊地，取 $j' = j, m' = m = m_1 + m_2$ 时：

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle|^2 = 1 \quad (3.48)$$

Wigner's 3- j symbol:

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

C-G 系数的迭代关系：

使用角动量升降算符：

$$\begin{aligned} J_{\pm} |j_1 j_2; j m\rangle &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j_1 j_2; j, m \pm 1\rangle \\ &= (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \\ &= \sum_{m'_1} \sum_{m'_2} \left(\sqrt{(j_1 \mp m'_1)(j_1 \pm m'_1 + 1)} |j_1 j_2; m'_1 \pm 1, m'_2\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(j_2 \mp m'_2)(j_2 \pm m'_2 + 1)} |j_1 j_2; m'_1, m'_2 \pm 1\rangle \right) \\ &\quad \times \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m\rangle \end{aligned} \quad (3.50)$$

等式两边左乘 $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 |$ ，可以得到 C-G 系数的迭代关系：

$$\begin{aligned} &\sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j, m \pm 1\rangle \\ &= \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \langle j_1 j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j_1 j_2; j m\rangle \\ &\quad + \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)} \langle j_1 j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1 j_2; j m\rangle \end{aligned} \quad (3.51)$$

如 Figure3.1所示，C-G 系数是可以知 2 求 2 的。

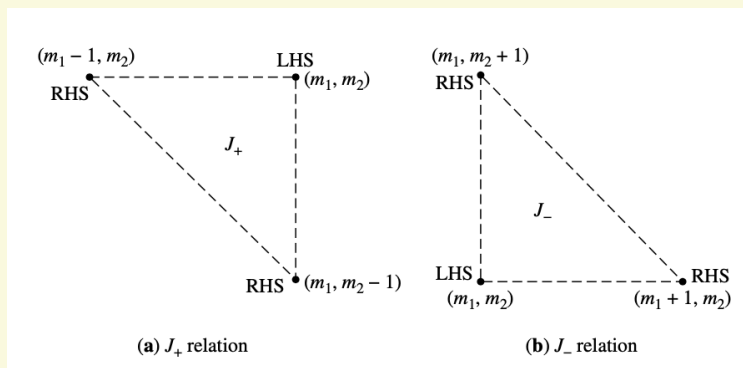


Figure 3.1: m_1m_2 -plane showing the Clebsch-Gordan coefficients related by the recursion relations

可以通过 Figure3.2所示的顺序求得所有的 C-G 系数。

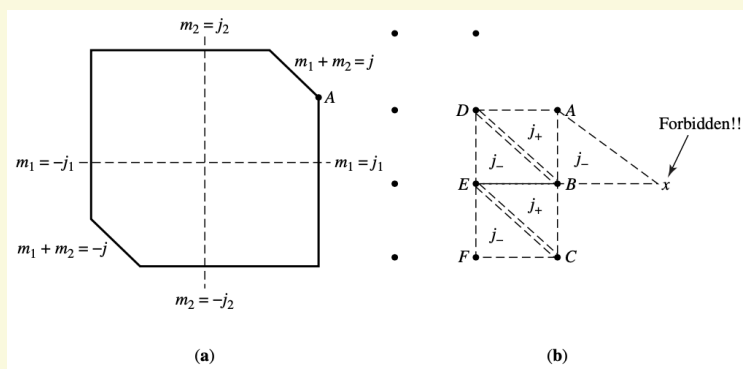


Figure 3.2: Use of the recursion relations to obtain the Clebsch-Gordan coefficients.

