学习笔记

杨锦

2021年

目 录

第一章　序言

§1.1　算符的符号约定

矢量算符：$\hat{\mathbf{A}}$

算符的分量写作：$\hat{A}_\alpha$

算符的矩阵表示：$\mathbf{A}_\alpha$，$\alpha = x, y, z$

幺正算符：$\hat{U}$，$\hat{U}^\dagger$

反幺正算符：$\hat{\mathcal{U}}$，$\hat{\mathcal{U}}^\dagger$，

时间反演算符（反幺正算符）：$\hat{\mathcal{T}}$，$\hat{\mathcal{T}}^\dagger$

为了书写简洁，约定$\hbar = 1$

第二章　位置与动量算符

一个可以用力学量算符$\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}},\hat{\mathbf{S}}$来描述的系统，其哈密顿量通常为这三个力学量算符的函数$\hat{H}=H(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}},\hat{\mathbf{S}})$。对于任意的复合算符都可以用$\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}},\hat{\mathbf{S}}$构造。例如角动量算符：$\hat{L}=\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$; 速度算符$\hat{\mathbf{v}}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}})=-i\left[\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{H}}\right]$。

本节主要是从力学量算符之间的对易关系出发，结合空间平移算符和时间反演算符讨论其对力学量算符以及其本征态的作用，并进而唯一确定一组最为方便的坐标和动量本征态。

简单起见，以一维位置和动量算符举例，比如记沿着x方向的位置算符为$\hat{r}$，动量算符为$\hat{p}$，因为位置和动量都是可以测量的量，因此位置算符$\hat{r}$以及动量算符$\hat{p}$都是厄密算符，他们满足基本对易关系：

$$[\hat{r},\hat{p}]=i\leftrightarrow[\hat{p},\hat{r}]=-i \tag{2.1}$$

通过上面的对易关系，可以很容易的验证下面的式子：

$$\begin{aligned}\left[\hat{p},\hat{r}^2\right]&=-2i\hat{r}=-i\frac{\partial}{\partial\hat{r}}\hat{r}^2\\ \left[\hat{p},\hat{r}^3\right]&=-3i\hat{r}^2=-i\frac{\partial}{\partial\hat{r}}\hat{r}^3\\ &\cdots\\ [\hat{p},\hat{r}^n]&=-in\hat{r}^{n-1}=-i\frac{\partial}{\partial\hat{r}}\hat{r}^n\end{aligned}$$

对于任意的由位置算符所组成的算符函数$f(\hat{r})$其泰勒展开式$f(\hat{r})=\sum_{n=0}^{\infty}f_n\hat{r}^n$，其中展开系数$f_n=\frac{f^{(n)}(\hat{r})}{n!}|_{\hat{r}=\hat{0}}$，因此我们有：

$$\begin{aligned}[\hat{p},f(\hat{r})]&=\left[\hat{p},\sum_{n=0}^{\infty}f_n\hat{r}^n\right]=-i\frac{\partial}{\partial\hat{r}}\sum_{n=0}^{\infty}f_n\hat{r}^n\\ [\hat{p},f(\hat{r})]&=-i\frac{\partial}{\partial\hat{r}}f(\hat{r})\end{aligned}$$

同样地，根据基本对易关系，我们也可以给出下面的关系

$$\begin{aligned}\left[\hat{r},\hat{p}^2\right]&=2i\hat{p}=i\frac{\partial}{\partial\hat{p}}\hat{p}^2\\ \left[\hat{r},\hat{p}^3\right]&=3i\hat{p}^2=i\frac{\partial}{\partial\hat{p}}\hat{p}^3\\ &\cdots\\ [\hat{r},\hat{p}^n]&=ni\hat{p}^{n-1}=i\frac{\partial}{\partial\hat{p}}\hat{p}^n\end{aligned}$$

对于一个任意的算符函数$f(\hat{p})$

$$[\hat{r},f(\hat{p})]=i\frac{\partial}{\partial\hat{p}}f(\hat{p})$$

于是，根据上面的对易关系，令$f(\hat{p}) = e^{-i\hat{p}x}$，并将其定义为位置平移算符：

$$\left[\hat{r}, e^{-i\hat{p}x}\right] = xe^{-i\hat{p}x} \Leftrightarrow \hat{r}e^{-i\hat{p}x} = e^{-i\hat{p}x}(\hat{r} + x) \tag{2.2}$$

此外，也可以定义动量平移算符$f(\hat{r}) = e^{ik\hat{r}}$满足

$$\left[\hat{p}, e^{ik\hat{r}}\right] = ke^{ik\hat{r}} \Leftrightarrow \hat{p}e^{ik\hat{r}} = e^{ik\hat{r}}(\hat{p} + k) \tag{2.3}$$

对于等式$\left[\hat{r}, e^{-i\hat{p}x}\right] = xe^{-i\hat{p}x}$两边的指数项，当$x \to 0$时，两边都保留到$x$的一阶项，则有$[\hat{r}, 1 - i\hat{p}x] = x$，即这个式子可以恢复到最基本的对易关系：

$$[\hat{r}, 1 - i\hat{p}x] = x \Leftrightarrow [\hat{r}, \hat{p}] = i$$

类似的，对于等式$\left[\hat{p}, e^{ik\hat{r}}\right] = ke^{ik\hat{r}}$，当$k \to 0$时，两边都保留到$k$的一阶项，则有$[\hat{p}, 1 + ik\hat{r}] = k$

$$[\hat{p}, 1 + ik\hat{r}] = k \leftrightarrow [\hat{r}, \hat{p}] = i$$

因此公式(2.1)和公式(2.2)以及公式(2.3)等价。

§2.1 位置本征态以及其时间反演

§2.1.1 位置本征态

我们用$|x\rangle$表示位置算符$\hat{r}$本征值为x的本征态

$$\hat{r}|x\rangle = x|x\rangle$$

因为量子力学中的相位不确定性，本征值为0的本征态$|0\rangle$并不是唯一定义的，$|0\rangle$乘上任意的一个相因子$e^{i\varphi_0}$得到的另一个本征态$|\tilde{0}\rangle = e^{i\varphi_0}|0\rangle$仍然满足$\hat{r}|\tilde{0}\rangle = 0|\tilde{0}\rangle$。类似的，对于本征值为$x$的本征态$|x\rangle$同样也不是唯一定义的，同样也有一个任意的相位使得$|\tilde{x}\rangle = e^{i\varphi_x}|x\rangle$满足本征方程$\hat{r}|\tilde{x}\rangle = x|\tilde{x}\rangle$。

假设我们已知一个本征值$x = 0$的归一化的本征态，为了明确起见我们将这个态用$|\bigcirc\rangle$表示，其内积满足归一化关系$\langle\bigcirc|\bigcirc\rangle = 1$。

将对易关系式(2.2)作用在态矢$|\bigcirc\rangle$上得到

$$\hat{r}e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle = e^{-i\hat{p}x}(\hat{r} + x)|\bigcirc\rangle = xe^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle$$

即$\hat{r}\left(e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle\right) = x\left(e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle\right)$这表明态矢$|\psi\rangle \equiv e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle$同样也是位置算符$\hat{r}$在本征值为$x$的本征态，并且这个态同样也是归一化的

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\bigcirc|e^{i\hat{p}x}e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle = \langle\bigcirc|\bigcirc\rangle = 1$$

于是我们可以定义出位置本征值为x所对应的一个任意的本征态为

$$|x_\bigcirc\rangle \equiv e^{-i\hat{p}x}|\bigcirc\rangle$$

因此，只要给定了本征值$x = 0$的一个特定的本征态$|\bigcirc\rangle$，再结合上述讨论的方程，即可以独一无二的确定本征值为x的本征态$|x_\bigcirc\rangle$。接下来，我们可以进一步选择$|\bigcirc\rangle$的相位来简化在时间反演操作下的变换。

§2.1.2 位置本征态的时间反演

时间反演算符的定义需要满足两个条件

（1）时间反演对位置和动量算符的作用为：

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{T}}^{-1}=\hat{\mathbf{r}},$$
$$\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{T}}^{-1}=-\hat{\mathbf{p}}.$$

即，时间反演算符作用在位置算符上不会改变粒子的位置，但是会使得粒子的动量反号，这与经典直觉是一致的。将时间反演算符作用在位置算符与动量算符的对易关系式的两边。（仍然考虑一维情况下的对易关系$i=[\hat{r},\hat{p}]$）：

$$\hat{\mathcal{T}}i\hat{\mathcal{T}}^{-1}=\left[\hat{\mathcal{T}}\hat{r}\hat{\mathcal{T}}^{-1},\hat{\mathcal{T}}\hat{p}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\right]=-[\hat{r},\hat{p}]=-i$$

即时间反演算符作用在一个复数上的效果是将该复数变为其复共轭，因此时间反演算符必定是一个反线性算符。（关于反线性算符，详见章节§4.1的讨论）

（2）时间反演算符要么是一个幺正算符，要么是一个反幺正算符。

同时利用条件（1）和（2）立即得到时间反演算符是一个反幺正算符。即：

$$\hat{\mathcal{T}}(\langle\varphi|\psi\rangle)\equiv\langle\hat{\mathcal{T}}\varphi|\hat{\mathcal{T}}\psi\rangle=\langle\varphi|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{\mathcal{T}}\psi\rangle^{*}=\langle\varphi|\psi\rangle^{*}$$

§2.1.3 位置本征态的相位约定

考虑一个特殊的本征态$|\bigcirc\rangle$，其本征方程为$0=\hat{r}|\bigcirc\rangle$，将时间反演算符同时作用在两边

$$\hat{\mathcal{T}}0=\hat{\mathcal{T}}\hat{r}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle=\hat{r}\left(\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle\right)$$

即$\hat{r}\left(\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle\right)=0$，这表明$|\phi\rangle\equiv\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle$也是位置本征值为0的本征态，其满足归一化条件

$$\langle\phi|\phi\rangle=\langle\hat{\mathcal{T}}\bigcirc|\hat{\mathcal{T}}\bigcirc\rangle=\langle\bigcirc|\bigcirc\rangle^{*}=1$$

因此，$\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle$与$|\bigcirc\rangle$之间仅仅只相差一个相位因子$e^{i\gamma_{\bigcirc}}$

$$\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle=e^{i\gamma_{\bigcirc}}|\bigcirc\rangle$$

这个相位$\gamma_{\bigcirc}$完全由这个特殊的本征态$|\bigcirc\rangle$确定（也就是说，如果明确知道本征态$|\bigcirc\rangle$的表示，那么我们可以直接计算出$\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle$，从而得到$e^{i\gamma_{\bigcirc}}$）。由此，可以定义另一组本征值$x=0$的本征态

$$|0_r\rangle\equiv e^{i\gamma_{\bigcirc}/2}|\bigcirc\rangle$$

或者

$$|0_r\rangle\equiv -e^{i\gamma_{\bigcirc}/2}|\bigcirc\rangle$$

这样定义的本征态在时间反演下是不变的

$$\hat{\mathcal{T}}|0_r\rangle=|0_r\rangle$$

从态矢$|0_r\rangle$出发，我们可以定义本征值为x的位置本征态

$$|x\rangle \equiv e^{-i\hat{p}x}|0_r\rangle$$

因为位置平移算符$e^{-i\hat{p}x}$是在时间反演下是不变的

$$\hat{\mathcal{T}}e^{-i\hat{p}x}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = e^{-\hat{\mathcal{T}}i\hat{p}x\hat{\mathcal{T}}^{-1}} = e^{-i\hat{p}x}$$

因此，由$|x\rangle \equiv e^{-i\hat{p}x}|0_r\rangle$描述的位置本征态在时间反演下也是不变的

$$\hat{\mathcal{T}}|x\rangle \equiv \hat{\mathcal{T}}e^{-i\hat{p}x}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|0_r\rangle = e^{-i\hat{p}x}|0_r\rangle = |x\rangle$$

上述讨论定义了由符号因子决定的唯一的一组完备的位置本征态。

因为$\hat{r}$是一个厄密算符，其本征态构成一组正交归一的完备基：

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx|x\rangle\langle x| = \hat{1}$$

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

这里假设系统是一个长度为$L \to \infty$的一维盒子。

§2.2 动量本征态和时间反演

§2.2.1 动量本征态

为了定义一组独一无二的正交归一完备的动量本征态，并且其满足本征方程

$$\hat{p}|k\rangle = k|k\rangle$$

遵从推导位置本征态的步骤，考虑一个动量$k = 0$的动量态$|\otimes\rangle$满足归一化条件$\langle\otimes|\otimes\rangle = 1$。将方程(2.3)作用在本征态$|\otimes\rangle$上，得到

$$\hat{p}e^{ik\hat{r}}|\otimes\rangle = e^{ik\hat{r}}(\hat{p} + k)|\otimes\rangle = ke^{ik\hat{r}}|\otimes\rangle$$

可见$|\psi\rangle = e^{ik\hat{r}}|\otimes\rangle$同样也是本征值为$k$的本征态，并且态$|\psi\rangle$是归一化的

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\otimes|e^{-ik\hat{r}}e^{ik\hat{r}}|\otimes\rangle = 1$$

于是，我们可以定义一个动量本征值为任意值k时所对应的一个本征态：

$$|k_\otimes\rangle \equiv e^{ik\hat{r}}|\otimes\rangle$$

因此，只要给定了本征值$k = 0$的一个特定本征态$|\otimes\rangle$，再结合上述的讨论，即可以独一无二的确定本征值为k的态$|k_\otimes\rangle$。接下来，我们可以进一步选择$|\otimes\rangle$的相位来简化在时间反演操作下的变换。

§2.2.2 动量本征态的时间反演及相位约定

将时间反演算符作用在本征方程$0 = \hat{p}|\otimes\rangle$上，得到

$$0 = \hat{\mathcal{T}}\hat{p}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle = -\hat{p}\hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle$$

这表明了$|\phi\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle$同样也是动量本征值$k = 0$的本征态。此外$|\phi\rangle$是归一化的，因此$|\phi\rangle$与$|\otimes\rangle$只相差一个相位因子

$$\hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle = e^{i\gamma_\otimes}|\otimes\rangle$$

这个相位$\gamma_\otimes$完全由这个特殊的本征态$|\otimes\rangle$确定（也就是说，如果明确知道本征态$|\otimes\rangle$的表示，那么我们可以直接计算出$\hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle$从而得到$e^{i\gamma_\otimes}$）。由此，可以定义另一组在时间反演下不变的动量本征值$k = 0$的本征态

$$|0_k\rangle \equiv e^{i\gamma_\otimes/2}|\otimes\rangle$$

或者

$$|0_k\rangle \equiv -e^{i\gamma_\otimes/2}|\otimes\rangle$$

这个态在时间反演下是不变的

$$\hat{\mathcal{T}}|0_k\rangle = \hat{\mathcal{T}}e^{i\gamma_\otimes/2}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\otimes\rangle = e^{i\gamma_\otimes/2}|\otimes\rangle = |0_k\rangle$$

从动量本征值为0的本征态$|0_k\rangle$出发，任意的一个本征值为k对应的本征态：

$$|k\rangle \equiv e^{i\hat{r}k}|0_k\rangle$$

时间反演操作下，动量平移算符变为

$$\hat{\mathcal{T}}e^{i\hat{r}k}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = e^{\hat{\mathcal{T}}i\hat{r}k\hat{\mathcal{T}}^{-1}} = e^{-i\hat{r}k}$$

所以时间反演算符作用在动量本征态$|k\rangle$上得到

$$\hat{\mathcal{T}}|k\rangle = \hat{\mathcal{T}}e^{i\hat{r}k}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|0\rangle = e^{-i\hat{r}k}|0_k\rangle = |-k\rangle$$

这唯一定义了一组由符号因子决定的完备的动量本征态。

§2.3 动量和坐标本征态的内积

利用$|x\rangle \equiv e^{-i\hat{p}x}|0_x\rangle$以及$|k\rangle \equiv e^{ik\hat{r}}|0_k\rangle$得到

$$\begin{aligned}\langle x|k\rangle &= \langle 0_x|e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}|0_k\rangle = \langle 0_x|e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}e^{-i\hat{p}x}e^{i\hat{p}x}|0_k\rangle \\ &= \langle 0_x|e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}e^{-i\hat{p}x}\left(1 + i\hat{p}x + \cdots\right)|0_k\rangle \\ &= \langle 0_x|e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}e^{-i\hat{p}x}|0_k\rangle\end{aligned}$$

接下来计算算符$e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}e^{-i\hat{p}x}$。这里需要借助Baker-Hausdorff公式

$$e^{A}Be^{-A}=B+[A,B]+\frac{[A,[A,B]]}{2!}+\frac{[A,[A,[A,B]]]}{3!}+\cdots$$

其中A和B都是算符，于是得到

$$\begin{aligned}e^{i\hat{p}x}e^{ik\hat{r}}e^{-i\hat{p}x}&=e^{ik\hat{r}}+(ikx)\,e^{ik\hat{r}}+\frac{(ikx)^2}{2!}e^{ik\hat{r}}+\frac{(ikx)^3}{3!}e^{ik\hat{r}}+\cdots\\&=e^{ik\hat{r}}e^{ikx}=e^{ik(\hat{r}+x)}\end{aligned}$$

即内积为

$$\langle x|k\rangle=\langle 0_x|e^{ik(\hat{r}+x)}|0_k\rangle=e^{ikx}\langle 0_x|0_k\rangle$$

因为$|0_k\rangle$和$|0_x\rangle$在时间反演下都是不变的，即

$$\langle 0_x|0_k\rangle=\langle\hat{\mathcal{T}}0_x|\hat{\mathcal{T}}0_k\rangle^*=\langle 0_x|0_k\rangle^*$$

显然$\langle 0_x|0_k\rangle$必定是一个实数，因为$|0_k\rangle$是归一化的，对$\langle 0_k|0_k\rangle$插入完全性关系$\int_{-L/2}^{L/2}|0_x\rangle\langle 0_x|=1$

$$\begin{aligned}1=\langle 0_k|0_k\rangle&=\int_{-L/2}^{L/2}dx\langle 0_k|0_x\rangle\langle 0_x|0_k\rangle=\int_{-L/2}^{L/2}dx|\langle 0_k|0_x\rangle|^2\\&=L|\langle 0_k|0_x\rangle|^2\end{aligned}$$

因此，得到$\langle 0_k|0_x\rangle=s/\sqrt{L}$，其中$s$要么为1，要么为$-1$。$s$的具体取值是由$|0_k\rangle$和$|0_x\rangle$本身属性所决定。又因为$|0_k\rangle$以及$|0_x\rangle$的定义中会出现一个符号，即具体的基矢的定义将由符号因子所决定。因此可以合理的选择$|0_k\rangle$的符号，使得$\langle 0_k|0_x\rangle=1/\sqrt{L}$。

即，动量本征态和位置本征态做内积得到

$$\langle x|k\rangle=e^{ikx}\langle 0_x|0_k\rangle=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$$

此外，我们所考虑的系统是无穷大的一维箱体，其长度$L\to\infty$。周期边界条件要求$\langle x=\frac{L}{2}|k\rangle=\langle x=\frac{-L}{2}|k\rangle$，这意味着

$$\langle x=\frac{L}{2}|k\rangle=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikL/2}$$

$$\langle x=\frac{-L}{2}|k\rangle=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-ikL/2}$$

$$e^{ikL}=1\Longrightarrow k=\frac{2\pi n}{L}\,(n=0,\pm1,\pm2)$$

也就是说，动量是一系列离散的取值，又因为$\hat{p}$是一个厄密算符，它的本征态形成一个正交归一的完备基

$$\sum_k|k\rangle\langle k|=\hat{1}$$

$$\langle k|k'\rangle=\delta_{k,k'}$$

由于体系的边界为无穷大，因此动量间隔可以视作连续变化，此时对动量求和的式子就可以用积分式替换：

$$\sum_k(\cdots)=\frac{L}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dk$$

§2.4 坐标和动量表象

位置算符$\hat{r}$的本征态$\{|x\rangle\}$所构成的一组正交归一完备集

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx|x\rangle\langle x| = \hat{1} \qquad (\text{完全性关系})$$

$$\langle x|x'\rangle = \delta\left(x - x'\right) \quad (\text{正交归一关系})$$

动量算符$\hat{p}$的本征态$\{|k\rangle\}$所构成的一组正交归一完备集

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = \hat{1} \qquad (\text{完全性关系})$$

$$\langle k|k'\rangle = \delta_{k,k'} \qquad (\text{正交归一关系})$$

两个态矢作内积

$$\langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}, \langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{-ikx}$$

求和转换为积分的公式为

$$\sum_k g\left(k\right) = \frac{L}{2\pi}\int dkg\left(k\right)$$

对于这个公式的应用，我们可以利用动量空间的完全性关系$\sum_k |k\rangle\langle k| = \hat{1}$ 推导出位置本征态的正交归一化关系。

$$\begin{aligned}\langle x|x'\rangle &= \sum_k \langle x|k\rangle\langle k|x'\rangle = \sum_k \frac{1}{L}e^{ik(x-x')} \\ &= \frac{L}{2\pi}\int \frac{dk}{L}e^{ik(x-x')} \\ &= \frac{1}{2\pi}2\pi\delta\left(x - x'\right) \\ &= \delta\left(x - x'\right)\end{aligned}$$

作为这个公式的第二个应用，对于任意的函数$g\left(k\right)$，有

$$g\left(k\right) = \sum_{k'} \delta_{kk'} g\left(k'\right) = \frac{L}{2\pi}\int \delta_{kk'} g\left(k'\right) dk'$$

相比

$$g\left(k\right) = \int \delta\left(k - k'\right) g\left(k'\right) dk'$$

因此可以得到

$$\delta\left(k - k'\right) = \frac{L}{2\pi}\delta_{kk'}$$

当$k \neq k'$时，$\delta\left(k - k'\right) = \delta_{k,k'} = 0$。

当$k=k'$时，$\delta(k-k'=0)=\frac{L}{2\pi}\to\infty$。因为$L\to\infty$。利用位置本征态的完全性关系$\int_{-L/2}^{L/2}dx|x\rangle\langle x|=\hat{1}$以及刚刚得到$\delta(k-k')$与$\frac{L}{2\pi}\delta_{kk'}$之间的关系，可以推出动量本征态满足的正交归一化关系

$$\begin{aligned}\langle k|k'\rangle &= \int_{-L/2}^{L/2}dx\langle k|x\rangle\langle x|k'\rangle = \frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}dxe^{-i(k-k')x}\\ &= \frac{1}{L}2\pi\delta(k-k') = \frac{2\pi}{L}\frac{L}{2\pi}\delta_{kk'}\\ &= \delta_{kk'}\end{aligned}$$

也可以得到动量本征态满足的完备性关系：

$$\begin{aligned}\sum_k|k\rangle\langle k| &= \sum_k\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdx'|x\rangle\langle x|k\rangle\langle k|x'\rangle\langle x'|\\ &= \sum_k\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdx'|x\rangle e^{ik(x-x')}\langle x'|\\ &= \int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdx'|x\rangle\langle x'|\sum_k\frac{1}{L}e^{ik(x-x')}\\ &= \int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdx'|x\rangle\langle x'|\int\frac{dk}{2\pi}e^{ik(x-x')}\\ &= \int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdx'|x\rangle\langle x'|\delta(x-x')\\ &= \int_{-L/2}^{L/2}dx|x\rangle\langle x| = \hat{1}\end{aligned}$$

反过来也可以用$\sum_k|k\rangle\langle k|=\hat{1}$推导出$\int_{-L/2}^{L/2}dx|x\rangle\langle x|=\hat{1}$

$$\begin{aligned}\int_{-L/2}^{L/2}dx|x\rangle\langle x| &= \sum_k\sum_{k'}\int_{-L/2}^{L/2}dx|k\rangle\langle k|x\rangle\langle x|k'\rangle\langle k'|\\ &= \sum_k\sum_{k'}|k\rangle\langle k'|\int_{-L/2}^{L/2}\frac{1}{L}e^{-ix(k-k')}dx\\ &= \sum_k\sum_{k'}|k\rangle\langle k'|\frac{2\pi}{L}\delta(k-k')\\ &= \sum_k\sum_{k'}|k\rangle\langle k'|\frac{2\pi}{L}\frac{L}{2\pi}\delta_{k,k'}\\ &= \sum_k\sum_{k'}|k\rangle\langle k'|\delta_{k,k'}\\ &= \sum_k|k\rangle\langle k| = \hat{1}\end{aligned}$$

注意以上推导运用了两个积分关系：

$$\begin{aligned}\frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}dxe^{-ix(k-k')} &= \frac{2\pi}{L}\delta(k-k')\\ \int_{-\infty}^{\infty}\frac{dk}{2\pi}e^{ik(x-x')} &= \delta(x-x')\end{aligned}$$

使用位置本征态的完全性关系，任意的量子态$|\psi\rangle$都可以表示为

$$|\psi\rangle = \int dx|x\rangle\langle x|\psi\rangle \equiv \int dx|x\rangle\psi(x)$$

这里$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle$是坐标空间的波函数，或者说是态$|\psi\rangle$的坐标表示。

同样的利用动量本征态的完全性关系

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle \equiv \sum_k |k\rangle\psi(k) = \frac{L}{2\pi}\int dk|k\rangle\psi(k)$$

这里$\psi(k) \equiv \langle k|\psi\rangle$是动量空间的波函数。或者说是态$|\psi\rangle$的动量表示。一个态在不同表示下的函数形式是完全不一样的，比如一个动量态$|k_0\rangle$他在坐标表示和动量表示下的函数形式分别为：

$$\langle x|k_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik_0x}$$

$$\langle k|k_0\rangle = \delta_{k,k_0}$$

接下来，推导出各种算符的坐标表示形式。

最简单的就是位置算符$\hat{r}$。因为$\hat{r}|\psi\rangle$是一个量子态，所以他的坐标表示为：

$$\langle x|\hat{r}|\psi\rangle = x\langle x|\psi\rangle = x\psi(x)$$

也就是说，将$\hat{r}$作用在态$|\psi\rangle$上的作用是将其坐标表示$\psi(x)$变成了$x\psi(x)$

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{坐标表示}} \langle x|\psi\rangle = \psi(x)$$

$$\hat{r}|\psi\rangle \xrightarrow{\text{坐标表示}} = \langle x|\hat{r}|\psi\rangle = x\psi(x)$$