CG 系数与转动矩阵

总的空间转动可以写为两个转动的直积：

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}_1(R) + \mathcal{D}_1(R) \quad (3.52)$$

对应的 Wigner 函数: $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_1)}$ 可约化为一些不可约表示的直和：

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \mathcal{D}^{(j_1+j_2)} \oplus \mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{(|j_1-j_2|)} \quad (3.53)$$

相应的表示矩阵元可以用 CG 系数展开：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(R) &= \sum_j \sum_m \sum_{m'} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \\ &\quad \times \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m' \rangle \mathcal{D}_{m m'}^{(j)}(R) \end{aligned} \quad (3.54)$$

证明比较直接了当，在 Sakurai 书 230 页。

3.6 张量算符

矢量算符的期待值在转动操作下应有性质：

$$\langle \alpha | V_i | \alpha \rangle \rightarrow \langle \alpha | \mathcal{D}^\dagger(R) V_i \mathcal{D}(R) | \alpha \rangle = \sum_j R_{ij} \langle \alpha | V_j | \alpha \rangle \quad (3.55)$$

或者写为：

$$\mathcal{D}^\dagger(R) V_i \mathcal{D}(R) = \sum_j R_{ij} V_j \quad (3.56)$$

也就是任意矢量算符 \vec{V} 必须满足易关系：

$$V_i + \frac{\varepsilon}{i\hbar} [V_i, \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}] = \sum_j R_{ij}(\hat{\mathbf{n}}; \varepsilon) V_j \Rightarrow [V_i, J_j] = i\varepsilon_{ijk} \hbar V_k \quad (3.57)$$

笛卡尔张量与不可约张量

将矢量的变换性质进行推广得到张量的变换性质：

$$T_{ijk\dots} \rightarrow \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{k'} \dots R_{ii'} R_{jj'} \dots T_{i'j'k'\dots} \quad (3.58)$$

张量表示 $R_{ii'} R_{jj'} \dots$ 常是可约表示，例如设 \mathbf{U}, \mathbf{V} 是两个矢量，考虑一个并矢张量：

$$T_{ij} = U_i V_j \quad (3.59)$$

可将其约化为：

$$U_i V_j = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} + \frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{V}}{3} \delta_{ij} \right) \quad (3.60)$$

第一项是转动下不变的标量，第二项是反对称张量，第三项为对称的张量，独立分量个数为：

$$3 \times 3 = 1 + 3 + 5 \quad (3.61)$$

与球谐函数 $Y_0^0, Y_{m_1}^1, Y_{m_2}^2$ 非常相似。

量子力学中的球张量算符

下面介绍量子力学中的球张量算符，将球谐函数推广为球张量算符：

$$T_q^{(k)}(\mathbf{V}) \leftrightarrow Y_{m=q}^{l=k}(\mathbf{V}) \quad (3.62)$$

其中 $Y_m^l(\mathbf{V})$ 代表用 \mathbf{V} 代替 $\hat{\mathbf{n}}$, 例如:

$$Y_{\pm 1}^1 = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \rightarrow T_{\pm 1}^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\mp \frac{V_x \pm iV_y}{\sqrt{2}} \right) \quad (3.63)$$

球张量是不可约的, 有转动性质:

$$\mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*} T_{q'}^{(k)} \quad (3.64)$$

考虑无穷小转动, 将其展开, 可以推导得到:

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \hbar q T_q^{(k)}, \quad [J_\pm, T_q^{(k)}] = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q\pm 1}^{(k)} \quad (3.65)$$

有的教科书直接采用对易关系定义球张量算符。

利用球张量和 CG 系数, 可以定义更高阶的球张量。设 $X_{q_1}^{k_1}, Z_{q_2}^{k_2}$ 是两个不可约球张量, 则:

$$T_q^k = \sum_{q_1, q_2} \langle k_1, k_2; q_1, q_2 | k, q \rangle X_{q_1}^{k_1} Z_{q_2}^{k_2} \quad (3.66)$$

Wigner-Eckart 定理

首先通过 $[J_z, T_q^{(k)}] - \hbar q T_q^{(k)} = 0$, 很容易证明:

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = 0, \text{ unless } m' = q + m \quad (3.67)$$

Wigner-Eckart 定理给出球张量的矩阵元:

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = \langle j k; m q | j k; j' m' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (3.68)$$