上面的态显然并没有起到什么作用，当然只要$|\psi\rangle$不是位置本征态，可以将$|\psi\rangle$用$\cdots$替换，即

$$\langle x|\hat{r}\cdots = x\langle x|\cdots$$

动量算符的坐标表示，因为$\hat{p}|\psi\rangle$是一个量子态，其坐标表示为

$$\begin{aligned}
\langle x|\hat{p}|\psi\rangle &= \sum_k \langle x|\hat{p}|k\rangle\langle k|\psi\rangle = \sum_k k\langle x|k\rangle\langle k|\psi\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_k ke^{ikx}\langle k|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_k\left(-i\frac{\partial}{\partial x}e^{ikx}\right)\langle k|\psi\rangle \\
&= \sum_k\left(-i\partial_x\langle x|k\rangle\right)\langle k|\psi\rangle \\
&= -i\partial_x\sum_k\langle x|k\rangle\langle k|\psi\rangle \\
&= -i\partial_x\langle x|\psi\rangle \\
&= -i\partial_x\psi(x)
\end{aligned}$$

这里$\partial_x \equiv \partial/\partial_x$。即，将动量算符$\hat{p}$作用在态$|\psi\rangle$上的作用是将其坐标表示$\psi(x)$变成新得到的一个量子态所对应的坐标表示

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{坐标表示}} \langle x|\psi\rangle = \psi(x)$$

$$\hat{p}|\psi\rangle \xrightarrow{\text{坐标表示}} = \langle x|\hat{p}|\psi\rangle = -i\partial_x\psi(x)$$

上面的态显然并没有起到什么作用，当然只要$|\psi\rangle$不是位置本征态，可以将$|\psi\rangle$用$\cdots$替换，即

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{p}\cdots &= \sum_k \langle x|\hat{p}|k\rangle\langle k|\cdots = \sum_k \left(-i\partial_x\langle x|k\rangle\right)\langle k|\cdots \\ &= -i\partial_x \sum_k \langle x|k\rangle\langle k|\cdots \\ &= -i\partial_x\langle x|\cdots\end{aligned}$$

因此有动量算符的坐标表示为

$$\hat{p}\cdots \xrightarrow{\text{坐标表示}} \langle x|\hat{p}\cdots = -i\partial_x\langle x|\cdots$$

其中$\cdots$不能是关于x的态或者函数。

例子1：静态Schrödinger方程

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\hat{r})\right]|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

方程两边同时左乘位置本征态$\langle x|$

$$\langle x|\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\hat{r})\right]|\psi\rangle = \langle x|E|\psi\rangle = E\psi(x)$$

根据

$$\begin{aligned}\langle x|V(\hat{r})\cdots &= V(x)\langle x|\cdots \\ \langle x|\hat{p}^2\cdots &= \langle x|\hat{p}\hat{p}\cdots = (-i\partial_x)\langle x|\hat{p}\cdots = (-i\partial_x)^2\langle x|\hat{p}\cdots\end{aligned}$$

于是有

$$\begin{aligned}\langle x|\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\hat{r})\right]|\psi\rangle &= \left[\frac{(-i\partial_x)^2}{2m_0} + V(x)\right]\langle x|\psi\rangle \\ &= \left[\frac{(-i\partial_x)^2}{2m_0} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)\end{aligned}$$

即

$$\left[\frac{(-i\partial_x)^2}{2m_0} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

例子2：推迟格林函数 推迟格林函数定义：

$$\hat{G}(E) \equiv \frac{1}{E-\hat{H}+i0^{+}}$$

这里$\hat{H}$是系统的哈密顿量，该系统的本征值和本征函数分别为：E_n，$|\phi_n\rangle$。

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$$

因为哈密顿量是一个厄密算符，因此，其本征态构成正交归一的完备集

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{1} \quad \text{完全性关系}$$

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{m,n} \quad \text{正交归一化关系}$$

将哈密顿量本征矢构成的完全性关系插入到格林函数中，可以得到格林函数在能量表象中的表示为

$$\begin{aligned}\hat{G}(E) &\equiv \sum_n \frac{1}{E-\hat{H}+i0^{+}}|\phi_n\rangle\langle\phi_n| \\ &= \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{E-E_n+i0^{+}}\end{aligned}$$

上式中用到了

$$g(\hat{H})|\phi_n\rangle = g(E_n)|\phi_n\rangle$$

即$g(\hat{H})$可以通过泰勒展开，展开为$\hat{H}$的幂级数组成的函数。

不同位置本征态下的格林函数矩阵元：

$$\begin{aligned}G(x,x',E) \equiv \langle x|\hat{G}|x'\rangle &= \langle x|\frac{1}{E-\hat{H}+i0^{+}}|x'\rangle \\ &= \sum_n \frac{\langle x|\phi_n\rangle\langle\phi_n|x'\rangle}{E-E_n+i0^{+}} \\ &= \sum_n \frac{\phi_n(x)\,\phi_n^{*}(x')}{E-E_n+i0^{+}}\end{aligned}$$

其中$\phi_n(x) \equiv \langle x|\phi_n\rangle$是能量本征态$|\phi_n\rangle$的坐标表示。

只要系统的本征态$\{|\phi_n\rangle\}$和本征值$\{E_n\}$已知，我们就可以通过这个表达式计算体系的格林函数。

比如，对于自由粒子，其哈密顿量为$\hat{H}_0 = \hat{p}/2m_0$。这个哈密顿量的本征态是动量的本征态，即$|\phi_n\rangle = |k\rangle$，本征能量$\varepsilon_k = k^2/2m_0$。系统的格林函数为

$$\hat{G}(E) \equiv \sum_k \frac{1}{E-\hat{H}_0+i0^{+}}|k\rangle\langle k| = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E-\varepsilon_k+i0^{+}}$$

在动量本征态下的矩阵表示为：

$$
\begin{aligned}
G(k,k',E) \equiv \langle k|\hat{G}|k'\rangle &= \langle k|\frac{1}{E-\hat{H}_0+i0^+}|k'\rangle \\
&= \frac{\langle k|k'\rangle}{E-\varepsilon_k+i0^+} \\
&= \delta_{k,k'}G(k,E)
\end{aligned}
$$

其中$G(k,E)=1/(E-\varepsilon_k+i0^+)$。这就是动量空间的格林函数。

坐标本征态下的格林函数矩阵元

$$
\begin{aligned}
G(x,x',E) \equiv \langle x|\hat{G}|x'\rangle &= \langle x|\frac{1}{E-\hat{H}_0+i0^+}|x'\rangle \\
&= \sum_k \langle x|\frac{1}{E-\hat{H}_0+i0^+}|k\rangle\langle k|x'\rangle \\
&= \sum_k \frac{\langle x|k\rangle\langle k|x'\rangle}{E-\varepsilon_k+i0^+} \\
&= \frac{1}{L}\sum_k \frac{e^{ikx}e^{-ikx'}}{E-\varepsilon_k+i0^+} \\
&= \int \frac{dk}{2\pi}\frac{e^{ik(x-x')}}{E-\varepsilon_k+i0^+}
\end{aligned}
$$

位置空间的格林函数矩阵元$G(x,x',E)$只与$(x-x')$和能量E有关，因此可以用$G(x-x',E)$表示$G(x,x',E)$，其与动量空间的格林函数之间由Fourier变化联系。

$$
G(x,x') = \int \frac{dk}{2\pi}e^{ik(x-x')}G(k)
$$

§2.5 三维情形

三维情形仅仅只是一维情形的推广。假设我们只考虑一个粒子情形，体系的位置与动量算符的对易关系列举如下：

$$
\begin{aligned}
[\hat{x},\hat{y}] = [\hat{y},\hat{z}] = [\hat{z},\hat{x}] &= 0 \\
[\hat{p}_x,\hat{p}_y] = [\hat{p}_y,\hat{p}_z] = [\hat{p}_z,\hat{p}_x] &= 0 \\
[\hat{x},\hat{p}_y] = [\hat{y},\hat{p}_z] = [\hat{z},\hat{p}_x] &= 0 \\
[\hat{x},\hat{p}_z] = [\hat{y},\hat{p}_x] = [\hat{z},\hat{p}_y] &= 0 \\
[\hat{x},\hat{p}_x] = [\hat{y},\hat{p}_y] = [\hat{z},\hat{p}_z] &= i
\end{aligned}
$$

或者归纳为

$$
[\hat{r}_\alpha,\hat{r}_\beta] = 0, [\hat{p}_\alpha,\hat{p}_\beta] = 0, [\hat{r}_\alpha,\hat{p}_\beta] = i\delta_{\alpha\beta}
$$

其中(α,β)可以取(x,y,z)，$(\hat{r}_\alpha,\hat{r}_\beta)$取坐标的三个分量$\hat{x},\hat{y},\hat{z}$.

当从一维推广到三维时，对于位置本征态$|\mathbf{x}\rangle$，定义：

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle.$$

其满足的正交归一化关系为

$$\int d\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| = 1,$$

$$\langle\mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}').$$

对于动量本征态$|\mathbf{k}\rangle$，其定义为

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle.$$

根据箱归一化条件：箱的体积$V = L^3$，箱子被切割为$N = N_1N_2N_3$份，动量的取值为$\mathbf{k} = (2\pi n_1/L)\mathbf{e}_x + (2\pi n_2/L)\mathbf{e}_y + (2\pi n_3/L)\mathbf{e}_z$，每一个份动量所占的体积为：$(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$

利用对离散的动量求和变积分的关系：

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi/L)^3}\int f(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int f(\mathbf{k})d\mathbf{k}.$$

其中

$$\sum_{\mathbf{k}} 1 = \frac{\int d\mathbf{k}}{(2\pi/L)^3} = \text{Number of cubes}.$$

标记所切割开的小体积元的个数一共有N个。

离散的动量态满足的正交归一化关系

$$\sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = 1,$$

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}.$$

离散的动量本征态与位置本征态做内积：

$$\langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \Leftrightarrow \langle\mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

满足的关系：

$$\sum_{\mathbf{k}}\langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|\mathbf{x}'\rangle = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$$

离散化的动量态通常出现在晶格体系中，而当晶体无穷大时，离散的动量态可以转换为连续的动量态，连续的动量本征态满足的正交归一化关系为：

$$\int d\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = 1,$$

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}').$$

而离散的动量态满足的Kronecker Delta记号$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$与Dirac Delta函数存在联系：

$$\begin{aligned}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} &= \langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \int d^3\mathbf{x}\langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle\langle \mathbf{x}|\mathbf{k}'\rangle = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{x}\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\end{aligned}$$

即，连续的动量态与离散的动量态之间的联系为：

$$\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \frac{V}{(2\pi)^3}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$$

连续动量的完备性关系与位置本征态构成的完备性关系一致：

$$\int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle \mathbf{x}| = 1$$
$$\int d^3\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle\langle \mathbf{k}| = 1$$

上述完备性关系可以用来展开一个任意的态右矢：

$$|\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle \mathbf{x}|\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\psi_\alpha(\mathbf{x})$$
$$|\mathbf{k}\rangle = \int d^3\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle\langle \mathbf{k}|\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle\psi_\alpha(\mathbf{k})$$

连续的动量本征态与位置本征态做内积：

$$\langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \Leftrightarrow \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

而一个动量算符$\hat{\mathbf{p}}$作用在任意的两个态上的作用效果是：

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{\mathbf{p}}|\beta\rangle &= \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}'\langle\alpha|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\beta\rangle \\ &= \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}'\psi_\alpha^*(\mathbf{x})\langle\mathbf{x}|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{x}'\rangle\psi_\beta(\mathbf{x}') \\ &= \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}'\psi_\alpha^*(\mathbf{x})(-i\nabla_\mathbf{x})\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\psi_\beta(\mathbf{x}') \\ &= \int d\mathbf{x}'\psi_\alpha^*(\mathbf{x}')(-i\nabla_{\mathbf{x}'})\psi_\beta(\mathbf{x}')\end{aligned}$$

接下来讨论，时间反演算符作用在位置和动量本征态上的关系：时间反演

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{S}}.$$

位置算符作用在位置本征态上为：

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle,$$

将时间反演算符作用在上式两边

$$(\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{T}}^{-1})\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle),$$
$$\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle) = \mathbf{x}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle),$$

因此，得到$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle$仍然是位置算符$\hat{\mathbf{r}}$的本征态，并且本征值仍然是$\mathbf{x}$，

$$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = \lambda|\mathbf{x}\rangle.$$

因为$|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{x}\rangle \equiv \hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle$是归一化的: $\langle\hat{\mathcal{T}}\mathbf{x}|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{x}\rangle = \langle\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle^* = 1$, 因此得到$|\lambda| = 1$, 即$\lambda = e^{i\gamma_{\mathbf{x}}}$,则

$$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = e^{i\gamma_{\mathbf{x}}}|\mathbf{x}\rangle.$$

当$\mathbf{x} = \bigcirc$时，

$$\hat{\mathcal{T}}|\bigcirc\rangle = e^{i\gamma_{\bigcirc}}|\bigcirc\rangle.$$

选择一组特殊的位置为$\bigcirc$的本征态

$$|0_{\mathbf{r}}\rangle \equiv e^{i\gamma_{\bigcirc}/2}|\bigcirc\rangle$$

或者

$$|0_{\mathbf{r}}\rangle \equiv -e^{i\gamma_{\bigcirc}/2}|\bigcirc\rangle$$

则

$$\hat{\mathcal{T}}|0_{\mathbf{r}}\rangle = |0_{\mathbf{r}}\rangle$$

根据位置的平移算符满足的关系$|\mathbf{x}\rangle \equiv e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{x}}|0_{\mathbf{r}}\rangle$，以及平移算符在时间反演操作下的不变性，总是可以寻找到一组位置本征态所满足的相位规范保证在时间反演下$|\mathbf{x}\rangle$满足

$$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x}\rangle$$

然后根据

$$|\mathbf{k}\rangle = \int d\mathbf{x}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle$$

得到动量本征态在时间反演作用之后应该满足的关系：

$$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle = \hat{\mathcal{T}}\int d\mathbf{x}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle = \int d\mathbf{x}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}|\mathbf{x}\rangle = |-\mathbf{k}\rangle.$$

上述的关系也可以通过对动量算符，以及动量算符满足的方程出发得到。

时间反演算符对动量算符的作用关系为

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}}$$

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle,$$
$$(\hat{\mathcal{T}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{T}}^{-1})\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle),$$
$$\hat{\mathbf{p}}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle) = -\mathbf{k}(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle),$$

因此$|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{k}\rangle \equiv \hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle$ 仍然是动量算符$\mathbf{p}$对应的本征值为$-\mathbf{k}$的一个归一化的本征态。类似于时间反演作用在位置本征态下：有

$$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{k}\rangle = e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}|-\mathbf{k}\rangle.$$

由于一致性要求，在选择合适相位$\gamma_{\mathbf{k}}$后满足$\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x}\rangle$.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{x}\rangle = \hat{\mathcal{T}}\sum_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle &= \sum_{\mathbf{k}} e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}|-\mathbf{k}\rangle(\langle\mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle)^* \\ &= \sum_{\mathbf{k}} e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}|-\mathbf{k}\rangle\langle-\mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle.\end{aligned}$$

对于上式，则有

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}|-\mathbf{k}\rangle\langle-\mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{x}\rangle.$$

两边同时左乘$\langle\mathbf{k}_0|$

$$e^{i\gamma_{-\mathbf{k}_0}}\langle\mathbf{k}_0|\mathbf{x}\rangle = \langle\mathbf{k}_0|\mathbf{x}\rangle \Rightarrow e^{i\gamma_{-\mathbf{k}_0}} = 1$$

对于所有的$\mathbf{k}_0 \Rightarrow e^{i\gamma_{\mathbf{k}}} = 1$对所有的$\mathbf{k}$都成立.

另外一种方法

我们要求$\langle\hat{\mathcal{T}}\mathbf{x}|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{k}\rangle = \langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle^*$.

左边

$$\langle\hat{\mathcal{T}}\mathbf{x}|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{k}\rangle = \langle\mathbf{x}|\hat{\mathcal{T}}\mathbf{k}\rangle = e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}\langle\mathbf{x}|-\mathbf{k}\rangle = e^{i\gamma_{\mathbf{k}}}\langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle^*,$$

同样地有：对所有的$\mathbf{k}$有$e^{i\gamma_{\mathbf{k}}} = 1$.

第三章　自旋系统

§3.1　构造泡利矩阵

本小节拟用三个基本的自旋算符$\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$来描述自旋1/2的系统。

假设他们满足关系式($\hbar \equiv 1$)

$$\hat{S}_\alpha^2 = \frac{1}{4}; (\alpha = x, y, z)$$

或者关系式

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} = s(s+1); (\alpha = x, y, z)$$

这里$s \equiv 1/2$表示自旋的大小。

以及他们满足的对易关系

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hat{S}_z \tag{3.1}$$

$$\left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hat{S}_x \tag{3.2}$$

$$\left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hat{S}_y \tag{3.3}$$

此外还可以给出由两个基本的自旋算符分量构造的算符，定义为

$$\hat{S}_\pm \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

结合自旋的对易关系以及自旋算符的平方$\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{4}$，得到下面满足的关系式为：

$$\hat{S}_+\hat{S}_- = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z = \frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z$$

$$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 - \hat{S}_z = \frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$$

有了$\hat{S}_+$，$\hat{S}_-$这两个算符，可以把对易关系(3.1,3.2,3.3)等价地由对易关系

$$\left[\hat{S}_+, \hat{S}_-\right] = 2\hat{S}_z$$

$$\left[\hat{S}_z, \hat{S}_+\right] = \hat{S}_+$$

替换。

具体地，对应关系如下

$$[\hat{S}_+, \hat{S}_-] = 2\hat{S}_z \Longleftrightarrow [\hat{S}_x, i\hat{S}_y] = i\hat{S}_z$$

$$\mathrm{Re}[\hat{S}_z, \hat{S}_+] = \mathrm{Re}\,\hat{S}_+ \Longleftrightarrow [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hat{S}_x$$

$$\mathrm{Im}[\hat{S}_z, \hat{S}_+] = \mathrm{Im}\,\hat{S}_+ \Longleftrightarrow [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hat{S}_y$$

此外，当对$\left[\hat{S}_z, \hat{S}_+\right] = \hat{S}_+$的两边取厄密共轭，

$$([\hat{S}_z, \hat{S}_+])^\dagger = (\hat{S}_+)^\dagger$$

$$[\hat{S}_-, \hat{S}_z] = \hat{S}_- \Rightarrow [\hat{S}_z, \hat{S}_-] = -\hat{S}_-$$

即得到$[\hat{S}_z,\hat{S}_-]=-\hat{S}_-$

将上式与用$\hat{S}_+$，$\hat{S}_-$表示的自旋算符满足的对易关系归纳如下

$$
\begin{aligned}
&[\hat{S}_+,\hat{S}_-]=2\hat{S}_z\\
&[\hat{S}_z,\hat{S}_+]=\hat{S}_+\Longleftrightarrow\hat{S}_z\hat{S}_+=\hat{S}_+(\hat{S}_z+1)\\
&[\hat{S}_z,\hat{S}_-]=-\hat{S}_-\Longleftrightarrow\hat{S}_z\hat{S}_-=\hat{S}_-(\hat{S}_z-1)
\end{aligned}
$$

再结合关系式$\hat{S}_\alpha^2=1/4$，就可以得到有关自旋1/2的所有信息。

假设λ，$|\psi\rangle$分别是$\hat{S}_\alpha$的本征值和本征态

$$\hat{S}_\alpha|\psi\rangle=\lambda|\psi\rangle$$

再把$\hat{S}_\alpha$作用到上式的两边，注意，由于前提假设要求$\hat{S}_\alpha^2=1/4$，这个假设是保证力学量体系描述的是自旋1/2系统，得到

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_\alpha^2|\psi\rangle=\lambda^2|\psi\rangle&=\frac{1}{4}|\psi\rangle\\
\Rightarrow\left(\lambda^2-\frac{1}{4}\right)|\psi\rangle&=0
\end{aligned}
$$

因为态矢不为零，于是得到自旋1/2系统的本征值有两个，$\lambda=\pm\frac{1}{2}$。

§3.1.1 泡利算符

假如规定自旋1/2系统的自旋分量$\hat{S}_z$本征值为$\frac{1}{2}$的本征态为自旋向上$|\uparrow\rangle$，本征值为$-\frac{1}{2}$的本征态为自旋向下$|\downarrow\rangle$（为什么用$\hat{S}_z$，因为前面讨论中，与原始对易关系等价的另一组对易关系只有$\hat{S}_z$还存在，而这种选择将会简化计算）

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_z|\uparrow\rangle&=\frac{1}{2}|\uparrow\rangle\\
\hat{S}_z|\downarrow\rangle&=-\frac{1}{2}|\downarrow\rangle
\end{aligned}
$$

因此在基矢$|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle$下，算符的矩阵表示可以写为

$$\mathbf{S}_\alpha\equiv\begin{bmatrix}\langle\uparrow|\hat{S}_\alpha|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|\hat{S}_\alpha|\downarrow\rangle\\ \langle\downarrow|\hat{S}_\alpha|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|\hat{S}_\alpha|\downarrow\rangle\end{bmatrix}$$

于是对于$\hat{S}_z$的矩阵表示

$$\mathbf{S}_z\equiv\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$$

想得知$\hat{S}_x,\hat{S}_y$的矩阵表示，不妨先知道$\hat{S}_+$和$\hat{S}_-$的矩阵表示，因为

$$\hat{S}_x=\frac{\hat{S}_++\hat{S}_-}{2}\tag{3.4}$$

$$\hat{S}_y=\frac{\hat{S}_+-\hat{S}_-}{2i}\tag{3.5}$$

根据关系式

$$\hat{S}_z\hat{S}_+ = \hat{S}_+(\hat{S}_z + 1)$$
$$\hat{S}_z\hat{S}_- = \hat{S}_-(\hat{S}_z - 1)$$

1. 将$\hat{S}_z\hat{S}_+ = \hat{S}_+(\hat{S}_z + 1)$左右两边同时作用到$\hat{S}_z$的本征矢$|\uparrow\rangle$中，得到

$$\hat{S}_z\hat{S}_+|\uparrow\rangle = \hat{S}_+(\hat{S}_z + 1)|\uparrow\rangle = \frac{3}{2}\hat{S}_+|\uparrow\rangle$$
$$\Rightarrow \hat{S}_z(\hat{S}_+|\uparrow\rangle) = \frac{3}{2}(\hat{S}_+|\uparrow\rangle)$$

这个方程要么是说$\frac{3}{2}$也是$\hat{S}_z$的一个本征值，或者是$\hat{S}_+|\uparrow\rangle = 0$。显然只有后者才成立。

2. 将$\hat{S}_z\hat{S}_+ = \hat{S}_+(\hat{S}_z + 1)$左右两边同时作用到$\hat{S}_z$的本征矢$|\downarrow\rangle$中，得到

$$\hat{S}_z\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hat{S}_+\left(\hat{S}_z + 1\right)|\downarrow\rangle = \frac{1}{2}\hat{S}_+|\downarrow\rangle$$
$$\Rightarrow \hat{S}_z(\hat{S}_+|\downarrow\rangle) = \frac{1}{2}(\hat{S}_+|\downarrow\rangle)$$

这个方程说明$\hat{S}_+|\downarrow\rangle$也是$\hat{S}_z$本征值为$\frac{1}{2}$的本征态。即$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = c_+|\uparrow\rangle$

这里有一个未归一化的系数，因此将$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = c_+|\uparrow\rangle$两边分别做内积

$$\langle\downarrow|\hat{S}_-\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \langle\uparrow|c_+^*c_+|\uparrow\rangle = |c_+|^2$$

对于上式左边，根据$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$,

$$\langle\downarrow|\hat{S}_-\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \langle\downarrow|\frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z|\downarrow\rangle = 1$$

由等式左右两边相等得到：

$$|c_+|^2 = 1$$

解得系数为：

$$c_+ = e^{i\gamma_+}$$

因为这里的方程唯一，$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = c_+|\uparrow\rangle$，当$\hat{S}_+$表达式显示知道，那么这里的相位$\gamma_+$将唯一确定。

3. 将$\hat{S}_z\hat{S}_- = \hat{S}_-(\hat{S}_z - 1)$左右两边同时作用到$\hat{S}_z$的本征矢$|\uparrow\rangle$中，得到

$$\hat{S}_z\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hat{S}_-(\hat{S}_z - 1)|\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}\hat{S}_-|\uparrow\rangle$$
$$\hat{S}_z(\hat{S}_-|\uparrow\rangle) = -\frac{1}{2}(\hat{S}_-|\uparrow\rangle)$$

这个方程说明$\hat{S}_-|\uparrow\rangle$是$\hat{S}_z$本征值为$-\frac{1}{2}$的本征态。即$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = c_-|\downarrow\rangle$

这里还剩下一个未归一化的系数，因此将$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = c_-|\downarrow\rangle$两边分别做内积

$$\langle\uparrow|\hat{S}_+\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|c_-^*c_-|\downarrow\rangle = |c_-|^2$$

对于左边，再根据$\hat{S}_+\hat{S}_- = \frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z$，

$$\langle\uparrow|\hat{S}_+\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \langle\uparrow|\frac{3}{4} - \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z|\uparrow\rangle = 1$$

等式左右两边相等

$$|c_-|^2 = 1$$

解得

$$c_- = e^{i\gamma_-}$$

4. 将$\hat{S}_z\hat{S}_- = \hat{S}_-(\hat{S}_z - 1)$左右两边同时作用到$\hat{S}_z$的本征矢$|\downarrow\rangle$中，得到

$$\hat{S}_z\hat{S}_-|\downarrow\rangle = \hat{S}_-(\hat{S}_z - 1)|\downarrow\rangle = -\frac{3}{2}\hat{S}_-|\downarrow\rangle$$
$$\hat{S}_z(\hat{S}_-|\downarrow\rangle) = -\frac{3}{2}(\hat{S}_-|\downarrow\rangle)$$

这个方程要么是说$\frac{-3}{2}$也是$\hat{S}_z$的一个本征值，或者是$\hat{S}_-|\downarrow\rangle = 0$。显然只有当为后者时才成立。

根据前面的讨论，总结得到

$$\hat{S}_+|\uparrow\rangle = 0$$
$$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = e^{i\gamma_+}|\uparrow\rangle$$
$$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = e^{i\gamma_-}|\downarrow\rangle$$
$$\hat{S}_-|\downarrow\rangle = 0$$

到目前为止，前面所用到的对易关系，仅剩下$[\hat{S}_+, \hat{S}_-] = 2\hat{S}_z$这个对易关系还没用，将其左右两边都作用到$\hat{S}_z$的本征矢$|\uparrow\rangle$和$|\downarrow\rangle$上

$$[\hat{S}_+, \hat{S}_-]|\uparrow\rangle = 2\hat{S}_z|\uparrow\rangle$$
$$\hat{S}_+\hat{S}_-|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$$
$$e^{i\gamma_+}e^{i\gamma_-}|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$$

得到

$$e^{i\gamma_+}e^{i\gamma_-} = 1$$

于是得到两个系数之间满足的关系：$-\gamma_+ = \gamma_- = \gamma$。

因此，再一次简化，得到：

$$\hat{S}_{+}|\uparrow\rangle = 0$$
$$\hat{S}_{+}|\downarrow\rangle = e^{-i\gamma}|\uparrow\rangle$$
$$\hat{S}_{-}|\uparrow\rangle = e^{i\gamma}|\downarrow\rangle$$
$$\hat{S}_{-}|\downarrow\rangle = 0$$

有了$\hat{S}_{+}$作用在$\hat{S}_{z}$的本征态上的关系式后，就可以写出在$\hat{S}_{z}$的本征矢构成的完备基下的矩阵表示

$$\mathbf{S}_{+} \equiv \begin{bmatrix} \langle\uparrow|\hat{S}_{+}|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|\hat{S}_{+}|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|\hat{S}_{+}|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|\hat{S}_{+}|\downarrow\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\gamma} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$
$$\mathbf{S}_{-} \equiv \begin{bmatrix} \langle\uparrow|\hat{S}_{-}|\uparrow\rangle & \langle\uparrow|\hat{S}_{-}|\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow|\hat{S}_{-}|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|\hat{S}_{-}|\downarrow\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ e^{-i\gamma} & 0 \end{bmatrix}$$

亦或者利用厄密共轭的关系，$\mathbf{S}_{-} \equiv (\mathbf{S}_{+})^{\dagger}$，得到$\mathbf{S}_{-}$的矩阵表示。根据关系式(3.4,3.5)，于是$\hat{S}_{x}$，$\hat{S}_{y}$的矩阵表示为

$$\mathbf{S}_{x} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & e^{i\gamma} \\ e^{-i\gamma} & 0 \end{bmatrix}; \mathbf{S}_{y} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & -ie^{i\gamma} \\ ie^{-i\gamma} & 0 \end{bmatrix}$$

又根据泡利算符$\sigma_{x,y,z} = 2\mathbf{S}_{x,,y,z}$

$$\sigma_{x} = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\gamma} \\ e^{-i\gamma} & 0 \end{bmatrix}, \sigma_{y} = \begin{bmatrix} 0 & -ie^{i\gamma} \\ ie^{-i\gamma} & 0 \end{bmatrix}, \sigma_{z} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

到目前前为止，我们发现基本的对易关系和前提假设$\hat{S}_{\alpha}^{2} = 1/4$已经都用了，但得到的泡利矩阵表示并没有和习以为常的表示一致。由以上的讨论可知，在$\hat{S}_{z}$的本征态下展开得到的泡利矩阵带有一个无法确定的相位γ。

现在我们得目标是能够找到一组新的态，当新得态满足关系式为

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

时，很自然的得到的泡利矩阵表示为

$$\sigma_{x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_{y} = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_{z} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

即，当我们选取了一组具有良好定义的基态$|\tilde{\uparrow}\rangle$，$|\tilde{\downarrow}\rangle$后，在这组基$|\tilde{\uparrow}\rangle$，$|\tilde{\downarrow}\rangle$下的Pauli矩阵就不会出现的额外相位$\gamma$。

假设基$|\tilde{\uparrow}\rangle$，$|\tilde{\downarrow}\rangle$与之前基$|\uparrow\rangle$，$|\downarrow\rangle$满足关系

$$
\begin{aligned}
|\tilde{\uparrow}\rangle &\equiv e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle \\
|\tilde{\downarrow}\rangle &\equiv e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle
\end{aligned}
$$

我们知道在量子力学中，任何表象的基态矢量都有一个整体的相位不确定性，很显然，当$|\uparrow\rangle$，$|\downarrow\rangle$是$\hat{S}_z$的一组本征态的话，那么$|\tilde{\uparrow}\rangle$，$|\tilde{\downarrow}\rangle$同样也是$\hat{S}_z$的一组本征态，其对应的本征值都是$\pm\frac{1}{2}$。

将态矢关系带入，于是得到

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_+|\tilde{\uparrow}\rangle = 0 &\Rightarrow \hat{S}_+e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle = 0 \\
\hat{S}_+|\tilde{\downarrow}\rangle = |\tilde{\uparrow}\rangle &\Rightarrow \hat{S}_+e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle = e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle \\
\hat{S}_-|\tilde{\uparrow}\rangle = |\tilde{\downarrow}\rangle &\Rightarrow \hat{S}_-e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle = e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle \\
\hat{S}_-|\tilde{\downarrow}\rangle = 0 &\Rightarrow \hat{S}_-e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle = 0
\end{aligned}
$$

于是得到：

$$
\begin{aligned}
&\hat{S}_+e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle = \hat{S}_-e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle = 0 \\
&e^{i\theta_\downarrow}\hat{S}_+|\downarrow\rangle = e^{i\theta_\downarrow}e^{-i\gamma}|\uparrow\rangle = e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle \\
&e^{i\theta_\uparrow}\hat{S}_-|\uparrow\rangle = e^{i\theta_\uparrow}e^{i\gamma}|\downarrow\rangle = e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle
\end{aligned}
$$

进一步地：

$$
\begin{aligned}
&\hat{S}_+|\tilde{\uparrow}\rangle = 0 \\
&\hat{S}_+|\tilde{\downarrow}\rangle = e^{-i\left(\theta_\uparrow-\theta_\downarrow\right)}e^{-i\gamma}|\tilde{\uparrow}\rangle \\
&\hat{S}_-|\tilde{\uparrow}\rangle = e^{i\left(\theta_\uparrow-\theta_\downarrow\right)}e^{i\gamma}|\tilde{\downarrow}\rangle \\
&\hat{S}_-|\tilde{\downarrow}\rangle = 0
\end{aligned}
$$

如果当相位$(\theta_\downarrow-\theta_\uparrow)=\gamma$，能够简化一系列计算。这里的相位有两种不同来源，回顾之前的推导步骤，我们首先是先假定$\hat{S}_z$无穷多本征矢簇中的其中一组随机的本征矢，即$|\uparrow\rangle$，$|\downarrow\rangle$为参考，最出色的本征矢$|\tilde{\uparrow}\rangle$，$|\tilde{\downarrow}\rangle$与参考的本征矢之间存在的相对相位引入了$\theta_\uparrow$，$\theta_\downarrow$。而$\gamma$是因为满足算符代数关系$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = e^{-i\gamma}|\uparrow\rangle$时所引入的，并由这个方程所决定的相位。

总是能找到一组合理的相位，当且仅当相位满足$(\theta_\downarrow-\theta_\uparrow)=\gamma$时，关系则自然简化为：

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_+|\tilde{\uparrow}\rangle &= 0 \\
\hat{S}_+|\tilde{\downarrow}\rangle &= |\tilde{\uparrow}\rangle \\
\hat{S}_-|\tilde{\uparrow}\rangle &= |\tilde{\downarrow}\rangle \\
\hat{S}_-|\tilde{\downarrow}\rangle &= 0
\end{aligned}
$$

得到泡利矩阵为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

有了算符的矩阵表示，按照矩阵求特征值，特征矢的方法就可以很容易的求出算符的本征矢和本征值。

§3.1.1.1 补充

对于自旋1/2的例子，由于自旋算符没有经典对应量，无法给出显式的算符表达式，因此上述论述较抽象。

而对于角动量算符，算符具有具体的函数形式，且已知角动量算符$\hat{L}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$，$\hat{L}_+ = e^{i\varphi}$。轨道角动量满足的本征方程为：

$$\hat{L}_z |m\rangle = -i\frac{\partial}{\partial\varphi} |m\rangle = m |m\rangle$$

解得

$$|m\rangle = Ce^{im\varphi}$$

根据态所满足的归一化条件，得到系数C

$$C = e^{i\gamma}$$

即算符$\hat{L}_z$本征值为m对应的本征函数为$|m\rangle = e^{i\gamma}e^{im\varphi}$，其中$\gamma$为量子力学中不确定的相位

当$m = 0$时，本征函数为$|0\rangle = e^{i\gamma_0}$

当$m = 1$时，本征函数为$|1\rangle = e^{i\gamma_1}e^{i\varphi}$

又根据角动量升算符满足的态矢方程：

$$\hat{L}_+ |0\rangle = e^{i\varphi}e^{i\gamma_0} = e^{i\gamma_1}e^{i\varphi}e^{i\gamma_0}e^{-i\gamma_1} = e^{i\gamma_0}e^{-i\gamma_1} |1\rangle$$

$$\hat{L}_+ |0\rangle = e^{i(\gamma_0-\gamma_1)} |1\rangle$$

显然，上式结果表明，在第一次寻找一组最佳的本征矢时，并没有从一簇本征态中找到一组本征矢使得升算符满足的态矢方程关系式最简化。而我们想得到的最简关系式是

$$\hat{L}_+|\tilde{0}\rangle = |\tilde{1}\rangle$$

为此，我们在原本的态矢基础上，找到一组新的态

$$|\tilde{0}\rangle \equiv e^{i\kappa_0} |0\rangle$$

$$|\tilde{1}\rangle \equiv e^{i\kappa_1} |1\rangle$$

根据$\hat{L}_+|\tilde{0}\rangle = |\tilde{1}\rangle$等式的左边

$$\hat{L}_+|\tilde{0}\rangle = \hat{L}_+e^{i\kappa_0} |0\rangle = e^{i\kappa_0}e^{i(\gamma_0-\gamma_1)} |1\rangle$$

和等式的右边

$$|\tilde{1}\rangle = e^{i\kappa_1}|1\rangle$$

等式两边要相等

$$e^{i\kappa_0}e^{i(\gamma_0-\gamma_1)} = e^{i\kappa_1}$$
$$\Rightarrow \kappa_0 + (\gamma_0 - \gamma_1) - \kappa_1 = 0$$

当取定$\kappa_0 = 0$，则$\kappa_1 = (\gamma_0 - \gamma_1)$。

这里γ_0，γ_1是量子力学中的相位，κ_0，κ_1是旋转基矢的相位。

§3.1.2 自旋1/2系统的时间反演

关于时间反演算符得具体性质等将在稍后得章节中详细讨论，这里直接引用时间反演算符得一些性质来讨论自旋1/2系统得时间反演。

对于自旋1/2系统，所谓的时间反演，即将自旋算符的所有分量反号

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_\alpha\hat{\mathcal{T}}^{-1} = -\hat{S}_\alpha\,(\alpha = x, y, z)$$

此外时间反演满足关系

$$\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = 1$$

对于自旋算符满足的对易关系

$$i\hat{S}_z = \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right]; i\hat{S}_x = \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right]; i\hat{S}_y = \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right]$$

两边同时用时间反演算符作用得到：

$$\hat{\mathcal{T}}i\hat{S}_z^{-1}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \left[\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_x^{-1}\hat{\mathcal{T}}^{-1}, \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_y^{-1}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\right] = \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hat{S}_z$$

等式左边和等式右边

$$\hat{\mathcal{T}}i\hat{S}_z^{-1}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \hat{\mathcal{T}}i\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}^{-1} = i\hat{S}_z$$

因为$\hat{\mathcal{T}}$是反幺正算符，根据

$$\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = 1$$
$$\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{\mathcal{T}} = \hat{\mathcal{T}}\hat{\mathcal{T}}^{\dagger} = 1$$

因此

$$\hat{\mathcal{T}}^{\dagger} = \hat{\mathcal{T}}^{-1}$$

因为

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}^{-1} = -\hat{S}_z$$

要想等式$\hat{\mathcal{T}}i\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z^{-1}\hat{\mathcal{T}} = i\hat{S}_z$成立

只有

$$\hat{\mathcal{T}} i \hat{\mathcal{T}}^{-1} = -i$$

时间反演算符作用到一个复数上，得到其复共轭，即：

$$\langle \hat{\mathcal{T}}\psi|\hat{\mathcal{T}}\varphi\rangle = (\langle\psi|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger})\hat{\mathcal{T}}|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{\mathcal{T}}|\varphi\rangle^{*} = \langle\psi|\varphi\rangle^{*}$$

将时间反演算符作用到$\hat{S}_z|\uparrow\rangle$上

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z|\uparrow\rangle &= \frac{1}{2}\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle \\ \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z|\uparrow\rangle &= \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = -\hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle &= -\frac{1}{2}\mathcal{T}|\uparrow\rangle \end{aligned}$$

即$\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle$也是$\hat{S}_z$的本征矢，且本征值为$-1/2$

$$|\psi\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = c|\downarrow\rangle$$

通过归一化：

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\hat{\mathcal{T}}\uparrow\left|\hat{\mathcal{T}}\uparrow\right\rangle = \langle\uparrow\left|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{\mathcal{T}}\uparrow\right\rangle^{*} = \langle\uparrow|\uparrow\rangle^{*} = 1$$

因此，$\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = c|\downarrow\rangle$中的$c$是一个相位因子，$c = e^{i\kappa}$

$$\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = e^{i\kappa}|\downarrow\rangle$$

同理，将时间反演算符作用到$\hat{S}_z|\downarrow\rangle$上，得到

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z|\downarrow\rangle &= -\frac{1}{2}\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle \\ \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z|\downarrow\rangle &= \hat{\mathcal{T}}\hat{S}_z^{-1}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = -\hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle \\ \hat{S}_z\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle &= \frac{1}{2}\mathcal{T}|\downarrow\rangle \end{aligned}$$

即$\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle$也是$\hat{S}_z$的本征矢，且本征值为$1/2$

$$|\varphi\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = c|\uparrow\rangle$$

通过归一化：

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\hat{\mathcal{T}}\downarrow\left|\hat{\mathcal{T}}\downarrow\right\rangle = \langle\downarrow\left|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{\mathcal{T}}\downarrow\right\rangle^{*} = \langle\downarrow|\downarrow\rangle^{*} = 1$$

因此，$\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = c|\uparrow\rangle$中的$c$是一个相位因子，$c = e^{i\kappa'}$

$$\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = e^{i\kappa'}|\uparrow\rangle$$

归纳得到

$$\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = e^{i\kappa}|\downarrow\rangle$$
$$\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = e^{i\kappa'}|\uparrow\rangle$$

再运用时间反演算符到$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = e^{-i\gamma}|\uparrow\rangle$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{T}}\hat{S}_+\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle &= \hat{\mathcal{T}}e^{-i\gamma}|\uparrow\rangle,\\
-\hat{S}_-\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle &= e^{i\gamma}\mathcal{T}|\uparrow\rangle,\\
\hat{S}_-\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle &= -e^{i\gamma}\mathcal{T}|\uparrow\rangle\\
\hat{S}_-e^{i\kappa'}|\uparrow\rangle &= -e^{i\gamma}e^{i\kappa}|\downarrow\rangle\\
e^{i\kappa'}|\downarrow\rangle &= -e^{i\kappa}|\downarrow\rangle
\end{aligned}$$

得到$e^{i\kappa'} = -e^{i\kappa}$

再运用时间反演算符到$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$，同样得到$e^{i\kappa} = -e^{i\kappa'}$，因此

$$\hat{\mathcal{T}}|\uparrow\rangle = e^{i\kappa}|\downarrow\rangle$$
$$\hat{\mathcal{T}}|\downarrow\rangle = -e^{i\kappa}|\uparrow\rangle$$

对于任意的一组基矢

$$\left|\tilde{\uparrow}\right\rangle \equiv e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle$$
$$\left|\tilde{\downarrow}\right\rangle \equiv e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle$$

时间反演作用到两边

$$\hat{\mathcal{T}}\left|\tilde{\uparrow}\right\rangle = \hat{\mathcal{T}}e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle = e^{-i\theta_\uparrow}e^{i\kappa}|\downarrow\rangle = e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle = \left|\tilde{\downarrow}\right\rangle$$
$$\hat{\mathcal{T}}\left|\tilde{\downarrow}\right\rangle = \hat{\mathcal{T}}e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle = -e^{-i\theta_\downarrow}e^{i\kappa}|\uparrow\rangle = -e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle = \left|\tilde{\uparrow}\right\rangle$$

显然当且仅当$\theta_\uparrow + \theta_\downarrow = \kappa$时，能找到一组基

$$|\uparrow\rangle_{\theta_\uparrow} = \left|\tilde{\uparrow}\right\rangle \equiv e^{i\theta_\uparrow}|\uparrow\rangle$$
$$|\downarrow\rangle_{\theta_\downarrow} = \left|\tilde{\downarrow}\right\rangle \equiv e^{i\theta_\downarrow}|\downarrow\rangle$$

使得

$$\hat{\mathcal{T}}\,|\uparrow\rangle_{\theta_\uparrow} = |\downarrow\rangle_{\theta_\downarrow}$$
$$\hat{\mathcal{T}}\,|\downarrow\rangle_{\theta_\downarrow} = -\,|\uparrow\rangle_{\theta_\uparrow}$$

结合前面升降算符的相位因子γ以及时间反演给出的相位因子κ，便能唯一确定一组旋转变换相位$\theta_\uparrow$，$\theta_\downarrow$满足关系式：

$$\theta_\uparrow + \theta_\downarrow = \kappa$$

$$\theta_\downarrow - \theta_\uparrow = \gamma$$

从而唯一确定一组良好定义的相位$\theta_\uparrow, \theta_\downarrow$，使得在这组基$\{|\uparrow\rangle_{\theta_\uparrow}, |\downarrow\rangle_{\theta_\downarrow}\}$下的讨论方便。

§3.1.3 Pauli矩阵的应用

一个自旋1/2系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \omega_0 \hat{S}_x$$

求解系统的本征值和本征矢：

已经知道了自旋算符在基矢$|\uparrow\rangle$，$|\downarrow\rangle$的矩阵表示

$$\hat{H} = \omega_0 \hat{S}_x = \frac{\omega_0}{2}\sigma_x$$

很容易给出其本征值分别为：$\pm\frac{\omega_0}{2}$

相应的本征矢

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle$$

§3.2 自旋1/2

通常一个任意的2×2的矩阵为：

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

按照单位矩阵σ_0和Pauli矩阵$\sigma_{x,y,z}$可以将该2×2矩阵写为：

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2}B_0\sigma_0 + \frac{1}{2}B_x\sigma_x + \frac{1}{2}B_y\sigma_y + \frac{1}{2}B_z\sigma_z$$

这里定义

$$B_0 = a + d, B_x = b + c, B_y = i\,(b - c)\,, B_z = a - d$$

其中a, b, c, d可以为实数，也可以是复数。因此任意的一个2×2的矩阵都可以写为上述形式。

而通常量子力学中哈密顿量具有厄密性（当然也有非厄密的，不过为了简单起间，我们这里所考虑的体系都是厄密体系），因此$B_{0,x,y,z}$都是实数，根据哈密顿量的厄密性，要求矩阵元b，c互为复共轭。

再进一步的简化，一个2×2系统的哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{1}{2}B_0\sigma_0 + \frac{1}{2}B_x\sigma_x + \frac{1}{2}B_y\sigma_y + \frac{1}{2}B_z\sigma_z \\ &= \frac{1}{2}B_0\sigma_0 + \frac{1}{2}\mathbf{B}_n\cdot\sigma \end{aligned} \tag{3.6}$$

当考虑的系统为自旋与磁场的相互作用系统时，其中三维矢量$\mathbf{B}_n$视作沿着$\mathbf{e}_n$方向的磁场

$$\mathbf{B}_n = B_x\mathbf{e}_x + B_y\mathbf{e}_y + B_z\mathbf{e}_z \tag{3.7}$$

该矢量$\mathbf{B}_n$的长度（磁场的大小）

$$B = \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}$$

在球坐标下该矢量$\mathbf{B}_n \equiv B\mathbf{e}_n$的方位角为$\varphi$，极角为$\theta$，矢量$\mathbf{B}_n$的单位矢量$\mathbf{e}_n$在直角坐标系下写作：

$$\mathbf{e}_n = \cos\varphi\sin\theta\mathbf{e}_x + \sin\varphi\sin\theta\mathbf{e}_y + \cos\theta\mathbf{e}_z$$

其中

$$\cos\varphi\sin\theta = \frac{B_x}{B}$$
$$\sin\varphi\sin\theta = \frac{B_y}{B}$$
$$\cos\theta = \frac{B_z}{B}$$

则哈密顿量[方程（3.6）]可以改写为：

$$\mathbf{H} = \frac{B_0}{2} + \frac{B}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

此外，该哈密顿量的本征态总是可以假设成一个二分量的旋量$[\psi,\phi]^T$，其中ψ,ϕ为任意的复数

$$\begin{bmatrix} \psi \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |\psi|e^{i\varphi_A} \\ |\phi|e^{i\varphi_B} \end{bmatrix} = e^{i\varphi_A}\begin{bmatrix} |\psi| \\ |\phi|e^{i(\varphi_B-\varphi_A)} \end{bmatrix}$$

且该波函数应当是归一化的，即

$$|\psi|^2 + |\phi|^2 = 1$$

其中$e^{i\varphi_A}$是全局相位因子，它的出现标记的仅仅是波函数选取的规范不同。尽管波函数在不同规范选取下的一些物理量可能是规范变换的，如Berry联络，对于其他一些物理量则没有影响。因此我们可以先忽视相位$e^{i\varphi_A}$的存在。

定义

$$|\psi| = \cos\frac{\theta}{2}$$
$$|\phi| = \sin\frac{\theta}{2}$$
$$\varphi = (\varphi_B - \varphi_A)$$

在上述定义下波函数的两个分量的权重$|\psi|$, $|\phi|$与三维矢量的$\mathbf{B}_n$[见方程3.7]的及极角θ有关，二分量旋量的下分量相对于上分量多出的相位因子与三维矢量的方位角φ有关。

当$\mathbf{B}_n$沿着任意方向$\mathbf{e}_n$，此时体系的本征值$B/2+B_0/2$对应的本征态为

$$|+\rangle_n = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix} \tag{3.8}$$

而沿着$\mathbf{B}_n$沿着方向$-\mathbf{e}_n$的本征值为$-B/2+B_0/2$，对应的本征态：

$$|-\rangle_n = \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle - \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix} \tag{3.9}$$

此外自旋Pauli算符σ的本征态$|+\rangle_n$的期望值为：

$$
\begin{aligned}
{}_n\langle+|\sigma_x|+\rangle_n &= \cos\varphi\sin\theta = \frac{B_x}{B} \\
{}_n\langle+|\sigma_y|+\rangle_n &= \sin\varphi\sin\theta = \frac{B_y}{B} \\
{}_n\langle+|\sigma_z|+\rangle_n &= \cos\theta = \frac{B_z}{B}
\end{aligned}
$$

该期望值分别表示沿着x, y, z正方向的磁场分量与总磁场大小的比值。

同理，本征值为$-B/2+B_0/2$时，自旋Pauli算符σ的期望值为：

$$
\begin{aligned}
{}_n\langle-|\sigma_x|-\rangle_n &= -\cos\varphi\sin\theta = -\frac{B_x}{B} \\
{}_n\langle-|\sigma_y|-\rangle_n &= -\sin\varphi\sin\theta = -\frac{B_y}{B} \\
{}_n\langle-|\sigma_z|-\rangle_n &= -\cos\theta = -\frac{B_z}{B}
\end{aligned}
$$

表示沿着x, y, z负方向的磁场分量与总磁场大小的比值。

对任意的2×2矩阵上述讨论都成立。

§3.2.1 二能级系统

令方程（3.6）中的$B_0=0$，并改写方程（3.6）为

$$\mathbf{H} = \frac{B}{2}\sigma\cdot\mathbf{e}_n = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

该体系的本征值为$\pm B/2$，其中B表示磁场的大小，而本征值的正符号表示磁场的方向。

1. 当$\mathbf{e}_n$沿着$\mathbf{e}_z$方向上时，即极角$\theta=0$，方位角φ取任意值，此时哈密顿量。

$$\mathbf{H} = \frac{B}{2}\sigma\cdot\mathbf{e}_z = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

由矩阵计算直接给出$\pm B/2$对应的本征态为：

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}; |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

本征值为$B/2$时从方程（3.8）退化得到的结果为：

$$|+\rangle_z = |+\rangle + 0e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

本征值为$-B/2$时，从方程（3.9）退化得到的波函数为：

$$|-\rangle_z = 0|+\rangle - e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ -e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

注意，两个本征函数会出现一点小的区别，当$\varphi = \pm\pi$时，恢复为$|-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$。由哈密顿量得到得本征态与任意态退回到沿着$z$方向的态之间会相差一个全局相位因子。该相位因子并不会影响这时候自旋在本征态下的期望值为：

$$\begin{aligned} {}_z\langle+|S_x|+\rangle_z = 0; {}_z\langle-|S_x|-\rangle_z = 0 \\ {}_z\langle+|S_y|+\rangle_z = 0; {}_z\langle-|S_y|-\rangle_z = 0 \\ {}_z\langle+|S_z|+\rangle_z = \frac{1}{2}; {}_z\langle-|S_z|-\rangle_z = -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

显然，当自旋沿着z轴时，自旋不会在x，y方向上有投影。只有z方向上存在分量，而沿着z轴正方向和负方向的长度都是1/2，其中的符号区分自旋朝着正向还是负向。

2. 当$\mathbf{e}_n$沿着$\mathbf{e}_x$方向上时，并且：$\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0$

$$\mathbf{H} = \frac{B}{2}\sigma \cdot \mathbf{e}_x = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

直接解矩阵本征方程得到本征值$\frac{B}{2}$和$-\frac{B}{2}$对应的本征态为：

$$\begin{aligned} |+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \\ |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

本征值为$B/2$时从方程（3.8）退化得到得结果为：

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

本征值为$-B/2$时，从方程（3.9）退化得到的波函数为：

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

这时候自旋只有沿着x轴方向有投影值，且沿着x正反向的自旋投影都是1/2，符号只是用来区分自旋朝向。

$$
\begin{aligned}
{}_x\langle+|S_x|+\rangle_x &= \frac{1}{2}; {}_x\langle-|S_x|-\rangle_x = -\frac{1}{2} \\
{}_x\langle+|S_y|+\rangle_x &= 0; {}_x\langle-|S_y|-\rangle_x = 0 \\
{}_x\langle+|S_z|+\rangle_x &= 0; {}_x\langle-|S_z|-\rangle_x = 0
\end{aligned}
$$

3. 当$\mathbf{e}_n$沿着$\mathbf{e}_y$方向上时，$\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{2}$

$$
\mathbf{H} = \frac{B}{2}\sigma \cdot \mathbf{e}_y = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}
$$

本征值$B/2$和$-B/2$对应的本征态为：

$$
|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}
$$
$$
|-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}
$$

本征值为$B/2$时从方程（3.8）退化得到得结果为：

$$
|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}i|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}
$$

本征值为$-B/2$时，从方程（3.9）退化得到的波函数为：

$$
|-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}i|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}
$$