其中 $|\alpha\rangle, |\alpha'\rangle$ 是与角动量无关的量子数。证明略, 见 Sakurai 253 页

4 量子力学中的对称性

4.1 连续对称性

设系统具有某种连续对称性, 在操作 g 下系统不变:

$$[g, H] = 0 \quad (4.1)$$

当变化非常小时可以写为:

$$g = 1 - \frac{i}{\hbar} G \epsilon + O(\epsilon), \quad [G, H] = 0 \quad (4.2)$$

并且从海森堡方程可以得到:

$$\frac{dG}{dt} = 0 \quad (4.3)$$

由于 G 和哈密顿量对易, 我们可以得到:

$$G[U(t, t_0)|g'\rangle] = U(t, t_0)G|g'\rangle = g'[U(t, t_0)|g'\rangle] \quad (4.4)$$

简并度

如果系统有多个守恒量:

- (1). 当系统的守恒量彼此对易, 系统无简并能级。
- (2). 若能级是非简并的则哈密顿量的本征态 $|\psi\rangle$ 是所有守恒量共同的本征态。
- (3). 若某两个对称操作不对易, 则一般会产生简并能级。

4.2 宇称与空间反演

设空间反演操作为 π :

$$|\alpha\rangle \rightarrow \pi|\alpha\rangle \quad (4.5)$$

要求:

$$\langle\alpha|\pi^\dagger\mathbf{x}\pi|\alpha\rangle = -\langle\alpha|\mathbf{x}|\alpha\rangle, \quad \pi^\dagger\mathbf{x}\pi = -\mathbf{x}, \quad \mathbf{x}\pi = -\pi\mathbf{x} \quad (4.6)$$

即 π 与 \mathbf{x} 反对易。即:

$$\pi|\mathbf{x}'\rangle = e^{i\delta} |-\mathbf{x}'\rangle \quad (4.7)$$

通常约定相位因子 $e^{i\delta} = 1$ 。此外 π 的本征值只能为 ± 1 , $+1$ 时为偶宇称, -1 是奇宇称。对于动量算符, 从空间平移操作出发:

$$\pi \left(1 - \frac{i\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar} \right) \pi^\dagger = 1 + \frac{i\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar} \quad (4.8)$$

于是有:

$$\{\pi, \mathbf{p}\} = 0 \quad \text{or} \quad \pi^\dagger\mathbf{p}\pi = -\mathbf{p} \quad (4.9)$$

接下来考虑转动:

$$[D(R), \pi] = 0, \quad [\pi, \mathbf{J}] = 0, \quad \pi^\dagger\mathbf{J}\pi = \mathbf{J} \quad (4.10)$$

\mathbf{x}, \mathbf{p} 为极矢量, \mathbf{J}, \mathbf{L} 为轴矢量 (赝矢量)。类似的: 对于标量 $[0, \pi] = 0$, 赝标量比如 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$, 有 $\{\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}, L\} = 0$ 。

对于球谐函数:

$$Y_l^m \rightarrow (-1)^l Y_l^m \quad (4.11)$$

Theorem 4.1 假定 $[H, \pi] = 0, |n\rangle$ 是 H 的一个非简并的本征矢, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, 则 $|n\rangle$ 也是宇称的本征矢。

宇称选择定则

假定 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 都是宇称的本征态:

$$\pi |\alpha\rangle = \pi_\alpha |\alpha\rangle, \quad \pi |\beta\rangle = \pi_\beta |\beta\rangle \quad (4.12)$$

若 $\pi_\alpha = \pi_\beta$, 则

$$\langle \alpha | O_o | \beta \rangle = 0 \quad (4.13)$$

其中 O_o 是任意宇称为奇的算符。特别的有:

$$\langle \alpha | \mathbf{x} | \alpha \rangle = 0 \quad (4.14)$$

同时有结论: 宇称的本征态不能有恒定的电偶极矩。结合定理 4.1: 有空间反演对称性的系统的非简并的能量的本征态不能有恒定的电偶极矩。

4.3 晶格的对称性

$$\text{空间群} \begin{cases} \text{晶格平移} \\ \text{点群} \end{cases}$$

Theorem 4.2 Bloch 定理: 在周期场中运动电子的本征波函数:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.15)$$