这时候自旋在沿着y轴正向的本征态的期望值为

$$
\begin{aligned}
{}_y\langle+|S_x|+\rangle_y &= 0; {}_y\langle-|S_x|-\rangle_y = 0 \\
{}_y\langle+|S_y|+\rangle_y &= \frac{1}{2}; {}_y\langle-|S_y|-\rangle_y = -\frac{1}{2} \\
{}_y\langle+|S_z|+\rangle_y &= 0; {}_y\langle-|S_z|-\rangle_y = 0
\end{aligned}
$$

这时候自旋只有沿着y轴方向有投影值，且沿着y正反向的自旋投影都是1/2，符号只是用来区分自旋朝向。

4. 当$\mathbf{e}_n$沿着$-\mathbf{e}_x$方向上时，$\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \pi$

$$\mathbf{H} = -\frac{B}{2}\sigma \cdot \mathbf{e}_x = -\frac{B}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

本征值$\frac{B}{2}$和$-\frac{B}{2}$对应的本征态为：

$$|+\rangle_{-x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$
$$|-\rangle_{-x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

本征值为$B/2$时从方程（3.8）退化得到得结果为：

$$|+\rangle_{-x} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

本征值为$-B/2$时，从方程（3.9）退化得到的波函数为：

$$|-\rangle_{-x} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

这时候自旋在沿着$-x$轴正向的本征态的期望值为

$$_{-x}\langle +|S_x|+\rangle_{-x} = -\frac{1}{2};_{-x}\langle -|S_x|-\rangle_{-x} = \frac{1}{2}$$
$$_{-x}\langle +|S_y|+\rangle_{-x} = 0;_{-x}\langle -|S_y|-\rangle_{-x} = 0$$
$$_{-x}\langle +|S_z|+\rangle_{-x} = 0;_{-x}\langle -|S_z|-\rangle_{-x} = 0$$

这时候自旋只有沿着x轴方向有投影值，且沿着x正反向的自旋投影都是$1/2$，符号只是用来区分自旋朝向。这里的$|+\rangle_{-x}$指向沿着$-\mathbf{e}_x$轴。

5. 当$\mathbf{e}_n$沿着任意方向，本征值$B/2$对应的本征态

$$|+\rangle_n = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

本征值$-B/2$对应的本征态：

$$|-\rangle_n = \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle - \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

这时候自旋在沿着n轴角度为(φ,θ)时候的本征态的期望值为

$$
\begin{aligned}
{}_n\langle+|S_x|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\cos\varphi\sin\theta \\
{}_n\langle+|S_y|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\sin\varphi\sin\theta \\
{}_n\langle+|S_z|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\cos\theta
\end{aligned}
$$

关于本征态$|+\rangle_n$和$|-\rangle_n$的推导：

1) $|+\rangle_n$满足的本征方程：

$$
\begin{pmatrix} \cos\theta-1 & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta-1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}
$$

满足的线性方程为：

$$
a(\cos\theta-1)+\sin\theta e^{-i\varphi}b=0
$$

$$
-\sin\frac{\theta}{2}a+\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}b=0
$$

解得：

$$
a=\cos\frac{\theta}{2}, b=\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}
$$

$$
|+\rangle_n = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle+\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}
$$

2) $|-\rangle_n$满足的本征方程：

$$
\begin{pmatrix} \cos\theta+1 & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta+1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}
$$

满足的线性方程为：

$$
a(\cos\theta+1)+\sin\theta e^{-i\varphi}b=0
$$

$$
2\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}a+2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}b=0
$$

$$
\cos\frac{\theta}{2}a+\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}b=0
$$

$$
a=-\sin\frac{\theta}{2}, b=\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}
$$

解得：

$$
|-\rangle_n = \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle-\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}
$$

总结，任意的二能级系统的哈密顿量都可以视作磁场下自旋1/2的问题：

$$
\mathbf{H} = \frac{B}{2}\sigma\cdot\mathbf{e}_n = \frac{B}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}
$$

时，其对应的本征态为：

$$
\begin{aligned}
|+\rangle_n &= \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix} \\
|-\rangle_n &= \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle - \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

自旋算符在任意一组基矢下的平均值为：

$$
\begin{aligned}
{}_n\langle +|S_x|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\cos\varphi\sin\theta \\
{}_n\langle +|S_y|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\sin\varphi\sin\theta \\
{}_n\langle +|S_z|+\rangle_n &= \frac{1}{2}\cos\theta
\end{aligned}
$$

对于本征值为正的Berry联络：

$$
\begin{aligned}
\mathbf{A}_+(\mathbf{n}) &= i\left({}_n\langle +|\nabla_\mathbf{n}|+\rangle_n\right) \\
&= i\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \end{pmatrix}\nabla_\mathbf{n}\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\
&= i\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}\nabla_\mathbf{n}\theta \\ \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_\mathbf{n}\theta + i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_\mathbf{n}\varphi \end{pmatrix} \\
&= -\sin^2\frac{\theta}{2}\nabla_\mathbf{n}\varphi
\end{aligned}
$$

对于本征值为负的Berry联络：

$$
\begin{aligned}
\mathbf{A}_-(\mathbf{n}) &= i\left({}_n\langle +|\nabla_\mathbf{n}|+\rangle_n\right) \\
&= i\begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} & -\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \end{pmatrix}\nabla_\mathbf{n}\begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\
&= i\begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} & -\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}\nabla_\mathbf{n}\theta \\ \frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_\mathbf{n}\theta - i\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_\mathbf{n}\varphi \end{pmatrix} \\
&= -\cos^2\frac{\theta}{2}\nabla_\mathbf{n}\varphi
\end{aligned}
$$

§3.2.2 在参数空间中的二能级系统

考虑在参数**k**空间的哈密顿量

$$
\mathbf{H}(\mathbf{k}) = B_0(\mathbf{k})\sigma_0 + B_x(\mathbf{k})\sigma_x + B_y(\mathbf{k})\sigma_y + B_z(\mathbf{k})\sigma_z
$$

其中$B_0(\mathbf{k})\sigma_0$并不会修改本征态，$B_0(\mathbf{k})\sigma_0$对哈密顿量本征函数无贡献。

将上述哈密顿量改写为：

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = B_0(\mathbf{k})\sigma_0 + \mathbf{B}(\mathbf{k}) \cdot \sigma$$

其中$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\mathbf{e}_n$，参数空间的磁场大小为

$$|\mathbf{B}(\mathbf{k})| = \sqrt{B_x(\mathbf{k})^2 + B_y(\mathbf{k})^2 + B_z(\mathbf{k})^2}$$

磁场的方向$\mathbf{e}_n$满足

$$\mathbf{e}_n = \cos\varphi\sin\theta\mathbf{e}_x + \sin\varphi\sin\theta\mathbf{e}_y + \cos\theta\mathbf{e}_z$$

这里$\mathbf{B}(\mathbf{k})$是一个依赖矢量$\mathbf{k}$的矢量，或者说是矢量场上的一个矢量$\mathbf{B}(\mathbf{k})$，该矢量通常具有的物理含义：它的大小表示赝自旋的，方向即为赝自旋的取向。赝自旋矢量在三个坐标轴的单位矢量$\mathbf{e}_{x,y,z}$上的投影分别为$\mathbf{e}_{x,y,z} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k})$

$$B_x(\mathbf{k}) = |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\cos\varphi\sin\theta$$
$$B_y(\mathbf{k}) = |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\sin\varphi\sin\theta$$
$$B_z(\mathbf{k}) = |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\cos\theta$$

根据上述关系，得到单位矢量$\mathbf{e}_n$的方位角φ，极角θ与参数$\mathbf{k}$的关系，即得到$\varphi(\mathbf{k})$，$\theta(\mathbf{k})$满足函数关系：

$$\sin\theta\cos\varphi = \frac{B_x(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$
$$\sin\theta\sin\varphi = \frac{B_y(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$
$$\cos\theta = \frac{B_z(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$

哈密顿量可以改写为

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= B_0\sigma_0 + \mathbf{B}(\mathbf{k}) \cdot \sigma \\ &= B_0\sigma_0 + |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}\end{aligned}$$

$\mathbf{B}(\mathbf{k})$表示沿着方向为$\mathbf{e}_n$，大小为$|\mathbf{B}(\mathbf{k})|$的矢量。

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = B_x(\mathbf{k})\mathbf{e}_x + B_y(\mathbf{k})\mathbf{e}_y + B_z(\mathbf{k})\mathbf{e}_z$$

于是得到本征值为

$$E = B_0(\mathbf{k}) + \lambda|\mathbf{B}(\mathbf{k})|$$

$\lambda = \pm 1$对应的本征函数为：

$$|u_+(\mathbf{k})\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

$$|u_-(\mathbf{k})\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

按照波函数求自旋期望值得到的赝自旋分量为：

$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_x|u_+(\mathbf{k})\rangle = \cos\varphi\sin\theta$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_y|u_+(\mathbf{k})\rangle = \sin\varphi\sin\theta$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_z|u_+(\mathbf{k})\rangle = \cos\theta$$

而该赝自旋分量等价于矢量$\mathbf{B}(\mathbf{k})$的三个方向的分量比上模长：

$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_x|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{B_x(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_y|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{B_y(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_z|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{B_z(\mathbf{k})}{|\mathbf{B}(\mathbf{k})|}$$

§3.2.3 例子2

动量空间中的哈密顿量满足：

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(\mathbf{k}) &= v_0\mathbf{k}\sigma_0 + v_xk_x\sigma_x + v_yk_y\sigma_y + v_zk_z\sigma_z \\ &= v_0\mathbf{k}\sigma_0 + |\mathbf{B}(\mathbf{k})|\mathbf{e}_n\cdot\sigma\end{aligned}$$

其中$v_{0,x,y,z}$为常数，$|B(\mathbf{k})| = \sqrt{v_x^2k_x^2 + v_y^2k_y^2 + v_z^2k_z^2}$，$\mathbf{e}_n$为沿着$\mathbf{B}$方向的单位矢量。注意$\mathbf{B}$的方向与$\mathbf{k}$的方向通常不是同一个方向。

则相应的本征值为：

$$E_\pm(\mathbf{k}) = v_0|\mathbf{k}| \pm |\mathbf{B}(\mathbf{k})|$$

相应的本征态为：

$$|u_+(\mathbf{k})\rangle = \begin{bmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

$$|u_-(\mathbf{k})\rangle = \begin{bmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

其中角度$\theta(\mathbf{k})$，$\varphi(\mathbf{k})$与$\mathbf{k}$的关系为：

$$\sin\theta\sin\varphi = \frac{v_y k_y}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$
$$\sin\theta\cos\varphi = \frac{v_x k_x}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$
$$\cos\theta = \frac{v_z k_z}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$

本征值$E_+(\mathbf{k})$对应的赝自旋分量：

$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_x|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{v_x k_x}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_y|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{v_y k_y}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$
$$\langle u_+(\mathbf{k})|\sigma_z|u_+(\mathbf{k})\rangle = \frac{v_z k_z}{\sqrt{v_x^2 k_x^2 + v_y^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}}$$

而对于本征值为正的Berry联络：

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_+(\mathbf{k}) &= i\langle u_+(\mathbf{k})|\nabla_{\mathbf{k}}|u_+(\mathbf{k})\rangle \\
&= i\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\end{pmatrix}\nabla_{\mathbf{k}}\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix} \\
&= i\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}\nabla_{\mathbf{k}}\theta \\ \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_{\mathbf{k}}\theta + i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_{\mathbf{k}}\varphi\end{pmatrix} \\
&= -\sin^2\frac{\theta}{2}\nabla_{\mathbf{k}}\varphi(\mathbf{k})
\end{aligned}$$

对于本征值为负的Berry联络：

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_-(\mathbf{k}) &= i\langle u_+(\mathbf{k})|\nabla_{\mathbf{k}}|u_+(\mathbf{k})\rangle \\
&= i\begin{pmatrix}\sin\frac{\theta}{2} & -\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\end{pmatrix}\nabla_{\mathbf{k}}\begin{pmatrix}\sin\frac{\theta}{2} \\ -\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix} \\
&= i\begin{pmatrix}\sin\frac{\theta}{2} & -\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}\nabla_{\mathbf{k}}\theta \\ \frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_{\mathbf{k}}\theta - i\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\nabla_{\mathbf{k}}\varphi\end{pmatrix} \\
&= -\cos^2\frac{\theta}{2}\nabla_{\mathbf{k}}\varphi(\mathbf{k})
\end{aligned}$$

计算Berry相只需要将Berry联络沿着闭合路径做积分

$$\gamma_+ = \oint_C d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_+(\mathbf{k}) = -\oint_C d\mathbf{k} \cdot \sin^2(\frac{\theta(\mathbf{k})}{2})\nabla_{\mathbf{k}}\varphi(\mathbf{k})$$

对于二维系统来说的话，绕数定义为赝自旋在动量空间xy平面内的投影转动的圈数：

$$W_C = \oint_C \frac{d\mathbf{k}}{2\pi} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\varphi(\mathbf{k}) = \oint_C \frac{d\varphi(\mathbf{k})}{2\pi}$$

任何一个2×2的矩阵都可以写为上面的形式。

通常$\mathbf{e}_z \times \mathbf{k}$的意思是$\mathbf{k}$绕$z$轴逆时针转$90°$

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_z \times \mathbf{k} &= \mathbf{e}_z \times \left(k_x\mathbf{e}_x + k_y\mathbf{e}_y\right) = \left(\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_x k_x + \mathbf{e}_z \times k_y\mathbf{e}_y\right) \\ &= -k_y\mathbf{e}_x + k_x\mathbf{e}_y = -k\sin\theta_{\mathbf{k}}\mathbf{e}_x + k\cos\theta_{\mathbf{k}}\mathbf{e}_y\end{aligned}$$

自旋的期望值为

$$\begin{aligned}\langle s_x\rangle &= \frac{2kv_F E_{\mu\nu}}{\left(E_{\mu\nu}^2 + k^2 v_F^2\right)}\nu\sin\theta_{\mathbf{k}} \\ \langle s_y\rangle &= -\frac{2kv_F E_{\mu\nu}}{\left(E_{\mu\nu}^2 + k^2 v_F^2\right)}\nu\cos\theta_{\mathbf{k}} \\ \langle s_z\rangle &= 0\end{aligned}$$

当$\nu = -1$时，真实自旋的方向与$\mathbf{k}$是垂直的。

单$\nu = -1$时，真实自旋方向与$-\mathbf{k}$是垂直的，满足右手螺旋定则。

$$\begin{aligned}\langle \sigma_x\rangle &= \frac{2kv_F E_{\mu\nu}}{\left(E_{\mu\nu}^2 + k^2 v_F^2\right)}\cos(\theta_{\mathbf{k}}) \\ \langle \sigma_y\rangle &= -\frac{2kv_F E_{\mu\nu}}{\left(E_{\mu\nu}^2 + k^2 v_F^2\right)}\sin(\theta_{\mathbf{k}}) \\ \langle \sigma_z\rangle &= 0\end{aligned}$$

对于赝自旋的织构图，当$\mathbf{k}$逆时针转动，赝自旋是沿着镜面方向转动。

§3.3 二能级系统—外界微扰

一体系哈密顿量

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{bmatrix}$$

显然能量具有二重简并。

而当施加一个微扰，使得体系能级发生劈裂

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 + B_z & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 - B_z \end{bmatrix}$$

如图所示：其中一个能级由原来的ε_0，移动到了$\varepsilon_0 + B_z$，另一个能级则变为$\varepsilon_0 - B_z$，表示来自于沿着z方向的能级劈裂的差值恰好是劈裂强度的2倍（这里能量和磁场强度的量纲无量纲化）。该哈密顿量可改写为：

$$\mathbf{H}_0 = \varepsilon_0\sigma_0 + B_z\sigma_z \tag{3.10}$$

回到二能级系统的一般矩阵表示：

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{2}B_0\sigma_0 + \frac{B}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

第一项的作用通常是将能量零点进行平移，第二项则表示加了一个沿着方位角为φ，极角为θ的磁场。对于公式（3.10），由于第一项对系统的本征态无贡献，其作用只是平移了系统的零能点，因此可以将其忽视。而第二项的出现表示强度为B_z的磁场沿着$\mathbf{e}_z$方向（或者等价为，磁场沿着方位角为任意值φ，极角$\theta = 0$的情况）。此时，系统的本征函数由

$$|+\rangle_z = |+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$|-\rangle_z = -e^{i\varphi}|-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ -e^{i\varphi} \end{bmatrix}$$

描述，其中$|+\rangle_z$描述由于引入磁场B_z之后得到能级为$\varepsilon_0 + B_z$所对应的本征态，$|-\rangle_z$描述由于引入磁场B_z之后得到能级为$\varepsilon_0 - B_z$所对应的本征态。

当系统已知加了z方向磁场之后的本征态为

$$|+\rangle_z = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, |-\rangle_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

与哈密顿量$\hat{H}_0$的本征值分别为$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + B_z$和$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - B_z$的基态相对应，且在这组基态下的矩阵表示为：

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{bmatrix}$$

将该系统状态视作初态，这时如果再考虑对系统施加一个扰动，其在未微扰的态组成的完备基$\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$下的一个厄密矩阵表示为：

$$\mathbf{H}_1 = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{bmatrix}$$

那么系统总哈密顿量为：

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$$

其中$\mathbf{H}_0$是未微扰的哈密顿量，$\mathbf{H}_1$是微扰或者耦合哈密顿量，这里假定系统不随时间变化，且对于微扰项$\mathbf{H}_1$，其中的矩阵元$h_{11}, h_{12} \in \mathbb{R}$；$h_{12} = h_{21}^*$。

引入微扰项$\mathbf{H}_1$后对原系统$\mathbf{H}_0$的两个能级和定态的修正可以通过自旋1/2体系理解，即等价于加入其他方向的磁场后对体系能量以及波函数的修正。

假设引入微扰后系统的能级和波函数变化为：

$$\mathbf{H}|\psi_+\rangle = E_+|\psi_+\rangle$$
$$\mathbf{H}|\psi_-\rangle = E_-|\psi_-\rangle$$

由此，可以看到，加入其他方向的磁场对系统的影响包含两个方面，

1. 系统能级附加一个修正，即能级由原本的ε_1，ε_2修正为E_+，E_-

2. 波函数由$|+\rangle_z, |-\rangle_z$修正为$|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle$。

在未微扰的态所构成的完备基$\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$下，系统的总哈密顿量为：

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & \varepsilon_2 + h_{22} \end{bmatrix}$$

将其对角化得到：

$$E_+ = \frac{\varepsilon_1 + h_{11} + \varepsilon_2 + h_{22}}{2} + \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22})^2 + 4|h_{12}|^2}}{2}$$
$$E_- = \frac{\varepsilon_1 + h_{11} + \varepsilon_2 + h_{22}}{2} - \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22})^2 + 4|h_{12}|^2}}{2}$$

根据前面的讨论，我们可以将任意的二能级哈密顿量变为：

$$\mathbf{H} = h_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + h_1 \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

其中

$$
\begin{aligned}
h_0 &= \frac{\varepsilon_1 + h_{11} + \varepsilon_2 + h_{22}}{2} \\
h_1 &= \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22})^2 + 4|h_{12}|^2}}{2} \\
\cos\theta &= \frac{\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22}}{\sqrt{(\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22})^2 + 4|h_{12}|^2}} \\
\sin\theta &= \frac{2|h_{12}|}{\sqrt{(\varepsilon_1 + h_{11} - \varepsilon_2 - h_{22})^2 + 4|h_{12}|^2}} \\
\varphi &= \arg h_{21}
\end{aligned}
$$

这里，微扰所引入的效果等价于施加一个方位角为φ，极角为θ的磁场。当磁场矢量取值方向为（φ，θ）时

相应的本征矢为$|\psi_+\rangle$，$|\psi_-\rangle$:

$$
\begin{aligned}
|\psi_+\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle_z + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle_z \\
|\psi_-\rangle &= \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle_z - \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle_z
\end{aligned}
$$

哈密顿量为：

$$
\begin{aligned}
\mathbf{H} = E_+ &\begin{pmatrix} \cos^2\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \\ \cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} & \sin^2\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\
+ E_- &\begin{pmatrix} \sin^2\frac{\theta}{2} & -\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \\ -\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} & \cos^2\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

当$\hat{H}_1$无耦合扰动时，

$$
\begin{aligned}
|\psi_+\rangle &= |+\rangle_z \\
|\psi_-\rangle &= -e^{i\varphi}|-\rangle_z
\end{aligned}
$$

即，仅仅是$\hat{H}_1$对角元所带来的变化中，$\hat{H}$的本征态不会改变，只是能级变为

$$
\begin{aligned}
E_+ &= \varepsilon_1 + h_{11} \\
E_- &= \varepsilon_2 + h_{22}
\end{aligned}
$$

而耦合带来的效应来至于$\hat{H}_1$的非对角元，如果考虑$\hat{H}_1$中只存在非对角元，即$h_{11} = h_{22} = 0$，则能级为

$$
\begin{aligned}
E_+ &= \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|h_{12}|^2}}{2} \\
E_- &= \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \frac{\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|h_{12}|^2}}{2}
\end{aligned}
$$

其中记作两个能级E_+和E_-的中点为ε_0以及Δ表示能级E_+与ε_0之间的距离。

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$
$$\Delta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}$$

则能谱改写为：

$$E_+ = \varepsilon_0 + \sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2} \tag{3.11}$$
$$E_- = \varepsilon_0 - \sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2} \tag{3.12}$$

则能级修正的意思为在原来的能级$\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$的基础上，以能级$\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$的均值$\varepsilon_0$为原点，分别将能级$\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$由之前偏离原点的距离$\Delta$增加到$\sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2}$。或者等价的说，以前只有$z$方向磁场下的能级劈裂值，而由于增加了$x, y$方向的磁场后，能级劈裂的更加明显。

这里本征态的修正为：

$$|\psi_+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle_z + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle_z \tag{3.13}$$
$$|\psi_-\rangle = \sin\frac{\theta}{2}|+\rangle_z - \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-\rangle_z \tag{3.14}$$

§3.3.0.1 耦合强度对能级修正的影响

在能级修正的公式[3.11]中，ε_0的作用是将能级进行平移，之前的能级间距为$|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$，而修正后的能级间距为$|E_+ - E_-|$，通常$|E_+ - E_-| = 2\sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2} > |\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$，因此这里得出一个在很多领域都有的结论：内部的耦合使得系统的固有频率互相远离。

根据Δ和$|h_{12}|$的相对大小，可以将系统的耦合强度分为：强耦合$\Delta << |h_{12}|$和弱耦合$\Delta >> |h_{12}|$

根据对二能级系统的理解，强耦合表示在x, y平面内的磁场造成的能级劈裂值远远大于沿着z方向的磁场所造成的能级劈裂。

而对于弱耦合区域，在x, y平面内的磁场在x, y平面内的磁场造成的能级劈裂值远远小于由于沿着z方向的磁场所造成的能级劈裂。

在弱耦合区域$\Delta >> |h_{12}|$，能级可以展开为：

$$E_+ = \varepsilon_0 + \sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2} = \varepsilon_0 + \Delta\sqrt{1 + \frac{|h_{12}|^2}{\Delta^2}} = \varepsilon_0 + \Delta(1 + \frac{1}{2}\frac{|h_{12}|^2}{\Delta^2} + \cdots)$$
$$E_- = \varepsilon_0 - \sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2} = \varepsilon_0 - \Delta\sqrt{1 + \frac{|h_{12}|^2}{\Delta^2}} = \varepsilon_0 - \Delta(1 + \frac{1}{2}\frac{|h_{12}|^2}{\Delta^2} + \cdots)$$

通常，在弱耦合区域，能级的耦合通常带来的是对能级的二阶修正。即耦合对能级偏离的贡献较弱。

而当处于强耦合区域时，耦合对能级的扰动达到了一阶修正。

$$E_+ = \varepsilon_0 + |h_{12}|\sqrt{\frac{\Delta^2}{|h_{12}|^2} + 1} = \varepsilon_0 + |h_{12}|$$
$$E_- = \varepsilon_0 - |h_{12}|\sqrt{\frac{\Delta^2}{|h_{12}|^2} + 1} = \varepsilon_0 - |h_{12}|$$

此外对于简并能级，当$\Delta = 0$时，耦合对能级的修正作用为零阶修正。总之，耦合对于能量相近的能级修正非常明显，然而对于能级差较大的能级，则影响不甚明显，在二阶或者更高阶的近似中才能看见。

§3.3.0.2 对波函数的修正

当处于弱耦合区域时（面内磁场远小于面外磁场时），即哈密顿量的非对角项要小于对角项。波函数由公式(3.13)中$\theta \approx 0$约化为

$$
\begin{aligned}
|\psi_+\rangle &= |+\rangle_z + \frac{|h_{12}|}{2\Delta} e^{i\varphi} |-\rangle_z \\
|\psi_-\rangle &= \frac{|h_{12}|}{2\Delta} |+\rangle_z - e^{i\varphi} |-\rangle_z
\end{aligned}
$$

当处于强耦合区域时（面内磁场远大于面外磁场时），即哈密顿量的非对角项要大于对角项则波函数为(3.14)中$\theta \approx \pi/2$约化为

$$
\begin{aligned}
|\psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle_z + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} |-\rangle_z \\
|\psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle_z - \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} |-\rangle_z
\end{aligned}
$$

这里弱耦合情形时，关于波函数在$\theta \approx 0$的讨论：

$$
\sin\theta = 2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} = \frac{2|h_{12}|}{\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4|h_{12}|^2}}
$$

根据$\cos\frac{\theta}{2} \approx 1 - \frac{\theta^2}{8} \approx 1$得，

$$
\frac{|h_{12}|}{\sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2}} = 2\sin\frac{\theta}{2}
$$

又因为$\frac{|h_{12}|}{\Delta} < 1$，$(\frac{|h_{12}|}{\Delta})^2 \approx 0$

$$
\frac{|h_{12}|}{2\sqrt{\Delta^2 + |h_{12}|^2}} = \frac{|h_{12}|}{2\Delta\sqrt{1 + \left(\frac{|h_{12}|}{\Delta}\right)^2}} \approx \frac{|h_{12}|}{2\Delta}
$$

因此：

$$
\sin\frac{\theta}{2} \approx \frac{|h_{12}|}{2\Delta}
$$

于是得到

$$
\begin{aligned}
|\psi_+\rangle &= |+\rangle_z + \frac{|h_{12}|}{2\Delta} e^{i\varphi} |-\rangle_z \\
|\psi_-\rangle &= \frac{|h_{12}|}{2\Delta} |+\rangle_z - e^{i\varphi} |-\rangle_z
\end{aligned}
$$

对于二能级的耦合：

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & h_{12} \\ h_{21} & 0 \end{bmatrix}$$

其中能级ε_1的波函数为$|+\rangle_z$，能级ε_2的波函数为$|-\rangle_z$。

如果当能级简并时即$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$，描述能级$\varepsilon_1$，$\varepsilon_2$的波函数为$|+\rangle_z$，$|-\rangle_z$的线性组合

$$|\psi_+\rangle = c_1|+\rangle_z + c_2|-\rangle_z$$
$$|\psi_-\rangle = c_1|+\rangle_z - c_2|-\rangle_z$$

此时的微扰$h_{12} = h_{21}^*$对能级的耦合非常的强，因此当能级简并的时候，耦合之后的波函数为

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_z + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\varphi}|-\rangle_z$$
$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_z - \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\varphi}|-\rangle_z$$

此时原始的哈密顿量为：

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_0 & 0 \\ 0 & h_0 \end{bmatrix} + h_1 \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{bmatrix}$$

其中

$$h_0 = \varepsilon_1, h_1 = |h_{21}|, \cos\theta = 0, \sin\theta = 1, \varphi = \arg h_{21}.$$

上面的二能级微扰修正可以等效的用自旋1/2在磁场中的语言来描述。

$$\mathbf{H} = B_0\sigma_0 + \frac{1}{2}\mathbf{B}_{xy} \cdot \sigma$$

$$B_0 = h_0 = \varepsilon_1$$
$$\frac{1}{2}|\mathbf{B}_{xy}| = h_1 = |h_{21}|$$

首先是在无微扰的情况下，原本存在的两个兼并能级可以理解为在z轴的磁场大小为零，自旋在磁场中的零能点恰好是h_0。当加上非对角项的微扰矩阵元h_{12}后，表示此时系统加上了xy平面内的磁场$|\mathbf{B}_{xy}|$，当然，自旋1/2在磁场下会发生能级劈裂。

$$E = B_0 \pm \frac{1}{2}|\mathbf{B}_{xy}|$$

此时能级劈裂的间隙为$|\mathbf{B}_{xy}|$，也就是说这时系统的一丁点微扰都能够使得能级劈裂。能级劈裂的大小与所加的磁场有关。

如果系统不简并，当

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{12} \end{bmatrix}$$

总是可以将上面的哈密顿量改造为

$$\mathbf{H} = B_0\sigma_0 + \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot\sigma$$

其微扰的含义为，原本存在两个分离能级ε_1和ε_2，当施加一个任意方向的磁场后，两能级的能量零点为B_0。z方向施加的磁场，使得能级互相排斥，而xy平面内的磁场的作用让这个能级排斥的效果更加显著。

§3.4 二能级系统的推广—哈密顿量的低能近似

§3.4.1 格林函数中转法

通常一个任意的哈密顿量满足分块形式：

$$H = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{bmatrix}$$

其中非对角的块阵满足

$$H_{BA} = H_{AB}^{\dagger}$$

根据格林函数定义$G = (E - H)^{-1}$，其满足同样的形式，但是$G_{AB} \neq G_{BA}$

$$G = \begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix}$$

由格林函数的定义得到恒等式

$$[E - H]\,G = 1$$

即：

$$\begin{bmatrix} E - H_{AA} & -H_{AB} \\ -H_{BA} & E - H_{BB} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

该恒等式等价于四个算符方程

$$\begin{aligned} (E - H_{AA})\,G_{AA} - H_{AB}G_{BA} &= 1 \\ (E - H_{AA})\,G_{AB} - H_{AB}G_{BB} &= 0 \\ -H_{BA}G_{AA} + (E - H_{BB})\,G_{BA} &= 0 \\ -H_{BA}G_{AB} + (E - H_{BB})\,G_{BB} &= 1 \end{aligned} \tag{3.15}$$

将上述方程的第三行改写为

$$(E - H_{BB})\,G_{BA} = H_{BA}G_{AA}$$

$$G_{AA} = H_{BA}^{-1}\,(E - H_{BB})\,G_{BA}$$

对上述方程两边左乘H_{BA}^{-1}得到：

$$G_{BA} = (E - H_{BB})^{-1} H_{BA} G_{AA}$$

再将方程(3.15)改写为:

$$\begin{aligned}
G_{AA} &= (E - H_{AA})^{-1} + (E - H_{AA})^{-1} H_{AB} G_{BA} \\
&= (E - H_{AA})^{-1} + (E - H_{AA})^{-1} H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA} G_{AA} \\
\left(1 - (E - H_{AA})^{-1} H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}\right) G_{AA} &= (E - H_{AA})^{-1} \\
G_{AA} &= \left(1 - (E - H_{AA})^{-1} H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}\right)^{-1} (E - H_{AA})^{-1} \\
&= \left[(E - H_{AA}) - H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}\right]^{-1}
\end{aligned}$$

于是得到格林函数：

$$\begin{aligned}
G_{AA} &= \left[(E - H_{AA}) - H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}\right]^{-1} \\
\left(E - H_{AA}^{\text{eff}}\right)^{-1} &= \left[(E - H_{AA}) - H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}\right]^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{AA}^{\text{eff}} &= H_{AA} + H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA} \\
&= H_{AA} + \Sigma_{AA}
\end{aligned}$$

定义自能为：

$$\Sigma_{AA} = H_{AB} (E - H_{BB})^{-1} H_{BA}$$

当H_{AA}^{eff}有效哈密顿量，考虑能谱$E \approx 0$附近，那么上述的H_{AA}^{eff}约化为：

$$H_{AA}^{\text{eff}} = H_{AA} - H_{AB} H_{BB}^{-1} H_{BA}$$

§3.5 Schröinger方程法

根据Schröinger方程：

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

如果哈密顿量写为分块矩阵

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_A\rangle \\ |\psi_B\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_A\rangle \\ |\psi_B\rangle \end{pmatrix}$$

满足两个耦合方程：

$$H_{AA}|\psi_A\rangle + H_{AB}|\psi_B\rangle = E|\psi_A\rangle \tag{3.16}$$

$$H_{BA}|\psi_A\rangle + H_{BB}|\psi_B\rangle = E|\psi_B\rangle \tag{3.17}$$

将方程[3.17]改写为：

$$(E - H_{BB})^{-1} H_{BA}|\psi_A\rangle = |\psi_B\rangle$$

然后再带入方程[3.16]得到：

$$H_{AA}|\psi_A\rangle + H_{AB}(E - H_{BB})^{-1} H_{BA}|\psi_A\rangle = E|\psi_A\rangle$$

于是得到耦合哈密顿量：

$$H_{AA}^{\text{eff}} = H_{AA} + H_{AB}(E - H_{BB})^{-1} H_{BA}$$

如果考虑的能量是在$E \approx 0$附近

$$H_{AA}^{\text{eff}} \approx H_{AA} - H_{AB}(H_{BB})^{-1} H_{BA}$$

H_{AA}能量高，H_{BB}能量低，微扰讨论，只需要讨论在H_{AA}能量附近，因此避免了$(E - H_{BB}) = 0$的情形。

§3.6 整数自旋–角动量

通常角动量算符由位置和动量算符可以构造得到，而一般的角动量算符的三个分量$\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$满足对易关系：

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hat{J}_z, \left[\hat{J}_y, \hat{J}_z\right] = i\hat{J}_x, \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] = i\hat{J}_y.$$

算符$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$与算符$\hat{J}_x(\alpha = x, y, z)$的对易关系为：

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha\right] = 0$$

按照$\hat{J}_\pm \equiv \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$，对易关系$\left[\hat{J}_y, \hat{J}_z\right] = i\hat{J}_x$，$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_x\right] = i\hat{J}_y$等价于

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm\right] = \pm\hat{J}_\pm \Leftrightarrow \hat{J}_z\hat{J}_\pm = \hat{J}_\pm(\hat{J}_z \pm 1) \tag{3.18}$$

以及$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha\right] = 0$等价于

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right] = 0 \tag{3.19}$$

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_+\right] = 0 \Leftrightarrow \left[\hat{J}^2, \hat{J}_-\right] = 0 \tag{3.20}$$

因为$\hat{J}^2$与$\hat{J}_z$对易，因此，他们拥有共同的本征态：

$$\hat{J}^2|\mu, m\rangle = \mu|\mu, m\rangle$$

$$\hat{J}_z|\mu, m\rangle = m|\mu, m\rangle$$

因为$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$都是厄密算符，因此他们的本征值μ，m都是实数，且不同的本征态之间应当正交。

$$\langle\mu, m|\mu', m'\rangle = \delta_{\mu,\mu'}\delta_{m,m'}.$$

接下来，我们将利用公式(3.18)到(3.20) 来确定本征值μ和m的取值，以及$\hat{J}_z$和$\hat{J}_\pm$在本征态$|\mu, m\rangle$下的矩阵形式。

首先，将方程(3.19作用到本征态$|\mu, m\rangle$上得

$$0 = \left[\hat{J}^2, \hat{J}_z\right]|\mu, m\rangle = (\hat{J}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{J}^2)|\mu, m\rangle = (\mu m - m\mu)|\mu, m\rangle = 0$$

显然，上式恒成立。

其次，将方程(3.18)作用到本征态$|\mu, m\rangle$上得

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm|\mu, m\rangle = \hat{J}_\pm(\hat{J}_z \pm 1)|\mu, m\rangle = (m \pm 1)\hat{J}_\pm|\mu, m\rangle \tag{3.21}$$

令$|\psi_\pm\rangle = \hat{J}_\pm|\mu, m\rangle$，则上式为

$$\hat{J}_z|\psi_\pm\rangle = (m \pm 1)|\psi_\pm\rangle$$

因此，$|\psi_\pm\rangle$是$\hat{J}_z$本征值为$(m \pm 1)$时的本征态。

再利用方程(3.20)作用到态$|\mu, m\rangle$上

$$\begin{aligned} 0 &= \left[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm\right]|\mu, m\rangle = \hat{J}^2\hat{J}_\pm|\mu, m\rangle - \hat{J}_\pm\hat{J}^2|\mu, m\rangle \\ &= \hat{J}^2|\psi_\pm\rangle - \mu\hat{J}_\pm|\mu, m\rangle \\ &\Rightarrow \hat{J}^2|\psi_\pm\rangle = \mu|\psi_\pm\rangle \end{aligned}$$

即，$|\psi_\pm\rangle$也是算符$\hat{J}^2$的本征态。因此$|\psi_\pm\rangle$既是$\hat{J}_z$的本征态，本征值为$(m \pm 1)$，也是$\hat{J}^2$本征值为μ的本征态。那么可以将该本征态改写为

$$|\psi_\pm\rangle = c_\pm|\mu, m \pm 1\rangle$$

其中的系数$c_\pm$根据模为1确定：

$$\begin{aligned} |c_\pm|^2 &= \langle\psi_\pm|\psi_\pm\rangle = \langle\mu, m|\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm|\mu, m\rangle = \langle\mu, m|\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hat{J}_z|\mu, m\rangle \\ &= \mu - m(m \pm 1). \end{aligned} \tag{3.22}$$

因为$|c_\pm|^2 \geq 0$，因此我们有

$$\mu \geq (m^2 + m)$$
$$\mu \geq (m^2 - m)$$

即，$\hat{J}_z$本征值m存在上限和下限，分别用j和j'表示。在方程(3.21)中:

令$m = j$，取$\hat{J}_+$

$$\hat{J}_z(\hat{J}_+|\mu, j\rangle) = (j + 1)(\hat{J}_+|\mu, j\rangle)$$

令$m = j'$，取$\hat{J}_-$

$$\hat{J}_z(\hat{J}_-|\mu,j'\rangle)=(j'-1)(\hat{J}_-|\mu,j'\rangle)$$

因为J_z的取值下限为j'和上限j，上面$\hat{J}_z$的本征方程得到得本征值$(j+1)$和$(j'-1)$显然超过了上下界，因此上面等式成立要求

$$\hat{J}_+|\mu,j\rangle=0$$
$$\hat{J}_-|\mu,j'\rangle=0$$

这两个态的内积为

$$0=\langle\mu,j|\hat{J}_-\hat{J}_+|\mu,j\rangle=\langle\mu,j|\hat{J}^2-\hat{J}_z^2-\hat{J}_z|\mu,j\rangle=\mu-j(j+1)$$
$$0=\langle\mu,j'|\hat{J}_+\hat{J}_-|\mu,j'\rangle=\langle\mu,j'|\hat{J}^2-\hat{J}_z^2+\hat{J}_z|\mu,j'\rangle=\mu-j'(j'-1)$$

第二式减去第一式得到：

$$(j-j'+1)(j+j')=0$$

因为$j>j'$，上式为零要求$j'=-j$。根据$\mu-j(j+1)=0$

$$\mu=j(j+1)$$

从本征值为$(\mu,-j)$的态$|\mu,-j\rangle$开始，用$\hat{J}_+$作用到$|\mu,-j\rangle$便得到本征值为$(\mu,-j+1)$所对应的态，再用$\hat{J}_+$作用到新的态上得到本征值为$(\mu,-j+2)$所对应的态，以此类推，发现，相邻得两个本征值相差1，因此$j-j'=2j$，一定是整数，那么j的取值要么是整数，$0,1,2,3,4\cdots$，或者$1/2,3/2,5/2,\cdots$。

总结得到：算符$(\hat{J}^2,J_z)$ 的共同本征态为$|j,m\rangle$

$$\hat{J}^2|j,m\rangle=j(j+1)|j,m\rangle$$
$$\hat{J}_z|j,m\rangle=m|j,m\rangle$$

这里$m=-j,-j+1,\cdots,j$，取值要么为$0,1,2,3,\cdots$,要么为$1/2,3/2,5/2,\cdots$。此外因为相位的不确定性，每一个本征态$|j,m\rangle$并不是唯一确定的。

当只考虑自旋角动量为j的系统，并忽略自旋本征态$|j,m\rangle$的指标j为$|m\rangle$，此外，令$|\psi\rangle\equiv\hat{J}_\pm|m\rangle=c_\pm|m\pm1\rangle$为$\hat{J}_z$本征值为$m\pm1$的本征态。

$$\begin{aligned}|c_\pm|^2&=\langle\psi|\psi\rangle=\langle m|\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm|m\rangle=\langle m|\hat{J}^2-\hat{J}_z^2\mp\hat{J}_z|m\rangle\\&=j(j+1)-m(m\pm1)\end{aligned}$$

则：

$$|m\pm1\rangle=\frac{1}{\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}}\hat{J}_\pm|m\rangle$$

当给定一个本征态后，便可以得到其他态。

第四章　对称性操作

通常的对称性操作包括幺正算符，时间反演算符等等。

§4.1　线性与反线性算符

当一个映射，或者一个函数$f(\mathbf{x})$满足

$$f(\lambda_1\mathbf{x}_1+\lambda_2\mathbf{x}_2)=\lambda_1 f(\mathbf{x}_1)+\lambda_2 f(\mathbf{x}_2)$$

时，则称$f(\mathbf{x})$为一个线性映射。

而当一个函数，或者映射为

$$f(\lambda_1\mathbf{x}_1+\lambda_2\mathbf{x}_2)=\lambda_1^* f(\mathbf{x}_1)+\lambda_2^* f(\mathbf{x}_2)$$

时，则称$f(\mathbf{x})$为一个反线性映射。

举个例子：

厄密共轭$f(\cdots)\equiv(\cdots)^\dagger$是把右矢$|\psi\rangle$变为左矢$\langle\psi|$

$$(|\psi\rangle)^\dagger=\langle\psi|$$
$$(\langle\psi|)^\dagger=|\psi\rangle$$

的一个反线性映射，反之亦然。

$$(\lambda_1|\psi_1\rangle+\lambda_2|\psi_2\rangle)^\dagger=\lambda_1^*\langle\psi_1|+\lambda_2^*\langle\psi_2|$$
$$(\lambda_1^*\langle\psi_1|+\lambda_2^*\langle\psi_2|)^\dagger=\lambda_1|\psi_1\rangle+\lambda_2|\psi_2\rangle$$

左矢$\langle a|$是一个把态矢量$|\psi\rangle$**映射**到一个标量的线性映射$\langle a|\psi\rangle$：

$$\langle a|(\lambda_1|\psi_1\rangle+\lambda_2|\psi_2\rangle)=\lambda_1\langle a|\psi_1\rangle+\lambda_2\langle a|\psi_2\rangle$$

右矢$|a\rangle$是一个把态矢量$\langle\psi|$**映射**到一个标量的线性映射$\langle\psi|a\rangle$：

$$(\lambda_1\langle\psi_1|+\lambda_2\langle\psi_2|)|a\rangle=\lambda_1\langle\psi_1|a\rangle+\lambda_2\langle\psi_2|a\rangle$$

一个线性算符$\hat{L}$是一个将态矢量$|\psi\rangle$映射到另一个态矢量$\hat{L}|\psi\rangle=\left|\hat{L}\psi\right\rangle$的线性映射。（算符$\hat{L}$作用在右边）

$$\hat{L}(\lambda_1|\psi_1\rangle+\lambda_2|\psi_2\rangle)=\lambda_1\left|\hat{L}\psi_1\right\rangle+\lambda_2\left|\hat{L}\psi_2\right\rangle$$

这个线性算符的厄密共轭$\hat{L}^\dagger$是将一个态左矢$\langle\psi|$映射到另一个态左矢$\langle\psi|\hat{L}^\dagger\equiv\langle\hat{L}\psi|$的线性映射。

$$(\lambda_1\langle\psi_1|+\lambda_2\langle\psi_2|)\hat{L}^\dagger=\lambda_1\langle\hat{L}\psi_1|+\lambda_2\langle\hat{L}\psi_2|$$

根据上面的定义，很自然的得到

$$(\hat{L}|\psi\rangle)^\dagger = (|\hat{L}\psi\rangle)^\dagger = \langle\hat{L}\psi| = \langle\psi|\hat{L}^\dagger$$
$$(\langle\psi|\hat{L}^\dagger)^\dagger = (\langle\hat{L}\psi|)^\dagger = |\hat{L}\psi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle$$

对于一个反线性算符$\hat{\mathcal{A}}$，其作用是将一个态矢量$|\psi\rangle$映射到另一个态矢量$\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle = \left|\hat{\mathcal{A}}\psi\right\rangle$的反线性映射。（算符作用在右边）

$$\hat{\mathcal{A}}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1^*\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle + \lambda_2^*\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle$$

这个反线性算符的厄密共轭$\hat{\mathcal{A}}^\dagger$是将一个态左矢$\langle\psi|$映射到另一个态左矢$\langle\psi|\hat{\mathcal{A}}^\dagger \equiv \langle\hat{\mathcal{A}}\psi|$的反线性映射。

$$(\lambda_1\langle\psi_1| + \lambda_2\langle\psi_2|)\hat{\mathcal{A}}^\dagger = \lambda_1^*\langle\hat{\mathcal{A}}\psi_1| + \lambda_2^*\langle\hat{\mathcal{A}}\psi_2|$$

根据上面的定义，得到

$$\left(\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle\right)^\dagger = \left(\left|\hat{\mathcal{A}}\psi\right\rangle\right)^\dagger = \langle\hat{\mathcal{A}}\psi| = \langle\psi|\hat{\mathcal{A}}^\dagger$$
$$(\langle\psi|\hat{\mathcal{A}}^\dagger)^\dagger = \left(\langle\hat{\mathcal{A}}\psi|\right)^\dagger = \left|\hat{\mathcal{A}}\psi\right\rangle = \hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle$$

我们发现，对于线性算符和反线性算符，作用在态矢上是一致的效果，但是如果作用在具有含系数的态矢上，就会不一样。

对于反线性算符以及线性算符之间的关系：

1. 两个反线性算符相乘是一个线性算符，

2. 一个线性算符和另外一个反线性算符相乘是一个反线性算符。

3. 两个反线性算符$\hat{\mathcal{A}}_2$和$\hat{\mathcal{A}}_1^{-1}$由一个线性算符相联系$\hat{L} \equiv \hat{\mathcal{A}}_2\hat{\mathcal{A}}_1^{-1}; \hat{\mathcal{A}}_2 = \hat{L}\hat{\mathcal{A}}_1$。

4. 对于任意一个线性或者反线性算符$\hat{X}$，有$(\hat{X}_1\hat{X}_2)^{-1} = (\hat{X}_2^{-1}\hat{X}_1^{-1})$，以及$\langle\psi|\hat{X}_1^\dagger\hat{X}_2^\dagger = \langle\hat{X}_1\psi|\hat{X}_2^\dagger = \langle\hat{X}_2\hat{X}_1\psi| = \langle\psi|(\hat{X}_2\hat{X}_1)^\dagger$。也就是
$$\hat{X}_1^\dagger\hat{X}_2^\dagger = (\hat{X}_2\hat{X}_1)^\dagger$$

特别强调的是，前面所讨论的算符$\hat{L}$默认只能向右作用，而$\hat{L}^\dagger$默认只能向左作用。因此，我们将拓展线性算符$\hat{L}$如何作用在左矢上，即$\hat{L}$向左作用。借助态矢的内积定义，对于任意的左矢$\langle a|$，矢量$\langle a|\hat{L}$是一个对偶矢量，其定义为

$$(\langle a|\hat{L})|b\rangle \equiv \langle a|\hat{L}b\rangle$$

其中$|b\rangle$为任意的一个矢量。因此，无论$\hat{L}$作用在右矢还是左矢上，都可以写为$\langle a|\hat{L}|b\rangle$。

对上面方程求复共轭，即可得到$\hat{L}^\dagger$向右作用的结果

$$\langle b|(\hat{L}^\dagger|a\rangle) \equiv \langle\hat{L}b|a\rangle$$

即，$\hat{L}^\dagger$既可以作用在右矢$|a\rangle$上，也可以作用在左矢$\langle b|$上，因此$\langle b|\hat{L}^\dagger|a\rangle = \langle a|\hat{L}|b\rangle^*$.

同样地，对于反线性算符$\hat{\mathcal{A}}$，也可以拓展算符$\hat{\mathcal{A}}$作用在左矢$\langle a|$或者$\hat{\mathcal{A}}^\dagger$作用右矢$|a\rangle$上。

但是，如果通过$\left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)|b\rangle \equiv \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}b\right\rangle$来定义$\left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)$，会导致反线性算符作用在左矢$\langle a|$之后产生的新的左矢不再是一个线性映射，即$f(\cdots) \equiv \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(\cdots)$不是一个线性映射，原因如下，按照该定义得到$\left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)$并不是$\left(\hat{\mathcal{A}}|a\rangle\right)$对应的左矢，这样定义的左矢会出现如下问题：

$$f(|\psi_1\rangle) = \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(|\psi_1\rangle) = \langle a|\left(\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle\right) = \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle$$
$$f(|\psi_2\rangle) = \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(|\psi_2\rangle) = \langle a|\left(\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle\right) = \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle$$

但是

$$\begin{aligned} f(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) &= \langle a|\left(\hat{\mathcal{A}}\lambda_1|\psi_1\rangle + \hat{\mathcal{A}}\lambda_2|\psi_2\rangle\right) \\ &= \langle a|\left(\lambda_1^*\hat{\mathcal{A}}|\psi_1\rangle + \lambda_2^*\hat{\mathcal{A}}|\psi_2\rangle\right) \\ &= \lambda_1^*\langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle + \lambda_2^*\langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle \\ &= \lambda_1^* f(|\psi_1\rangle) + \lambda_2^* f(|\psi_2\rangle) \end{aligned}$$

为了使得$f(\cdots) \equiv \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(\cdots)$是一个线性映射，将$\left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)$定义如下

$$\left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)|b\rangle \equiv \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}b\right\rangle^*$$

所以

$$\begin{aligned} f(|\psi_1\rangle) &= \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(|\psi_1\rangle) = \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle^* \\ f(|\psi_2\rangle) &= \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(|\psi_2\rangle) = \langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle^* \\ f(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) &= \left(\langle a|\hat{\mathcal{A}}\right)(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) \\ &= \langle a|\hat{\mathcal{A}}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle)^* \\ &= \lambda_1\langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_1\right\rangle^* + \lambda_2\langle a\left|\hat{\mathcal{A}}\psi_2\right\rangle^* \\ &= \lambda_1 f(|\psi_1\rangle) + \lambda_2 f(|\psi_2\rangle) \end{aligned}$$

上面方程的复共轭可以推广到$\hat{\mathcal{A}}^\dagger$作用到右矢空间

$$\langle a|(\hat{\mathcal{A}}^\dagger|b\rangle) \equiv \langle\hat{\mathcal{A}}a|b\rangle^*$$

$\hat{\mathcal{A}}^\dagger|a\rangle$仍然是一个矢量，也是一个线性映射，将矢量$\lambda_1\langle\psi_1| + \lambda_2\langle\psi_2|$映射为标量$\lambda_1\langle\hat{\mathcal{A}}\psi_1|a\rangle^* + \lambda_2\langle\hat{\mathcal{A}}\psi_2|a\rangle^*$。对于反线性算符，需要特别小心算符是作用在右边还是左边的矢量上，在无具体说明的情况下，我们假设算符都是朝右作用的。

因此线性算符作用在态矢上为：

$$\hat{L}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{L}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{L}|\psi_2\rangle$$

反线性算符作用在态矢上为：

$$\hat{\mathcal{A}}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1^*\hat{\mathcal{A}}|\psi_1\rangle + \lambda_2^*\hat{\mathcal{A}}|\psi_2\rangle$$

一个幺正算符是一个线性算符满足

$$\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = 1 \iff \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

$$\langle\hat{U}a|\hat{U}b\rangle = \langle a|\hat{U}^\dagger\hat{U}|b\rangle = \langle a|b\rangle$$

一个反幺正算符是一个反线性算符

$$\hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}} = \hat{\mathcal{U}}\hat{\mathcal{U}}^\dagger = 1 \iff \hat{\mathcal{U}}^\dagger = \hat{\mathcal{U}}^{-1}$$

反幺正算符保持标量积的模不变

$$\langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}b\rangle = (\langle a|\hat{\mathcal{U}}^\dagger)\hat{\mathcal{U}}|b\rangle = \langle a|\hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}}|b\rangle^* = \langle a|b\rangle^*$$

反幺正算符$\hat{\mathcal{U}}$将一个线性算符$\hat{O}$映射到另一个线性算符$\hat{\mathcal{U}}\hat{O}\hat{\mathcal{U}}^\dagger$，变换之后的矩阵元和之前的相比刚好是复共轭的

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{U}}\langle a|\hat{O}|b\rangle &= \langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}\hat{O}b\rangle = \langle a|\hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}}\hat{O}b\rangle^* = \langle a|\hat{O}|b\rangle^* \\ &= \langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}\hat{O}\hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}}b\rangle = \langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}\hat{O}\hat{\mathcal{U}}^\dagger|\hat{\mathcal{U}}b\rangle\end{aligned}$$

$$\langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}\hat{O}\hat{\mathcal{U}}^\dagger|\hat{\mathcal{U}}b\rangle = \langle\hat{\mathcal{U}}a|\hat{\mathcal{U}}\hat{O}b\rangle = \langle a|\hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}}\hat{O}b\rangle^* = \langle a|\hat{O}|b\rangle^*$$