其中 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为晶胞周期函数。

对一维周期势运动的电子, 周期为 a , $u_k(x+a) = u_k(x)$, 可以做傅里叶展开:

$$u_k(x) = \sum_n c_{nk} e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \quad (4.16)$$

根据 Bloch 定理, 波函数有一定的不确定性:

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \rightarrow e^{i(k+\frac{2\pi m}{a})x} \left(u_k(x) e^{-i\frac{2\pi m}{a}x} \right) \quad (4.17)$$

通常把 k 限制在 $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, 即第一布里渊区。还需要引入能带标记 n 区分约化波矢相同的不同本征态:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

4.4 时间反演对称性

经典物理中的时间反演

在时间反演下:

$$\mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}(-t) = \mathbf{r}(t), \quad \mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}, \quad \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}, \quad \mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j} \quad (4.19)$$

量子力学中的时间反演

量子力学中薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi \quad (4.20)$$

假定 $\psi(\mathbf{x}, t)$ 是一个解, 很容易证明 $\psi(\mathbf{x}, -t)$ 不是一个解。然而 $\psi^*(\mathbf{x}, -t)$ 是一个解。因此时间反演一定与复共轭有某种关系。考虑两个波函数的内积:

$$\langle \psi_1(t) | \psi_2(t) \rangle \rightarrow \langle \psi_2(-t) | \psi_1(-t) \rangle = \langle \psi_1(-t) | \psi_2(-t) \rangle^* \quad (4.21)$$

也就是说时间反演不是一个么正变换, 做如下定义:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle \equiv \theta |\psi(-t)\rangle \quad (4.22)$$

则 θ 是一个反么正算符, 有:

$$\theta (c_1 |\alpha\rangle + c_2 |\beta\rangle) = c_1^* \theta |\alpha\rangle + c_2^* \theta |\beta\rangle \quad (4.23)$$

通常可以将 θ 写为:

$$\theta = UK \quad (4.24)$$

其中 U 为么正算符, K 为复共轭算符。有:

$$Kc|\psi\rangle = c^* K|\psi\rangle, \quad K\psi = K \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle K|\psi_n\rangle \quad (4.25)$$

时间反演与演化

如果系统具有时间反演对称性:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] |\tilde{\psi}(0^+)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] \theta |\psi(0^-)\rangle = \theta |\psi(-t)\rangle \quad (4.26)$$

而上式也等于:

$$\theta |\psi(-t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] \theta \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] |\psi(-t)\rangle \quad (4.27)$$

因此:

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] \theta \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] = \theta \quad (4.28)$$

令时间变化一个小量, 将 e 指数展开可以得到 (注意 θ 是反么正的):

$$\{iH, \theta\} = 0 \Rightarrow [H, \theta] = 0 \quad (4.29)$$

下面考虑算符在时间反演下的变化:

$$\langle \beta | A | \alpha \rangle = \langle \tilde{\alpha} | \theta A^\dagger \theta^{-1} | \tilde{\beta} \rangle \quad (4.30)$$

对于可观测量 $A^\dagger = A$ 。根据可观测量在时间反演下是奇的还是偶的，有：

$$\theta A \theta^{-1} = \pm A \quad (4.31)$$

对于坐标，动量和角动量分别有：

$$\theta \mathbf{x} \theta^{-1} = \mathbf{x}, \quad \theta \mathbf{p} \theta^{-1} = -\mathbf{p}, \quad \theta \mathbf{J} \theta^{-1} = -\mathbf{J} \quad (4.32)$$

对球谐函数有：

$$\tilde{Y}_m^l(\theta, \phi) = Y_m^{l*}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{-m}^l(\theta, \phi) \quad (4.33)$$

也就是说：

$$\theta |l, m\rangle = (-1)^m |l, -m\rangle \quad (4.34)$$

Theorem 4.3 假定哈密顿量在时间反演下不变，而且能量本征矢 $|n\rangle$ 是非简并的，则相应的能量本征波函数是实数 (或者更一般的，一个实数函数乘上一个不依赖于 \mathbf{x} 的相位因子)。