量子力学中的一个任意对称性操作$\hat{X}$一定会保持标量积模不变

$$|\langle\hat{X}\psi|\hat{X}\varphi\rangle| = |\langle\psi|\varphi|\rangle|$$

在对称性的要求下，Wigner证明$\hat{X}$要么是一个幺正的算符$\langle\hat{X}\psi|\hat{X}\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle$，要么是反幺正算符$\langle\hat{X}\psi|\hat{X}\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$，而$\hat{X}$取决于相位因子。

§4.1.1 例子：幺正算符与哈密顿量对易和反对易

通常一个幺正算符满足与哈密顿量对易

$$[\hat{U}, \hat{H}] = 0$$

时，该幺正算符通常具有一定的对称性。其中，哈密顿量的本征函数为$|E_n\rangle$，显然$|E_n\rangle$也是$\hat{U}$的本征函数

$$\hat{H}\hat{U}|E_n\rangle = \hat{U}\hat{H}|E_n\rangle = E_n\hat{U}|E_n\rangle$$

即$\hat{U}|E_n\rangle$这个态也是能量为E_n的本征态，此时，当$\hat{U}|E_n\rangle = |E_n\rangle$时，$\hat{U}|E_n\rangle$显然成立。当$\hat{U}|E_n\rangle \neq |E_n\rangle$时，那么此时，表示能量$E_n$存在简并。则当已知一个本征态和对称性操作后便可得到另外一个本征态。

当一个幺正算符与哈密顿量反对易

$$\{\hat{U}, \hat{H}\} = 0$$

该幺正算符通常也具有一定的'对称性'。其中，哈密顿量的本征函数为$|E_n\rangle$，显然$|E_n\rangle$也是$\hat{U}$的本征函数

$$\hat{H}\hat{U}|E_n\rangle = -\hat{U}\hat{H}|E_n\rangle = -E_n\hat{U}|E_n\rangle$$

即$\hat{U}|E_n\rangle$这个态是能量为$-E_n$的本征态。其中这个态$\hat{U}|E_n\rangle$必然不能为零，因为$\langle E_n|\hat{U}^\dagger\hat{U}|E_n\rangle = \langle E_n|E_n\rangle = 1$，保证了态的长度为单位1。

因此与哈密量对易的操作不对能谱作出任何要求，而对哈密顿量反对易的操作要求能谱具有对称性。

§4.1.2 例子：时间反演算符

而对于反幺正算符$\hat{\mathcal{U}}$与哈密顿量满足

$$[\hat{\mathcal{U}}, \hat{H}] = 0$$

同样的存在新的态$\hat{\mathcal{U}}|E_n\rangle$这个态也是能量为$E_n$的本征态。与幺正算符类似。

§4.1.2.1

时间反演算符$\hat{\mathcal{T}}$通常是一个反幺正算符，在半整数自旋中，即费米子体系下，当时间反演操作满足

$$[\hat{\mathcal{T}}, \hat{H}] = 0$$

很显然$\hat{\mathcal{T}}|E_n\rangle$也是能量为$E_n$的态，且$\hat{\mathcal{T}}|E_n\rangle$一定不是$|E_n\rangle$自身

$$\begin{aligned}\langle E_n|\hat{\mathcal{T}}|E_n\rangle &= \hat{\mathcal{T}}[\langle E_n|\hat{\mathcal{T}}|E_n\rangle]^* = -\langle\hat{\mathcal{T}}E_n|E_n\rangle^* = -\langle E_n|\hat{\mathcal{T}}E_n\rangle \\ &\Rightarrow \langle E_n|\hat{\mathcal{T}}|E_n\rangle = 0\end{aligned}$$

则系统至少存在二重简并，这就是所谓的Kramers定理。

§4.2 三维实矢量的转动

一个正当转动可以完全由转动轴$\mathbf{n}$和转动角度$\theta \in \mathbb{R}$完全描述，或者等价的由一个矢量ω描述，其方向为$\mathbf{n} = \omega/|\omega|$，转动角度大小为$\theta \equiv |\omega|$。三维空间矢量的真实基矢

$$\mathbf{e}_x = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}, \mathbf{e}_y = \begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}, \mathbf{e}_z = \begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}$$

任意的一个三维空间中的矢量可以写为

$$\mathbf{v}=\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}=v_x\mathbf{e}_x+v_y\mathbf{e}_y+v_z\mathbf{e}_z$$

三维实矢量的正当转动可以通过一个三维矩阵$\mathbf{g}(\omega)$描述，其作用效果是将一个矢量$\mathbf{v}$转动为

$$\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{v}=\mathbf{g}(\omega)\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}=v_x\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_x+v_y\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_y+v_z\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_z$$

设三维转动矢量为$\mathbf{g}(\omega)$

$$\mathbf{g}(\omega)=\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix}$$

其作用效果是

$$\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_x=\begin{bmatrix} g_{11} \\ g_{21} \\ g_{31} \end{bmatrix},\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_y=\begin{bmatrix} g_{12} \\ g_{22} \\ g_{32} \end{bmatrix},\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_z=\begin{bmatrix} g_{13} \\ g_{23} \\ g_{33} \end{bmatrix}$$

或者

$$\mathbf{g}(\omega)=\left[\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_x,\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_y,\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_z\right]=\mathbf{g}(\omega)\left[\mathbf{e}_x,\mathbf{e}_y,\mathbf{e}_z\right]$$

三维转动矩阵的物理理解为，将第i列变为$\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_i$，上面的式子亦可写为：

$$\mathbf{g}(\omega)=\left[\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_x,\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_y,\mathbf{g}(\omega)\,\mathbf{e}_z\right]=\left[\mathbf{e}_x,\mathbf{e}_y,\mathbf{e}_z\right]\mathbf{g}(\omega)$$

其中

$$\left[\mathbf{e}_x,\mathbf{e}_y,\mathbf{e}_z\right]=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因此，可以给出一个简单旋转的三维转动矩阵。例如，关于绕z轴转动θ角度可以通过一个

实矢量$\omega = \theta \mathbf{e}_z$描述。为了得到这个三维矩阵，我们利用

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_z)\,\mathbf{e}_x = \cos\theta \mathbf{e}_x + \sin\theta \mathbf{e}_y = \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_z)\,\mathbf{e}_y = -\sin\theta \mathbf{e}_x + \cos\theta \mathbf{e}_y = \begin{bmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_z)\,\mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

于是得到

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_z) = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

类似的，关于绕x轴转动θ角度可以通过一个实矢量$\omega = \theta \mathbf{e}_x$描述。

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_x)\,\mathbf{e}_x = \mathbf{e}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_x)\,\mathbf{e}_y = \cos\theta \mathbf{e}_y + \sin\theta \mathbf{e}_z = \begin{bmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_x)\,\mathbf{e}_z = -\sin\theta \mathbf{e}_y + \cos\theta \mathbf{e}_z = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

于是得到

$$\mathbf{g}(\theta \mathbf{e}_x) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

类似的，关于绕y轴转动θ角度可以通过一个实矢量$\omega = \theta \mathbf{e}_y$描述。

$$\mathbf{g}\left(\theta\mathbf{e}_y\right)\mathbf{e}_x = \cos\theta\mathbf{e}_x - \sin\theta\mathbf{e}_y = \begin{bmatrix} \cos\theta \\ 0 \\ -\sin\theta \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}\left(\theta\mathbf{e}_y\right)\mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}\left(\theta\mathbf{e}_y\right)\mathbf{e}_z = \sin\theta\mathbf{e}_x + \cos\theta\mathbf{e}_z = \begin{bmatrix} \sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

于是得到

$$\mathbf{g}\left(\theta\mathbf{e}_y\right) = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}$$

一个特殊旋转

$$\mathbf{g}\left(\varphi\mathbf{e}_z\right)\mathbf{g}\left(\theta\mathbf{e}_y\right) = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi & \sin\theta\cos\varphi \\ \cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}$$

将矢量$\mathbf{e}_z$转为具有极角θ，方位角φ的单位矢量。

对于绕着z轴的$\pi/2$转动，有

$$\mathbf{g}\left(\frac{\pi}{2}\mathbf{e}_z\right) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

即

$$\mathbf{g}\left(\frac{\pi}{2}\mathbf{e}_z\right)\mathbf{e}_x = \mathbf{e}_y$$
$$\mathbf{g}\left(\frac{\pi}{2}\mathbf{e}_z\right)\mathbf{e}_y = -\mathbf{e}_x$$
$$\mathbf{g}\left(\frac{\pi}{2}\mathbf{e}_z\right)\mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z$$

对于任意的转动ω的三维转动矩阵是一个正交的实矩阵：

$$\mathbf{g}\left(\omega\right) \equiv e^{-i\mathbf{I}\cdot\omega}$$

满足$\mathbf{g}^T\left(\omega\right)\mathbf{g}\left(\omega\right) = \mathbf{g}\left(\omega\right)\mathbf{g}^T\left(\omega\right) = 1$，其中

$$\mathbf{I}_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{I}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{I}_z = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

简言之$(\mathbf{I}_\alpha)_{\beta\gamma} = -i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$为厄密生成元。

例如，我们可以很容易验证

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_\alpha) = e^{-i\theta\mathbf{I}_\alpha}(\alpha = x, y, z)$$

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_x) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \overset{\theta\approx 0}{=} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\theta \\ 0 & \theta & 1 \end{bmatrix}$$

$$e^{-i\theta\mathbf{I}_x} = 1 - i\theta\mathbf{I}_x + \cdots \overset{\theta\approx 0}{=} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\theta \\ 0 & \theta & 0 \end{bmatrix}$$

以上我们仅仅考虑的是正当转动，通常其行列式为$\mathbf{g}(\omega) = \mathbf{1}$，除了正当转动，另一个作用在矢量上的操作是空间反演$\mathcal{I}$。如果一个矢量$[v_x, v_y, v_z]^T$在空间反演下改变符号，那么我们说矢量这个矢量$\mathbf{v}$是一个极矢量（polar）；如果说矢量$\mathbf{v}$在空间反演下不变，则称矢量$\mathbf{v}$为轴矢量（axial）或者是赝矢量（pseudo）。例如，如果$\mathbf{a} = [a_x, a_y, a_z]^T$，$\mathbf{b} = [b_x, b_y, b_z]^T$是极矢量，则$\mathbf{a}\times\mathbf{b}$是一个轴矢量。

§4.3 轨道空间中的转动算符

一个在轨道空间中的正规转动ω将任意算符$\hat{A}$转化为

$$e^{-i\hat{\mathbf{L}}\cdot\omega}\hat{A}e^{i\hat{\mathbf{L}}\cdot\omega} = \hat{\mathbf{g}}(\omega)\hat{A}\hat{\mathbf{g}}^{-1}(\omega)$$

其中$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$是轨道空间中的角动量算符，$\hat{\mathbf{g}}(\omega) = e^{-i\hat{\mathbf{L}}\cdot\omega}$是描述轨道空间中转动为$\omega$的转动算符。位置算符

$$\hat{\mathbf{r}} = \begin{bmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{bmatrix}$$

有三个分量且满足

$$\left[\hat{L}_\alpha, \hat{r}_\beta\right] = i\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{r}_\gamma$$

动量算符有三个分量

$$\hat{\mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{bmatrix}$$

同样满足

$$\left[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta\right] = i\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{p}_\gamma$$

位置算符$\hat{\mathbf{r}}$和动量算符$\hat{\mathbf{p}}$都是在轨道空间中的矢量算符。
当一个算符有三个分量，

$$\hat{\mathbf{V}} = \begin{bmatrix} \hat{V}_x \\ \hat{V}_y \\ \hat{V}_z \end{bmatrix}$$

且满足关系

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{V}_\beta] = i \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{V}_\gamma,$$

则称算符$\hat{\mathbf{V}}$为一个在轨道空间的算符矢量，

对于一个一般旋转$\boldsymbol{\omega}$，它作用在任意的矢量算符$\hat{\mathbf{V}}$上为

$$\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{V}} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega}) \begin{bmatrix} \hat{V}_x \\ \hat{V}_y \\ \hat{V}_z \end{bmatrix} \hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega}) \begin{bmatrix} \hat{V}_x \\ \hat{V}_y \\ \hat{V}_z \end{bmatrix} \tag{4.1}$$

$\mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega})$是一个三乘三的转动矩阵作用在三维实矢量上，取矩阵的转置

$$\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega}) = [\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

上式左边表示对每个算符都做转动操作等于右边的矩阵运算。
与之前对单位矢量的转动操作对比：

$$\left[\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_x, \mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_y, \mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_z\right] = \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

对比发现，算符矢量$[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]$与$\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]$服从相同的转换规则。

$$[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z] \overset{\hat{\mathbf{g}}(\boldsymbol{\omega})}{\to} [\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

$$\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right] \overset{\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})}{\to} \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

例如，一个绕z轴转θ角

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right] = \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right] \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

或者

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_x = \cos\theta\mathbf{e}_x - \sin\theta\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_y = \sin\theta\mathbf{e}_x + \cos\theta\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z$$

相应的，算符转动为

$$\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]\begin{bmatrix}\cos\theta & -\sin\theta & 0\\ \sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

显示的写出

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_x &= \cos\theta V_x-\sin\theta V_y\\ \hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_y &= \sin\theta V_x+\cos\theta V_y\\ \hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_z &= V_z\end{aligned}$$

可以重新写为：

$$\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})(\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{n})\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})=\hat{\mathbf{V}}\cdot[\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\mathbf{n}]$$

其中对$\hat{\mathbf{g}}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})=\hat{\mathbf{g}}^{-1}_{\text{orb}}(\boldsymbol{\omega})\mathbf{V}$两边都乘以单位矢量$\mathbf{n}$得到。

以上的讨论都是考虑的是正当转动，其转动矩阵的行列式为1。除了正当转动外，另外的对，算符的操作就是空间反演操作$\mathcal{I}$，空间反演是一个幺正算符

$$\begin{aligned}\mathcal{I}\mathbf{r}\mathcal{I}^{-1} &= -\mathbf{r}\\ \mathcal{I}\mathbf{p}\mathcal{I}^{-1} &= -\mathbf{p}\\ \mathcal{I}\mathbf{L}\mathcal{I}^{-1} &= \mathbf{L}\end{aligned}$$

如果一个矢量$\hat{\mathbf{V}}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]^T$算符在空间反演操作下改变符号，则我们称这个矢量算符$\hat{\mathbf{V}}$是极矢量算符，如果一个算符在空间反演下符号不改变，则称这个算符$\hat{\mathbf{V}}$是一个轴矢量算符亦或者称为赝矢量算符。例如，如果算符如果$\hat{\mathbf{A}}=[\hat{A}_x,\hat{A}_y,\hat{A}_z]^T$，$\hat{\mathbf{B}}=[\hat{B}_x,\hat{B}_y,\hat{B}_z]^T$是极矢量算符，则$\hat{\mathbf{A}}\times\hat{\mathbf{B}}$是一个轴矢量算符。例如$\hat{\mathbf{L}}=\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$是一个轴矢量算符。

最后，给出方程（4.1）的推导。

矢量算符$\hat{\mathbf{V}}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]$在转动$\delta\omega$下的表示为

$$e^{-i\hat{\mathbf{L}}\cdot\delta\omega}\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{m}e^{i\hat{\mathbf{L}}\cdot\delta\omega}\approx\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{m}-i[\hat{\mathbf{L}}\cdot\delta\omega,\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{m}]=\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{m}+\hat{\mathbf{V}}\cdot(\delta\omega\times\mathbf{m})+O\left(\delta\omega^2\right)$$

其中

$$[\hat{\mathbf{L}}\cdot\mathbf{n},\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{m}]=i\mathbf{V}\cdot(\mathbf{n}\times\mathbf{m})$$

特别地：对$\delta\omega=\mathbf{e}_x\delta\theta$有

$$\begin{aligned}e_x^{-i\hat{L}_x\delta\theta}\hat{V}_xe^{i\hat{L}_x\delta\theta} &\approx \hat{V}_x\\ e_y^{-i\hat{L}_x\delta\theta}\hat{V}_ye^{i\hat{L}_x\delta\theta} &\approx \hat{V}_y+\hat{V}_z\delta\theta\\ e_z^{-i\hat{L}_x\delta\theta}\hat{V}_ze^{i\hat{L}_x\delta\theta} &\approx \hat{V}_z-\hat{V}_y\delta\theta\end{aligned}$$

从3×3的矩阵生成元出发$(\mathbf{I}_\alpha)_{\beta\gamma}=-i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$满足对易关系$\left[\mathbf{I}_\alpha,\mathbf{I}_\beta\right]=-i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathbf{I}_\gamma$，有

$$e^{-i\hat{L}_x\delta\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_x\delta\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_x\delta\theta}$$
$$e^{-i\hat{L}_y\delta\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_y\delta\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_y\delta\theta}$$
$$e^{-i\hat{L}_z\delta\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_z\delta\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_z\delta\theta}$$

因此，对有限转动

$$e^{-i\hat{L}_x\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_x\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_x\theta}$$
$$e^{-i\hat{L}_y\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_y\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_y\theta}$$
$$e^{-i\hat{L}_z\theta}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{L}_z\theta}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}_z\theta}$$

更一般的的转动

$$e^{-i\hat{\mathbf{L}}\cdot\omega}[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{i\hat{\mathbf{L}}\cdot\omega}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]e^{-i\mathbf{I}\cdot\omega}$$

§4.4 自旋空间中的转动算符

一个在自旋空间中的正规转动ω将任意算符$\hat{A}$转化为

$$e^{-i\hat{\mathbf{s}}\cdot\omega}\hat{A}e^{i\hat{\mathbf{s}}\cdot\omega}=\hat{\mathbf{g}}(\omega)\hat{A}\hat{\mathbf{g}}^{-1}(\omega)$$

其中$\hat{\mathbf{s}}$是自旋空间中的算符

$$\hat{\mathbf{s}}=\begin{bmatrix}\hat{s}_x\\\hat{s}_y\\\hat{s}_z\end{bmatrix}$$

$\hat{\mathbf{g}}(\omega)=e^{-i\hat{\mathbf{s}}\cdot\omega}$是描述轨道空间中转动$\omega$的算符。三个分量且满足

$$[\hat{s}_\alpha,\hat{s}_\beta]=i\sum_\gamma\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{s}_\gamma$$

当一个算符有三个分量，

$$\hat{\mathbf{V}}=\begin{bmatrix}\hat{V}_x\\\hat{V}_y\\\hat{V}_z\end{bmatrix}$$

且满足关系

$$[\hat{s}_\alpha,\hat{V}_\beta]=i\sum_\gamma\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{V}_\gamma,$$

则称算符$\hat{\mathbf{V}}$为一个在自旋空间的算符矢量。

对于一个一般旋转$\boldsymbol{\omega}$，它作用在任意的矢量算符$\hat{\mathbf{V}}$上为

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{V}} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{\omega})\begin{bmatrix} \hat{V}_x \\ \hat{V}_y \\ \hat{V}_z \end{bmatrix}\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega})\begin{bmatrix} \hat{V}_x \\ \hat{V}_y \\ \hat{V}_z \end{bmatrix}$$

$\mathbf{g}^{-1}(\boldsymbol{\omega})$是一个$3\times 3$的转动矩阵，通常作用在三维实矢量上，取矩阵的转置

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{\omega})[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\boldsymbol{\omega}) = [\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

上面的左边表示的是，对每个算符做转动操作，等于右边对矢量的转动操作。与之前对单位矢量的转动操作对比：

$$\left[\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_x, \mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_y, \mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})\,\mathbf{e}_z\right] = \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

对比发现，算符矢量$[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]$与$\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]$服从相同的转换规则。

$$[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z] \xrightarrow{\hat{\mathbf{g}}(\boldsymbol{\omega})} [\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$
$$\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right] \xrightarrow{\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})} \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]\mathbf{g}(\boldsymbol{\omega})$$

例如，一个绕z轴转θ角

$$\mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right] = \left[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\right]\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

或者

$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_x &= \cos\theta\mathbf{e}_x - \sin\theta\mathbf{e}_y \\ \mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_y &= \sin\theta\mathbf{e}_x + \cos\theta\mathbf{e}_y \\ \mathbf{g}(\theta\mathbf{e}_z)\mathbf{e}_z &= \mathbf{e}_z \end{aligned}$$

相应的，算符转动为

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{\omega})[\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\boldsymbol{\omega}) = [\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z]\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

显示的写出

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_x &= \cos\theta\hat{V}_x - \sin\theta\hat{V}_y \\ \hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_y &= \sin\theta\hat{V}_x + \cos\theta\hat{V}_y \\ \hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\theta\mathbf{e}_z)\hat{V}_z &= \hat{V}_z \end{aligned}$$

可以重新写为：

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\omega)(\hat{\mathbf{V}}\cdot\mathbf{n})\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\omega)=\hat{\mathbf{V}}\cdot[\mathbf{g}(\omega)\mathbf{n}]$$

该等式由$\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\omega)\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\omega)=\mathbf{V}\hat{\mathbf{g}}^{-1}(\omega)$两边同乘以单位矢量$\mathbf{n}$得到。

以上的讨论都是考虑的是正当转动，其转动矩阵的行列式为1。除了正当转动外，另外的操作就是空间反演操作$\mathcal{I}$，空间反演是一个幺正算符

$$\mathcal{I}\hat{\mathbf{s}}\mathcal{I}^{-1}=\hat{\mathbf{s}}$$

如果一个矢量算符$\hat{\mathbf{V}}=[\hat{V}_x,\hat{V}_y,\hat{V}_z]^T$在空间反演操作下改变符号，则我们称这个矢量算符$\hat{\mathbf{V}}$是极矢量算符，如果一个算符在空间反演下符号不改变，则称这个算符$\hat{\mathbf{V}}$是一个轴矢量算符亦或者称为赝矢量算符。例如，如果算符如果$\hat{\mathbf{A}}=[\hat{A}_x,\hat{A}_y,\hat{A}_z]^T$，$\hat{\mathbf{B}}=[\hat{B}_x,\hat{B}_y,\hat{B}_z]^T$是极矢量算符，则$\hat{\mathbf{A}}\times\hat{\mathbf{B}}$是一个轴矢量算符。举个粒子就是$\hat{\mathbf{s}}$是一个轴矢量算符。

自旋和轨道关于轴$\boldsymbol{\omega}$转动角度$|\boldsymbol{\omega}|$的联合操作将算符$\hat{A}$变为

$$e^{-i\hat{\mathbf{J}}\cdot\boldsymbol{\omega}}\hat{A}e^{i\hat{\mathbf{J}}\cdot\boldsymbol{\omega}}=\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{orb}}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{\omega})\hat{A}\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{s}}^{-1}(\boldsymbol{\omega})\hat{\mathbf{g}}_{\mathrm{orb}}^{-1}(\boldsymbol{\omega}),$$

这里$\hat{\mathbf{J}}=\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{s}}$。

§4.5 算符的转动操作

一个绕着z轴由轨道和自旋联合转动不变的哈密顿量H，其在动量空间的矩阵表示为：

$$\mathbf{H}=v_x(k_x\sigma_x+k_y\sigma_y)$$

定义联合操作为：

$$\hat{g}(\omega)=\hat{g}_{\mathrm{orb}}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{s}}(\omega)$$

那么有

$$\hat{g}_{\mathrm{orb}}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{s}}(\omega)\hat{H}\hat{g}_{\mathrm{s}}^{-1}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{orb}}^{-1}(\omega)=\hat{H}$$

对于绕z轴转动θ角度的转动：$\omega=\mathbf{e}_z\theta$

$$\hat{g}_{\mathrm{s}}(\omega)=e^{-i\theta\hat{s}_z}=e^{-i\theta\sigma_z/2}$$

$$e^{-i\theta\sigma_z/2}|A\rangle=e^{-i\theta/2}|A\rangle$$
$$e^{-i\theta\sigma_z/2}|B\rangle=e^{i\theta/2}|B\rangle$$

对于格林函数

$$\begin{aligned}\hat{g}_{\mathrm{orb}}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{s}}(\omega)\hat{G}\hat{g}_{\mathrm{s}}^{-1}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{orb}}^{-1}(\omega)&=\hat{g}_{\mathrm{orb}}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{s}}(\omega)\frac{1}{z-\hat{H}}\hat{g}_{\mathrm{s}}^{-1}(\omega)\hat{g}_{\mathrm{orb}}^{-1}(\omega)\\&=\frac{1}{z-\hat{H}}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}_1, \alpha | \hat{G} | \mathbf{r}_2, \beta \rangle &= \langle \hat{g}\left(\mathbf{r}_1, \alpha\right) | \hat{g}\hat{G}\hat{g}^{-1} | \hat{g}\left(\mathbf{r}_2, \beta\right) \rangle \\
&= \langle (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_1, \mathbf{g}_{\text{pse}}\alpha) | \hat{G} | (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_2, \mathbf{g}_{\text{pse}}\beta) \rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}_1, A | \hat{G} | \mathbf{r}_2, A \rangle &= \langle (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_1, \mathbf{g}_{\text{pse}}A) | \hat{G} | (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_2, \mathbf{g}_{\text{pse}}A) \rangle \\
&= \langle \mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_1, A | \hat{G} | \mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_2, A \rangle \\
\mathbf{G}_{AA}\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right) &= \mathbf{G}_{AA}\left(\mathbf{g}_{\text{orb}}\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right)\right) \\
\mathbf{G}_{AA}\left(\mathbf{r}\right) &= \mathbf{G}_{AA}\left(\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}_1, A | \hat{G} | \mathbf{r}_2, B \rangle &= \langle (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_1, \mathbf{g}_{\text{pse}}A) | \hat{G} | (\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_2, \mathbf{g}_{\text{pse}}B) \rangle \\
&= e^{i\theta/2} \langle \mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_1, A | \hat{G} | \mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}_2, A \rangle \\
\mathbf{G}_{AB}\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right) &= e^{i\theta/2}\mathbf{G}_{AB}\left(\mathbf{g}_{\text{orb}}\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right)\right) \\
\mathbf{G}_{AA}\left(\mathbf{r}\right) &= e^{i\theta/2}\mathbf{G}_{AB}\left(\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}\right) \\
e^{-i\theta_{\mathrm{r}}/2}\mathbf{G}_{AB}\left(\mathbf{r}\right) &= \mathbf{G}_{AB}\left(\mathbf{g}_{\text{orb}}\mathbf{r}\right)
\end{aligned}
$$

以及

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathbf{r}}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}|\mathbf{r}\rangle\right) = \hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}(\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}^{-1}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}})|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}|\mathbf{r}\rangle \\
\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}(\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}^{-1}\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}})|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}(\mathbf{R}_{\text{orb}}\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{R}_{\text{orb}}\mathbf{r}\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}|\mathbf{r}\rangle
\end{aligned}
$$

因此

$$
\hat{\mathcal{R}}_{\text{orb}}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{R}_{\text{orb}}\mathbf{r}\rangle
$$

§4.6 平移操作

存在一操作$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})$满足

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

这种操作称之为无穷小平移操作。其对任意态矢$|\alpha\rangle$的作用为:

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})|\alpha\rangle &= \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) \int d\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|\alpha\rangle = \int d\mathbf{x}|\mathbf{x} + \mathbf{dx}\rangle\langle\mathbf{x}|\alpha\rangle \\
&= \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) \int d\mathbf{x}|\mathbf{x} - \mathbf{dx}\rangle\langle\mathbf{x} - \mathbf{dx}|\alpha\rangle = \int d\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x} - \mathbf{dx}|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

根据态势的归一性$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$，则平移之后的态$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})|\alpha\rangle$

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{\mathcal{J}}^{\dagger}(d\mathbf{x})\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})|\alpha\rangle = 1 \\
\Rightarrow \hat{\mathcal{J}}^{\dagger}(d\mathbf{x})\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) = 1
\end{aligned}
$$

因此，要求无穷小平移是幺正的。此外两个相继的无穷小平移满足

$$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}_2)\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}_1)|\mathbf{x}\rangle = \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}_1)\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}_2)|\mathbf{x}\rangle = \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_2)|\mathbf{x}\rangle$$

因此两次无穷小平移可以通过一个单一的平移操作得到。

考虑一个相反方向的平移，那么这个相反方向的平移和原平移的逆操作相同

$$\hat{\mathcal{J}}(-d\mathbf{x}) = \hat{\mathcal{J}}^{-1}(d\mathbf{x})$$

当无穷小平移$d\mathbf{x} \to \mathbf{0}$时，那么该平移操作的作用就化为恒等操作

$$\lim_{d\mathbf{x}\to\mathbf{0}} \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) = 1$$

$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})$与单位算符之差是$d\mathbf{x}$的一级无穷小量。如果将无穷小平移算符取为

$$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) = 1 - i\hat{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{x}$$

其中$\hat{\mathbf{K}}$是厄密算符。根据上式，可以导出$\hat{\mathbf{K}}$与$\hat{\mathbf{r}}$之间的关系。

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

则得到对易关系$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})]$

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})]|\mathbf{x}\rangle = d\mathbf{x}|\mathbf{x} + d\mathbf{x}\rangle \approx d\mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle$$

因此得到算符恒等式

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x})] = d\mathbf{x}$$

进而得到

$$[\hat{\mathbf{r}}, 1 - i\hat{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{x}] = d\mathbf{x}$$
$$i\hat{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{dx}\hat{\mathbf{r}} - i\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{x} = d\mathbf{x}$$

从而得到上述的对易关系式

$$[r_\alpha, K_\beta] = i\delta_{\alpha\beta}$$

借助经典力学中借用的概念：动量是一个无穷小平移的生成元，在经典力学中的一个无穷小平移可以看作是一个正则变换

$$\mathbf{X} = \mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{P} = \mathbf{p}$$

生成函数

$$F(\mathbf{X}, \mathbf{P}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}$$

求得，该生成函数与$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) = 1 - i\hat{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{x}$类似。$\mathbf{x} \cdot \mathbf{P}$与恒等变换对应，$\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}$与$-i\hat{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{x}$对应。无穷小平移算符与动量关系

$$\hat{\mathcal{J}}(d\mathbf{x}) = 1 - i\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}$$

而通常连续的幺正操作和哈密顿量对易会得到守恒量。哈密顿量和平移算符对易得到系统的动量守恒，哈密顿量和转动算符对易得到系统的角动量守恒。

进一步，哈密顿量与动量对易，哈密顿量则在该动量表象下可以写成对角阵，即哈密顿量与动量共用一组本征态。哈密顿量的本征态就是动量的本征态。

本征态为什么可以有多种写法，因为每个本征能量都是简并的，简并的本征态所构成的子空间中本征态的任何线性组合都是该本征能量对应的本征态，简并是无穷的。

因此，当哈密顿量的能级存在简并时，本征态的写法不唯一，存在多种写法。

§4.7 晶格对称性

晶格平移作为一种离散的对称性，可以导出Bloch定理。

考虑一维周期势，其中$V(r \pm a) = V(r)$，存在一平移操作$\hat{\tau}$，满足

$$\hat{\tau}(l)^{\dagger}\hat{r}\hat{\tau}(l) = \hat{r} + l$$

$$\hat{\tau}(l)|x\rangle = |x + l\rangle$$

以及

$$\hat{\tau}(l)^{\dagger}\hat{V}(x)\hat{\tau}(l) = \hat{V}(x + l)$$

当平移距离与晶格长度相等时，即$l = a$，则存在

$$\hat{\tau}(a)^{\dagger}\hat{V}(x)\hat{\tau}(a) = \hat{V}(x + a) = \hat{V}(x)$$

因为哈密顿量的动能部分在平移下是不变的，所以整个哈密顿量满足：

$$\hat{\tau}(a)^{\dagger}\hat{H}\hat{\tau}(a) = \hat{H}$$

因为$\hat{\tau}(a)$是幺正的，所以

$$[\hat{\tau}(a), \hat{H}] = 0$$

即哈密顿量和$\hat{\tau}(a)$有相同的本征值函数，且$\hat{\tau}(a)$的本征值是一个模为1的复数。考虑当相邻两个格点之间势垒高度变成无穷大时的周期势。此时电子完全定位于晶格中的一个格点中，而这个格点态很自然的可以用来描述电子的基态，即假设电子此时处于第n个格点，此时描述电子的态为$|n\rangle$，能量本征态满足$\hat{H}|n\rangle = E|n\rangle$，此时波函数局域在第$n$个格点附近为$\langle x|n\rangle$，类似的，电子处于另外一个格点处有类似的态，且能量相同。即有相同能量E的基态是无穷多的，因为格点无穷多。且该态$|n\rangle$不是$\hat{\tau}(a)$的本征态，因为$\hat{\tau}(a)|n\rangle = |n + 1\rangle$。因为不同的$|n\rangle$都是能量的本征态，因此构造一个线性组合为

$$|\theta\rangle \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle$$

其中θ为实数，取值范围为$-\pi \le \theta \le \pi$。显然，这个态$|\theta\rangle$是哈密顿量H的本征态。而对于$\hat{\tau}(a)$

$$\hat{\tau}(a)|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n+1\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i(n-1)\theta}|n\rangle = e^{-i\theta}|\theta\rangle$$

然而真实的相邻格点之间的势垒高度只会是有限高度，因此电子总有几率穿越这些势垒。电子穿越势垒所体现为哈密顿量的非对角矩阵元非零：

$$\langle n \pm 1|\hat{H}|n\rangle = -\Delta$$

因为具有平移不变性，哈密顿量在任意的基下的对角元都相等

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = E$$

显然基$|n\rangle$不再$\hat{H}$的本征基矢

$$\hat{H}|n\rangle = E|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle$$

而对于线性组合

$$|\theta\rangle \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle$$

仍然是$\hat{\tau}(a)$的本征矢，而对于$\hat{H}$

$$\begin{aligned}\hat{H}|\theta\rangle &= \hat{H}\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle = E\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle - \Delta\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n+1\rangle - \Delta\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n-1\rangle \\ &= [E - \Delta(e^{i\theta} + e^{-i\theta})]\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle = [E - \Delta(e^{i\theta} + e^{-i\theta})]|\theta\rangle \\ &= (E - 2\Delta\cos\theta)|\theta\rangle\end{aligned}$$

$|\theta\rangle$仍然是能量的本征值，只是能量本征值修正为$E - 2\Delta\cos\theta$，能量本征值依赖于连续的实参量θ。且能谱不在是为E的简并，而是再$E - 2\Delta$和$E + 2\Delta$之间存在能量本征值的连续分布。从而形成了布里渊区。

对于波函数

$$\langle x|\hat{\tau}(a)|\theta\rangle = \langle x - a|\theta\rangle = e^{-i\theta}\langle x|\theta\rangle$$

设$\langle x|\theta\rangle = e^{ikx}u_k(x)$，取$\theta = ka$

$$\begin{aligned}e^{-ika}e^{ikx}u_k(x) &= e^{ik(x-a)}u_k(x-a) \\ &\Rightarrow u_k(x) = u_k(x-a)\end{aligned}$$

Bloch定理的重要条件：作为$\hat{\tau}(a)$的一个本征矢，$|\theta\rangle$的波函数可以写作平面波e^{ikx}乘以一个以周期为a的周期函数。

该条件仅仅要求$|\theta\rangle$作为$\hat{\tau}(a)$的本征矢，且本征值为$e^{-i\theta}$。而对于本征方程

$$\hat{H}|\theta\rangle = (E - 2\Delta\cos ka)|\theta\rangle$$

波函数$\langle x|\theta\rangle = e^{ikx}u_k(x)$是一个平面波，但是该平面波受到了一个周期函数$u_k(x)$调制，以及传播波矢量$k$所表征，

第五章　从紧束缚模型到连续模型

对于任意一个由N个原胞以及原胞内有M个轨道组成的晶格体系，我们用$\mathbf{R}_n(n=1,2,\cdots,N)$来标记第$N$个原胞的原点，$\mathbf{R}_{n\alpha}=\mathbf{R}_n+\tau_\alpha$表示第$n$个原胞第$\alpha$个轨道的位置，具体的来说，$\alpha=1,2,\cdots,M$来标记在同一个原胞中的$M$轨道，$\tau_\alpha$是原胞内第$\alpha$个原子相对于原胞原点的相对位移。我们用波函数$|\mathbf{R}_{n,\alpha}\rangle=|\mathbf{R}_n,\alpha\rangle$标记第$n$个原胞中轨道为$\alpha$的基矢。并且满足正交归一化关系$\langle\mathbf{R}_{n,\beta}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle=\delta_{n,m}\delta_{\beta,\alpha}$。由于晶体哈密顿量$\hat{H}$具有平移不变性，跳跃积分$t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}}\equiv\langle\mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle=t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)$仅仅取决于$\beta,\alpha$以及$\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m$。比如，对于$\alpha=\beta,n=m$，即我们众所皆知在位势能$\varepsilon_{m\alpha}=t_{\mathbf{R}_{m\alpha},\mathbf{R}_{m\alpha}}$。根据平移不变性，定义平移算符：$e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}$，其中$\mathbf{R}_0$是一个倒格矢，将平移算符作用在波函数$|\mathbf{R}\rangle$得到：

$$\begin{aligned}
e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{R}\rangle &= \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{R}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{R}\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{k}\rangle e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{p}} |\mathbf{p}\rangle e^{-i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}_0)} \\
&= |\mathbf{R}+\mathbf{R}_0\rangle
\end{aligned}$$

此外，其厄密共轭为：

$$\left[e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{R}\rangle\right]^\dagger = (\langle\mathbf{R}|e^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}) = \langle\mathbf{R}+\mathbf{R}_0|$$

根据哈密顿量满足的平移不变性：$e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}\hat{H}=\hat{H}e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}$

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= e^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}\hat{H}e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0} \\
\langle\mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle &= \langle\mathbf{R}_{n,\beta}|e^{i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}\hat{H}e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle \\
&= \langle\mathbf{R}_{n,\beta}+\mathbf{R}_0|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}+\mathbf{R}_0,\alpha'\rangle
\end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle &= H_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m) = t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \\
\langle\mathbf{R}_{n,\beta}+\mathbf{R}_0|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}+\mathbf{R}_0,\alpha'\rangle &= H_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)
\end{aligned}$$

此外，实空间的基矢和Bloch基矢内积：

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{p},\beta|e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle &= \langle\mathbf{p},\beta|e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle \\
&= e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_n}\langle\mathbf{R}_n,\beta|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N} e^{-i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_0)}\langle\mathbf{R}_n,\beta|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}}e^{-i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{R}_m+\mathbf{R}_0)}\delta_{\beta\alpha}
\end{aligned}$$

通过离散Fourier变换，我们将实空间的基矢变换到Bloch基矢，这里存在两种不同的变换规则：

$$|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_n}|\mathbf{R}_n,\alpha\rangle,$$
$$|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{n,\alpha}}|\mathbf{R}_n,\alpha\rangle,$$

两种变换仅仅相差一个相位

$$|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} = e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}}$$

无论是哪一种定义，在Bloch基下，使用$(1/N)\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_n} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$满足正交归一关系$\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$，证明如下

$$\begin{aligned}{}_{\mathrm{I}}\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N}\sum_{m}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m}\langle\mathbf{R}_n,\beta|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_n}\delta_{\beta\alpha} \\ &= \delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\end{aligned}$$

按照傅里叶变换的规范选取，在第一组规范下正交归一关系已经证明为：

$${}_{\mathrm{I}}\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} = \delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$$

第二组关系：

$${}_{\mathrm{II}}\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} = {}_{\mathrm{I}}\langle\mathbf{q},\beta|e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta}e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} = e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta}e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}\delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$$

讨论：首先对$\mathbf{p}\neq\mathbf{q}$或者$\alpha\neq\beta$，因为$\delta_{\beta\alpha}=0, \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}=0$所以

$${}_{\mathrm{II}}\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} = e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta}e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}\delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} = \delta_{\beta\alpha}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} = 0$$

成立。

当$\mathbf{p}=\mathbf{q}$并且$\alpha=\beta$，因为$\delta_{\alpha\alpha}=1, \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}}=1$，且$e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha}e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha}=e^0=1$所以

$${}_{\mathrm{II}}\langle\mathbf{p},\alpha|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} = e^{-i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha}\delta_{\alpha\alpha}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}} = \delta_{\alpha\alpha}\delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}} = 1$$

因此，无论选择那一组规范变换，都满足正交归一关系，那么第二组正交关系的表示

$$
\begin{aligned}
{}_{\mathrm{II}}\langle \mathbf{q},\beta|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N}\sum_{m}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\beta}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{m,\alpha}} \langle \mathbf{R}_n,\beta|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N}\sum_{m}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\beta}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{m,\alpha}} \delta_{\beta\alpha}\delta_{nm} \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\beta}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{n,\alpha}} \delta_{\beta\alpha} \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\tau_\beta-\tau_\alpha)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\alpha}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{n,\alpha}} \delta_{\beta\alpha} \\
&= e^{-i\mathbf{q}\cdot(\tau_\beta-\tau_\alpha)}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\delta_{\beta\alpha} \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\delta_{\beta\alpha}
\end{aligned}
$$

这里稍微麻烦了一点。

对于任意的一个倒格矢$\mathbf{P}$，满足$e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_n}=1$，即Bolch态满足平移不变性$|\mathbf{p}+\mathbf{P},\alpha\rangle=|\mathbf{p},\alpha\rangle$，于是可以将$\mathbf{p}$限制在第一布里渊区，其中$\mathbf{p}$所允许的取值与原胞的数目$N$相等，因此，总的Bolch态$\{|\mathbf{p},\alpha\rangle\}$的数目与实空间的基矢$\{|\mathbf{R}_n,\alpha\rangle\}$的数目一致为$NM$个。在Bloch基矢下，晶体哈密顿量$\hat{H}$的矩阵元是对角的

$$
\begin{aligned}
{}_{\mathrm{I}}\langle \mathbf{q},\beta|\hat{H}|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m} \langle \mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m} t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{L}_n+\mathbf{R}_m)} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_m} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{m} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_m} \sum_{n} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_{n} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&\equiv \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} H^{I}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})
\end{aligned}
$$

其中

$$\mathbf{L}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$$

上述推导过程运用了两次变量替换。上面证明了哈密顿量$\hat{H}$在动量空间中是对角的，此外，根

据式子$t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \equiv \langle \mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle = t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$，于是

$$
\begin{aligned}
{}_{\mathrm{I}}\langle \mathbf{q},\beta|\hat{H}|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{I}} &= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_n}-\mathbf{R_m})} t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_n}-\mathbf{R_m})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} H^{\mathrm{I}}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})
\end{aligned}
$$

其中

$$
H^{\mathrm{I}}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_n}-\mathbf{R_m})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}}
$$

同理对于在第二组规范变化下的晶格哈密顿量的矩阵元为

$$
\begin{aligned}
{}_{\mathrm{II}}\langle \mathbf{q},\beta|H|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\beta}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{m,\alpha}} \langle \mathbf{R}_{n,\beta}|\hat{H}|\mathbf{R}_{m,\alpha}\rangle \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{n,\beta}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_{m,\alpha}} t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha} t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{L}_n+\mathbf{R}_m)} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_m} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_m} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{m} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{p}\cdot\tau_\alpha} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{m} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{R}_{m,\alpha}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} H^{\mathrm{II}}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})
\end{aligned}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
{}_{\mathrm{II}}\langle \mathbf{q},\beta|H|\mathbf{p},\alpha\rangle_{\mathrm{II}} &= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}_n} t_{\beta\alpha}(\mathbf{L}_n) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot\tau_\beta} e^{i\mathbf{q}\cdot\tau_\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_n}-\mathbf{R_m})} t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{\mathbf{n},\beta}-\mathbf{R}_{\mathbf{m},\alpha})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \\
&= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} H^{\mathrm{II}}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})
\end{aligned}
$$

即：

$$H^{\mathrm{II}}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{\mathbf{n},\beta}-\mathbf{R}_{\mathbf{m},\alpha})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}}$$

综上所述，在两组规范下的哈密顿量的矩阵元表示为

$$[\mathbf{H}^{\mathrm{I}}(\mathbf{q})]_{\beta\alpha} = \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_\mathbf{n}-\mathbf{R}_\mathbf{m})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \tag{5.1}$$

$$[\mathbf{H}^{\mathrm{II}}(\mathbf{q})]_{\beta\alpha} = \sum_n e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{\mathbf{n},\beta},\mathbf{R}_{\mathbf{m},\alpha})} t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \tag{5.2}$$

这里$\mathbf{H}(\mathbf{q})$表示的是M-轨道的紧束缚哈密顿量，它是一个$M\times M$的矩阵。

因为在两种规范下的基矢量相差一个相位因子，因此，他们相应的紧束缚的哈密顿量矩阵元同样相差一个相位因子$[\mathbf{H}^{\mathrm{II}}(\mathbf{q})]_{\beta\alpha} = [\mathbf{H}^{\mathrm{I}}(\mathbf{q})]_{\beta\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\tau_\beta-\tau_\alpha)}$。

不论在那一组规范下定义的基矢，紧束缚哈密顿量$H_{\beta\alpha}(\mathbf{q})$都与规范选取无关，因为这个交叠积分$t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} \equiv t_{\beta\alpha}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)$只是依赖于$\beta\alpha$以及$\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m$，根据交叠积分的性质$t_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}} = t^*_{\mathbf{R}_{n\beta},\mathbf{R}_{m\alpha}}$(本质上是因为晶体哈密顿量的厄密性)确保了紧束缚哈密顿量$\mathbf{H}(\mathbf{q})$是厄密的，即

$$H_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) = H^*_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$$

真实的晶体哈密顿量为

$$H = \sum_\mathbf{p}\sum_{\beta,\alpha} |\mathbf{q},\beta\rangle H_{\beta\alpha}(\mathbf{q})\langle\mathbf{p},\alpha|$$

根据方程（5.2，矩阵的求和跑遍了所有的原胞。为了计算$H_{\beta\alpha}(\mathbf{q})$，我们只需要考虑一个固定原胞的$\alpha$原子轨道$|\mathbf{R}_m,\alpha\rangle$，并将电子从其他原胞的任意态$\{|\mathbf{R}_n,\beta\rangle\}$ 跃迁到该态的跃迁积分乘上相应的跃迁传播相位因子(对于第一种规范下的相位为$e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)}$，第二种规范下的相位因子为$e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{n\beta}-\mathbf{R}_{m\alpha})}$)，最后将所有原胞求和即可得到紧束缚下的哈密顿量。

通过对角化这个$M\times M$的矩阵$\mathbf{H}(\mathbf{q})$，我们即可获得M个轨道的本征值$E_m(\mathbf{q})$以及M个本征态$\mathbf{u}_m$，并且满足归一化关系$\mathbf{u}_n^\dagger\mathbf{u}_m = \delta_{nm}$，这里$m = 1,2,\cdots,M$。晶体哈密顿量拥有相同的能谱$\{E_m(\mathbf{q})\}$，且晶体哈密顿量的本征态为：

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = \sum_\alpha u_m^\alpha|\mathbf{q},\alpha\rangle \Rightarrow \langle\psi_{\mathbf{q},m}|\psi_{\mathbf{p},n}\rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\delta_{m,n}$$

其中，u_m^α是本征矢量$\mathbf{u}_m$的第α个分量。在实空间中找到电子的概率

$$\psi_m(\mathbf{R}) = \langle\mathbf{R},\beta|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = \sum_\alpha u_m^\alpha\langle\mathbf{R},\beta|\mathbf{q},\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}u_m^\beta e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{q}}$$

$$|\psi_m(\mathbf{R})|^2 = \frac{|u_m^\beta|^2}{N}$$

上面波函数的含义是，在第$\mathbf{R}$原胞处，第β轨道找到电子的概率是$|u_m^\beta|^2/N$。即波函数是轨道分辨的空间分布。在每个轨道中找到电子的概率不一样。$|u_m^\beta|^2$表示第m轨道找到电子的概率，而上式也表明波函数在实空间中的分布是均匀的，根据晶格平移不变性，在每个原胞中找到电子的概率是$1/N$。

具体的如下

总的晶体哈密顿量为H

$$H=\sum_{\mathbf{q}}\sum_{\beta\alpha}|\mathbf{q},\beta\rangle H_{\beta\alpha}(\mathbf{q})\langle\mathbf{q},\alpha|=\sum_{\mathbf{q}}[|\mathbf{q},1\rangle,\cdots,|\mathbf{q},M\rangle]\mathbf{H}(\mathbf{q})\begin{bmatrix}\langle\mathbf{q},1|\\ \vdots\\ \langle\mathbf{q},M|\end{bmatrix}.$$

通过对角化$M\times M$的矩阵$\mathbf{H}(\mathbf{q})$，我们得到M个本征值$E_m(\mathbf{q})$和M个本征态$\mathbf{u}_m$。并且本征态满足$\mathbf{u}_n^\dagger\mathbf{u}_m=\delta_{nm}$，其中$n,m=1,2,\cdots,M$。因此，总的标量哈密顿量$H$的本征值为$E_m(\mathbf{q})$，本征态为

$$\begin{aligned}|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle&=\sum_{\alpha}u_m^{\alpha}|\mathbf{q},\alpha\rangle\\ &\Rightarrow\langle\psi_{\mathbf{q},m}|\psi_{\mathbf{p},n}\rangle=\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\delta_{m,n},\end{aligned}$$

对于第一行公式的理解，其中，

$$\begin{aligned}|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle&=|\mathbf{q}\rangle\otimes\psi_m\\ |\mathbf{q},\alpha\rangle&=|\mathbf{q}\rangle\otimes\mathbf{u}_\alpha\end{aligned}$$

本质上是

$$\begin{aligned}\psi_m&=\sum_{\alpha}u_m^{\alpha}\mathbf{u}_\alpha\\ \psi_m^{\beta}&=\sum_{\alpha}u_m^{\alpha}u_\alpha^{\beta}\end{aligned}$$

$\mathbf{u}_m$是$\mathbf{H}(\mathbf{q})$的一个本征值为$E_m(\mathbf{k})$所对应的归一化的本征矢，并且其行数为M行，将所有本征值对应的本征矢构成一个幺正矩阵$\mathbf{U}=|\mathbf{u_1},\mathbf{u_2},\cdots,\mathbf{u}_M\rangle$，满足

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{U}&=\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{k})_{\text{diag}}\\ \mathbf{H}(\mathbf{k})&=\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{k})_{\text{diag}}\mathbf{U}^{-1}\end{aligned}$$

因此

$$H=\sum_{\mathbf{q}}\sum_{\beta\alpha}|\mathbf{q},\beta\rangle H_{\beta\alpha}(\mathbf{q})\langle\mathbf{q},\alpha|=\sum_{\mathbf{q}}[|\mathbf{q},1\rangle,\cdots,|\mathbf{q},M\rangle]\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}\mathbf{U}^{-1}\begin{bmatrix}\langle\mathbf{q},1|\\ \vdots\\ \langle\mathbf{q},M|\end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle&=[|\mathbf{q},1\rangle,\cdots,|\mathbf{q},M\rangle]\mathbf{U}\\ &=\sum_{\alpha}|\mathbf{q},\alpha\rangle u_m^{\alpha}\end{aligned}$$

这组新的基式满足：

$$\langle\psi_{\mathbf{q},\beta}|\psi_{\mathbf{p},\alpha}\rangle=\delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}\delta_{\beta,\alpha}$$

这里的u_m^α表示的是$|\mathbf{u_1},\mathbf{u_2},\cdots,\mathbf{u}_M\rangle$在这个矩阵中，第$m$列的本征矢中的第$\alpha$个分量。

如何理解，首先，一个哈密顿量，选取一组完备的基$|\mathbf{q},\beta\rangle$，将哈密顿量的坐标给出（即在这组基下的矩阵给出$\sum_\mathbf{q}\mathbf{H}(\mathbf{q})$），但是我们希望能够得到一组对角化的矩阵表示$\sum_\mathbf{q}\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}$，哈密顿量在自身表象下写出来的矩阵表示就是对角的，这样问题就转化为：寻找到一组非常好的基$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle$，让整个哈密顿量在这组基下是对角的，然后找到新的基$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle$与$|\mathbf{q},\beta\rangle$之间满足的关联)，换个理解为，找到一组幺正变换，使得

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle=\hat{\mathbf{U}}|\mathbf{q},\beta\rangle$$

这里注意$|\mathbf{q},\beta\rangle$是1列，$N*M$行的行矢量。

为了加深理解，以二能级哈密顿量$\mathbf{s}_x$举例，假设此时哈密顿量为$\hat{H}=\hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{s}}_x$，在动量空间中哈密顿量：

$$\mathbf{H}=\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}\sum_{\beta,\alpha}|\mathbf{q},\beta\rangle\langle\mathbf{q},\beta|\hat{\mathbf{q}}\mathbf{s}_x|\mathbf{q}',\alpha\rangle\langle\mathbf{q}',\alpha|=\sum_{\mathbf{q}}\sum_{\alpha,\beta}|\mathbf{q},\alpha\rangle\mathbf{H}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})\langle\mathbf{q},\beta|$$

其中

$$\mathbf{H}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})=\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{q}\mathbf{s}_x|\mathbf{q},\alpha\rangle$$

显然

$$\mathbf{H}(\mathbf{q})=\mathbf{q}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$$

本征值为$E_m=\pm\mathbf{q}$，矩阵的归一化的本征函数为$\mathbf{u}_m$：

$$\mathbf{u}_1=\begin{pmatrix}u_1^1\\u_1^2\end{pmatrix};\mathbf{u}_2=\begin{pmatrix}u_2^1\\u_2^2\end{pmatrix}$$

这里

$$u_1^1=\frac{1}{\sqrt{2}};u_1^2=\frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$u_2^1=\frac{1}{\sqrt{2}};u_2^2=-\frac{1}{\sqrt{2}}$$

其中$\mathbf{u}_m$表示第m个本征值对应的本征函数，u_m^α中用上标α来表示第m个本征函数$\mathbf{u}_m$中的第α个分量，例如：

$$\mathbf{U}=\begin{pmatrix}u_1^1&u_2^1\\u_1^2&u_2^2\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}$$
$$\mathbf{U}^{-1}=\mathbf{U}$$

$$\psi_m^\beta=\sum_\alpha u_m^\alpha u_\alpha^\beta$$

将$\mathbf{H}(\mathbf{q})$其对角化得到

$$\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}=\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{q})\mathbf{U}^{-1}$$

该对角阵的本征值$E_m = \pm\mathbf{q}$，本征矢为

$$\psi_1 = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}; \psi_2 = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

不难发现

$$\psi_1 = \mathbf{U}\mathbf{u}_1$$
$$\psi_2 = \mathbf{U}\mathbf{u}_2$$

$$\psi_m^\beta = \sum_\alpha u_m^\alpha u_\alpha^\beta$$

因此：

$$\psi_m = \mathbf{U}\mathbf{u}_m$$
$$\psi_m^\beta = \sum_\alpha u_m^\alpha u_\alpha^\beta$$

将其写为态矢量形式：

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = \sum_\alpha u_m^\alpha |\mathbf{q},\alpha\rangle$$

等价于

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = |\mathbf{q}\rangle \otimes \psi_m$$
$$|\mathbf{q},\alpha\rangle = |\mathbf{q}\rangle \otimes \mathbf{u}_\alpha$$

而

$$\psi_m = \sum_\alpha u_m^\alpha \mathbf{u}_\alpha$$
$$\psi_m^\beta = \sum_\alpha u_m^\alpha u_\alpha^\beta$$

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = \sum_\alpha u_m^\alpha |\mathbf{q},\alpha\rangle$$

$$|\psi_{\mathbf{q},m}\rangle = \mathbf{U}|\mathbf{q},\alpha\rangle$$
$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}u_1^1 & u_2^1\\ u_1^2 & u_2^2\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

$$|\psi_{\mathbf{q},1}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\psi_{\mathbf{q},2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

存在一组新的基矢：$|\psi_{\mathbf{q},\beta}\rangle$满足以下关系：

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha,\beta} |\mathbf{q},\beta\rangle\langle\mathbf{q},\beta|\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{H}(\mathbf{q})\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}|\mathbf{q},\alpha\rangle\langle\mathbf{q},\alpha| \\
&= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha,\beta} (\mathbf{U}|\mathbf{q},\beta\rangle\langle\mathbf{q},\beta)|)^{-1}\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}(\mathbf{U}|\mathbf{q},\alpha\rangle\langle\mathbf{q},\alpha|)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \sum_{\mathbf{q},\alpha,\beta} |\psi_{\mathbf{q},\beta}\rangle\langle\psi_{\mathbf{q},\beta}|\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}|\psi_{\mathbf{q},\alpha}\rangle\langle\psi_{\mathbf{q},\alpha}| \\
&= \sum_{\mathbf{q},\alpha} |\psi_{\mathbf{q},\alpha}\rangle\langle\psi_{\mathbf{q},\alpha}|\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{diag}}|\psi_{\mathbf{q},\alpha}\rangle\langle\psi_{\mathbf{q},\alpha}|
\end{aligned}$$

通常可以选取一组离散的晶格基矢为$|\mathbf{R}_n, \alpha\rangle$，其在时间反演下不变。其Bloch基矢在时间反演下为$\mathcal{T}|\mathbf{q}, \alpha\rangle = | - \mathbf{q}, \alpha\rangle$，

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle &= \hat{\mathcal{T}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}|\mathbf{R}_n, \alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} \hat{\mathcal{T}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}\hat{\mathcal{T}}^{-1}\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{R}_n, \alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}|\mathbf{R}_n, \alpha\rangle \\
&= | - \mathbf{q}, \alpha\rangle
\end{aligned}$$

因此哈密顿量在满足时间反演下不变。

$$\begin{aligned}
\langle\mathbf{q}, \beta|H|\mathbf{q}, \alpha\rangle &= \mathbf{H}(\mathbf{q}) \\
\langle-\mathbf{q}, \beta|H| - \mathbf{q}, \alpha\rangle &= \mathbf{H}(-\mathbf{q}) \\
(\langle\mathbf{q}, \beta|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger})H\left(\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle\right) &= \langle\mathbf{q}, \beta|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}H\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle^* = \mathbf{H}(\mathbf{q})^*
\end{aligned}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{q})^* = \mathbf{H}(-\mathbf{q})$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{T}}\left(\langle\mathbf{q}, \beta|H|\mathbf{q}, \alpha\rangle\right)\hat{\mathcal{T}}^{-1} &= \langle\hat{\mathcal{T}}\mathbf{q}, \beta|\hat{H}\hat{\mathcal{T}}\mathbf{q}, \alpha\rangle = \langle\hat{\mathcal{T}}\mathbf{q}, \beta|H\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle \\
&= \left(\langle\mathbf{q}, \beta|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\right)\hat{H}\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle \\
&= \langle\mathbf{q}, \beta|\hat{\mathcal{T}}^{\dagger}\hat{H}\hat{\mathcal{T}}|\mathbf{q}, \alpha\rangle^* \\
&= \langle\mathbf{q}, \beta|\hat{H}|\mathbf{q}, \alpha\rangle^* \\
&= \mathbf{H}(\mathbf{q})^*
\end{aligned}$$

因此当哈密顿量H在时间反演下不变，即哈密顿量的矩阵满足如下关系

$$\mathbf{H}(\mathbf{q}) = \mathbf{H}^*(-\mathbf{q}).$$

这反过来也表示

$$E(\mathbf{q}) = E(-\mathbf{q}).$$

也就是说，每一条能谱的色散关系都是关于动量$\mathbf{q}$的偶函数。

在连续极限下，单胞的位置$\mathbf{R}_n$以及原子轨道$\mathbf{R}_{n\alpha}$变为连续取值$\mathbf{R}_{n\alpha} \approx \mathbf{R}_n \to \mathbf{r}$连续，然后定义一组离散基与连续基

$$|\mathbf{r}, \alpha\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\Omega}}|\mathbf{R}_n, \alpha\rangle$$

这里Ω是每个原胞的体积，$\mathbf{r}$是坐标本征态$|\mathbf{r}, \alpha\rangle$时对应的位置本征值，并且满足$\langle\mathbf{r}, \alpha|\mathbf{r}', \alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$，其中$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}/\Omega$，这里$\delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}$中的$\mathbf{r}, \mathbf{r}'$是取离散值$\{\mathbf{R}_n\}$

其与Bloch态之间满足关系：

$$|\mathbf{k}, \alpha\rangle = \int d\mathbf{r}\, \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, |\mathbf{r}, \alpha\rangle$$

这里$V \equiv N\Omega$是整个系统的总体积，在连续极限下，此时的$|\mathbf{k}, \alpha\rangle$变为了动量本征值为$\mathbf{k}$的本征态。

假设，我们讨论的物理系统包含一对时间反演的点$\mathbf{k} \approx \mathbf{K}_\pm$，根据$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \mathbf{H}^*(-\mathbf{k})$.有$\mathbf{H}_+(\mathbf{q}) = \mathbf{H}_-^*(-\mathbf{q})$其中

$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_+ + \mathbf{q}) \equiv \mathbf{H}_+(\mathbf{q}),$$
$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_- + \mathbf{q}) \equiv \mathbf{H}_-(\mathbf{q})$$
$$\mathbf{K}_+ = -\mathbf{K}_-$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_+ + \mathbf{q}) = \mathbf{H}(-\mathbf{K}_+ - \mathbf{q})^* = \mathbf{H}(\mathbf{K}_- - \mathbf{q})^*$$
$$\mathbf{H}_+(\mathbf{q}) = \mathbf{H}_-^*(-\mathbf{q})$$

其满足时间反演对称性：

当构造哈密顿量的轨道是满足时间反演不变的轨道的时候，构造出来的哈密顿量满足这个关系。而其连续模型下得哈密顿量满足：

证明：

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \mathbf{H}(\mathbf{K}_+ + \mathbf{q}) = \mathbf{H}(\mathbf{K}_+) + \mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathbf{H}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}_+} + \cdots$$

然后考虑在$\mathbf{K}_-$处做展开

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}') = \mathbf{H}(\mathbf{K}_-) + \mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}'}\mathbf{H}(\mathbf{k}')|_{\mathbf{k}'=\mathbf{K}_-} + \cdots$$

变量替换，当$\mathbf{k} \to \mathbf{k}'$，再将$\mathbf{k}' \to -\mathbf{k}$

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(-\mathbf{k}) &= \mathbf{H}(-\mathbf{K}_+) - \mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathbf{H}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=-\mathbf{K}_+} + \cdots \\ &= \mathbf{H}(\mathbf{K}_-) - \mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathbf{H}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}_-} = \mathbf{H}(\mathbf{K}_- - \mathbf{q})\end{aligned}$$

因为$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \mathbf{H}^*(-\mathbf{k})$

所以

$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_+) = \mathbf{H}(\mathbf{K}_-)^*$$

$$\mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathbf{H}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}_+} = [-\mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathbf{H}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}_-}]^*$$

因此对于低能模型有：

$$\mathbf{H}_+(\mathbf{q}) = \mathbf{H}_-^*(-\mathbf{q}).$$

因为哈密顿量在Bloch态下是时间对角的$\langle \mathbf{k},\alpha|H|\mathbf{k}',\beta\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\mathbf{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$，因此$f(H)$在Bloch基下展开仍然是对角的，$\langle \mathbf{k},\alpha|f(H)|\mathbf{k}',\beta\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}f(\mathbf{H}(\mathbf{k}))_{\alpha\beta}$；只要利用泰勒展开即可证明。因此在Bolch基下的格林函数也是对角化的。

$$\langle \mathbf{k},\alpha|\frac{1}{E-H+i0^+}|\mathbf{k}',\beta\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\left[\frac{1}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}\right]_{\alpha\beta}$$

根据推迟格林函数的定义：

$$G = \frac{1}{E-H+i0^+}$$

分别用对偶矢量$\langle \mathbf{R}_2,\alpha|$左乘，以及矢量$|\mathbf{R}_1,\beta\rangle$右乘上式坐标基矢

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_1,E) = \langle \mathbf{R}_2,\alpha|\frac{1}{E-H+i0^+}|\mathbf{R}_1,\beta\rangle$$

再插入一组动量本征态的完全性关系：

$$|\mathbf{k},\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}|\mathbf{R}_n,\alpha\rangle,$$

格林函数矩阵元满足的关系为

$$\begin{aligned}G_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_1,E) &= \langle \mathbf{R}_2,\alpha|\frac{1}{E-H+i0^+}|\mathbf{R}_1,\beta\rangle \\ &= \sum_{n\gamma}\langle \mathbf{R}_2,\alpha|\frac{|\mathbf{k},\gamma\rangle\langle\mathbf{k},\gamma|}{E-H+i0^+}|\mathbf{R}_1,\beta\rangle \\ &= \sum_{n}\langle \mathbf{R}_2|\mathbf{k}\rangle\frac{\delta_{\alpha\beta}}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}\langle\mathbf{k}|\mathbf{R}_1\rangle \\ &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\left[\frac{1}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}\right]_{\alpha\beta}.\end{aligned}$$

总的哈密顿量为：

$$\mathbf{G}(\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_1,E)=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}.$$

紧束缚模型下的总的格林函数为：

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{TB}(\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_1,E)&=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\approx\mathbf{K}_+}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}\\&+\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\approx\mathbf{K}_-}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}(\mathbf{k})+i0^+}\\&=\frac{1}{N}e^{i\mathbf{K}_+\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\\&+\frac{1}{N}e^{i\mathbf{K}_-\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_-(\mathbf{q})+i0^+}\end{aligned}$$

连续模型下的总的格林函数：

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{CM}(\mathbf{R}_2,\mathbf{R}_1,E)&={}_{CM}\langle\mathbf{R}_2,\alpha|\frac{1}{E-H+i0^+}|\mathbf{R}_1,\beta\rangle_{CM}\\&=\frac{1}{\Omega}\langle\mathbf{R}_2,\alpha|\frac{1}{E-H+i0^+}|\mathbf{R}_1,\beta\rangle\\&=\frac{1}{N\Omega}e^{i\mathbf{K}_+\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\\&+\frac{1}{N\Omega}e^{i\mathbf{K}_-\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_-(\mathbf{q})+i0^+}\\&=e^{i\mathbf{K}_+\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\left[\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\right]\\&+e^{i\mathbf{K}_-\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\left[\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_-(\mathbf{q})+i0^+}\right].\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{V}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}&=\sum_{\mathbf{q}}\langle\mathbf{R}_2|\mathbf{q}\rangle\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\langle\mathbf{q}|\mathbf{R}_1\rangle\\&=\langle\mathbf{R}_2|\left(\sum_{\mathbf{q}}|\mathbf{q}\rangle\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\langle\mathbf{q}|\right)|\mathbf{R}_1\rangle\\&=\langle\mathbf{R}_2|\left(\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{p})+i0^+}\right)|\mathbf{R}_1\rangle.\end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{V}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}&=\frac{V}{(2\pi)^d}\int d\mathbf{q}\frac{1}{V}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\\&=\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1)}\frac{1}{E-\mathbf{H}_+(\mathbf{q})+i0^+}\end{aligned}$$

在连续模型下，哈密顿量$\mathbf{H}_\xi(\mathbf{k})$的时间反演操作下为$\mathbf{H}^*_{-\xi}(-\mathbf{k})$。即：$\hat{\mathcal{T}}\mathbf{H}_\xi(\mathbf{k})\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \mathbf{H}^*_{-\xi}(-\mathbf{k})$。此外，哈密顿量的厄密性为：$\mathbf{H}^*_\xi(\mathbf{k}) = \mathbf{H}^T_\xi(\mathbf{k})$。根据格林函数的定义，格林函数可以写为：$\mathbf{g}_\xi(\mathbf{k}) = \left[E + i0^+ - \mathbf{H}_\xi(\mathbf{k})\right]^{-1}$，动量空间中的格林函数在时间反演下的不变性满足：

$$\begin{aligned}
\mathbf{g}_\xi(\mathbf{k}) &= \frac{1}{E + i0^+ - \mathbf{H}_\xi(\mathbf{k})} \\
&= \frac{1}{E + i0^+ - \mathbf{H}^*_{-\xi}(-\mathbf{k})} \\
&= \left[\frac{1}{E + i0^+ - \mathbf{H}_{-\xi}(-\mathbf{k})}\right]^T \\
&= \mathbf{g}^T_{-\xi}(-\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{5.3}$$

更具傅里叶变换，实空间中的格林函数在时间反演操作下满足：

$$\begin{aligned}
\mathbf{g}_\xi(\mathbf{R}) &= \frac{1}{4\pi^2}\int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{g}_\xi(\mathbf{k}) \\
&= \frac{1}{4\pi^2}\int d\mathbf{k}' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \mathbf{g}_\xi(-\mathbf{k}') \\
&= \frac{1}{4\pi^2}\int d\mathbf{k}' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \mathbf{g}^T_{-\xi}(\mathbf{k}') \\
&= \mathbf{g}^T_{-\xi}(-\mathbf{R})
\end{aligned} \tag{5.4}$$

其中，在第二行用了变量替换$\mathbf{k} \to -\mathbf{k}'$。

第六章　T矩阵方法计算δ势散射问题

杂质微扰之后的和无微扰的格林函数算符分别定义为：

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E - \hat{H} + i0^+},$$
$$\hat{G}_0(E) = \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0^+}.$$

其中有杂质势能和无杂质势能的哈密顿量的关系

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

使用格林函数的定义，总的格林函数可以重写为

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E - \hat{H} + i0^+} = \frac{1}{E + i0^+ - (\hat{H}_0 + \hat{V})}$$

$$\begin{aligned}\hat{G}(E) &= \frac{1}{z - (\hat{H}_0 + \hat{V})} = \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{V}} \\ &= \frac{1}{(z - \hat{H}_0)(1 - (z - \hat{H}_0)^{-1}\hat{V})} \\ &= \frac{1}{(1 - (z - \hat{H}_0)^{-1}\hat{V})}\frac{1}{z - \hat{H}_0} \\ &= \frac{1}{1 - \hat{G}_0(E)\hat{V}}\hat{G}_0(E)\end{aligned}$$

将$\frac{1}{1-\hat{G}_0(E)\hat{V}}$按照$\frac{1}{1-x}$的级数展开为$1 + x + x^2 + x^3 + \cdots + x^n$

$$\begin{aligned}\hat{G}(E) &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}_0(E) \\ &\quad + \hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}_0(E) + \cdots \\ &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}(E) \\ &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}(E)\hat{V}\hat{G}_0(E) \\ &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{T}(E)\hat{G}_0(E)\end{aligned}$$

其中$\hat{T}(z)$称之为T矩阵

$$\begin{aligned}\hat{T}(E) &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{V} + \cdots \\ &= \hat{V} + \hat{V}G(E)\hat{V} \\ &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{T}(E) \\ &= \left[1 - \hat{V}\hat{G}_0(E)\right]^{-1}\hat{V} \\ &= \hat{V} + \hat{T}(z)\hat{G}_0(E)\hat{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{T}(E) &= \left(1+\hat{V}\hat{G}_0(E)+\hat{V}\hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}_0(E)+\cdots\right)\hat{V} \\ &= \left[1-\hat{V}\hat{G}_0(E)\right]^{-1}\hat{V}\end{aligned}$$

如果考虑势为一个δ势，其在坐标表象下为

$$\langle \mathbf{x}_1|\hat{V}|\mathbf{x}_2\rangle = V\delta(\mathbf{x}_1)\langle \mathbf{x}_1|\mathbf{x}_2\rangle = V\delta(\mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2)$$

这个公式的来源来自于《Green's functions in quantum physics, Economous》E. N. Economou 公式1.6 $\delta(r-r')\,L(r) \equiv \langle r|\hat{L}|r'\rangle$

则将坐标表示下的格林函数写出

$$\begin{aligned}\hat{G}(E) &= \hat{G}_0(E)+\hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}(E) \\ G(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) &= G_0(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)+G_0(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})VG(E,\mathbf{0},\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)+G_0(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})T(E)\,G_0(E,\mathbf{0},\mathbf{x}_2)\end{aligned}$$

其中T矩阵在坐标表象下为：

$$\begin{aligned}T(E) &= [1-VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{0})]^{-1})V \\ &= \left[1-V\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}G_0(E,\mathbf{k})\right]^{-1})V\end{aligned}$$

第二式根据动量空间的格林函数与实空间中的格林函数之间的傅里叶变换得到：

$$G_0(E,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) = \int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2)}G_0(E,\mathbf{k})$$

其中更具局域态密度得定义：在位置为$\mathbf{R}$处得地方，能量为E的态的密度。

$$\begin{aligned}\delta\rho(E,\mathbf{x}) &= \rho(E,\mathbf{x})-\rho_0(E,\mathbf{x}) \\ &= -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\left[G(E,\mathbf{x},\mathbf{x})-G_0(E,\mathbf{x},\mathbf{x})\right] \\ &= -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}G_0(E,\mathbf{x},\mathbf{0})T(E)\,G_0(E,\mathbf{0},\mathbf{x})\end{aligned}$$

Tr是如何加入进去的呢？

$$\delta\rho(E,\mathbf{x}) = -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}G_0(E,\mathbf{x},\mathbf{0})T(E)\,G_0(E,\mathbf{0},\mathbf{x})$$

为了得到在动量空间中得准粒子干涉图，我们利用傅里叶变换将实空间得局域态密度的虚部转为动量空间为

$$\delta\rho(E,\mathbf{k}) = \int d\mathbf{x}\delta\rho(E,\mathbf{x})\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

利用一个数的虚部由复数及其复共轭的关系得到，即$\mathrm{Im}\, z = \frac{1}{2i}(z - z^*)$。

$$\begin{aligned}\delta\rho(E,\mathbf{k}) = -\frac{1}{2\pi i}\int d\mathbf{x}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}[G_0(E,\mathbf{x},\mathbf{0})T(E)G_0(E,\mathbf{0},\mathbf{x})\\ - G_0^*(E,\mathbf{x},\mathbf{0})T^*(E)G_0^*(E,\mathbf{0},\mathbf{x})]\end{aligned}$$

将未微扰的实空间的格林函数通过傅里叶变换展开，于是上式中的表达式为

$$\begin{aligned}\delta\rho(E,\mathbf{k}) &= -\frac{1}{2\pi i}\int d\mathbf{x}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\int\int\frac{d\mathbf{q}d\tilde{\mathbf{q}}}{(2\pi)^4}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}e^{-i\tilde{\mathbf{q}}\cdot\mathbf{x}}[G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\tilde{\mathbf{q}}) - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\tilde{\mathbf{q}})]\\
&= -\frac{1}{2\pi i}\int\frac{d\mathbf{x}}{(2\pi)^4}e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{q}})\cdot\mathbf{x}}\int\int d\mathbf{q}d\tilde{\mathbf{q}}[G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\tilde{\mathbf{q}}) - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\tilde{\mathbf{q}})]\\
&= -\frac{1}{2\pi i}\frac{1}{(2\pi)^2}\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{q}})\int\int d\mathbf{q}d\tilde{\mathbf{q}}[G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\tilde{\mathbf{q}}) - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\tilde{\mathbf{q}})]\\
&= -\frac{1}{2\pi i}\frac{1}{(2\pi)^2}\int d\mathbf{q}[G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\mathbf{q}-\mathbf{k}) - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\mathbf{q}-\mathbf{k})]\\
&= \frac{i}{2\pi}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2}[G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\mathbf{q}-\mathbf{k}) - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\mathbf{q}-\mathbf{k})]\\
&= \frac{i}{2\pi}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2}\mathbb{G}(E,\mathbf{q},\mathbf{k})\end{aligned}$$

其中δ函数的定义为

$$\frac{1}{(2\pi)^2}\int d\mathbf{x}e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{q}})\cdot\mathbf{x}} = \delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{q}})$$

$$\begin{aligned}\mathbb{G}(E,\mathbf{q},\mathbf{k}) = G_0(E,\mathbf{q})T(E)G_0(E,\mathbf{q}-\mathbf{k})\\ - G_0^*(E,\mathbf{q})T^*(E)G_0^*(E,\mathbf{q}-\mathbf{k})\end{aligned}$$

因此得到在动量空间中的准粒子干涉图为：

$$\delta\rho(E,\mathbf{k}) = \frac{i}{2\pi}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2}\mathbb{G}(E,\mathbf{q},\mathbf{k})$$

无自旋下满足的关系

$$H = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha\alpha'}|\mathbf{k};\alpha\rangle\langle\mathbf{k};\alpha|H|\mathbf{k};\alpha'\rangle\langle\mathbf{k};\alpha'|$$

两边同时用时间反演操作作用上去

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{T}}H\hat{\mathcal{T}}^{-1} &= \hat{\mathcal{T}}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha\alpha'}|\mathbf{k};\alpha\rangle\langle\mathbf{k};\alpha|H|\mathbf{k};\alpha'\rangle\langle\mathbf{k};\alpha'|\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha\alpha'}|-\mathbf{k};\alpha\rangle H_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})^*\langle-\mathbf{k};\alpha'|\\
&= \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha\alpha'}|\mathbf{k};\alpha\rangle H_{\alpha\alpha'}(-\mathbf{k})^*\langle\mathbf{k};\alpha'|\\
&= H = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\alpha\alpha'}|\mathbf{k};\alpha\rangle H_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})\langle\mathbf{k};\alpha'|\end{aligned}$$

于是得到，哈密顿量矩阵在时间反演下满足得关系为：

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \mathbf{H}^*(-\mathbf{k})$$

第七章　多粒子无相互作用

单电子的哈密顿量

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

多体哈密顿量

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{H}_i = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_0} + V(\hat{\mathbf{r}}_i)$$

不考虑电子电子相互作用，就可以用单体方法去处理问题

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi_k\rangle &= E_k|\psi_k\rangle,\\ \hat{H}^n|\psi_k\rangle &= E_k^n|\psi_k\rangle,\\ g(\hat{H}) &= g(E_k)|\psi_k\rangle.\end{aligned}$$

$$\sum_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = 1, \ \langle\psi_k|\psi_{k'}\rangle = \delta_{kk'}.$$

单粒子的格林函数为

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E + i0^+ - \hat{H}}$$

格林函数在坐标表象下的矩阵表示为

$$\begin{aligned}G(E, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \langle\mathbf{x}_1|\frac{1}{E - \hat{H} + i0^+}|\mathbf{x}_2\rangle\\ &= \sum_k \langle\mathbf{x}_1|\frac{1}{E - \hat{H} + i0^+}|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\mathbf{x}_2\rangle\\ &= \sum_k \langle\mathbf{x}_1|\frac{1}{E - E_k + i0^+}|\psi_k\rangle\psi_k^*(\mathbf{x}_2)\\ &= \sum_k \frac{\psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_k^*(\mathbf{x}_2)}{E - E_k + i0^+}.\end{aligned}$$

局域态密度为

$$\begin{aligned}\rho(E, \mathbf{x}) &= -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im} G(E, \mathbf{x}, \mathbf{x})\\ &= -\frac{1}{\pi}\sum_k |\psi_k(\mathbf{x})|^2 \operatorname{Im}\frac{1}{E - E_k + i0^+}\\ &= \sum_k |\psi_k(\mathbf{x})|^2\,\delta(E - E_k).\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\rho(E,\mathbf{R}) &= -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im\,Tr}\mathbf{G}(\mathbf{R},\mathbf{R},E) \\
&= -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im\,Tr}\langle\mathbf{R},\alpha|\frac{1}{E-H+i0^{+}}|\mathbf{R},\alpha\rangle \\
&= -\frac{1}{\pi}\sum_{k,\beta}\mathrm{Tr\,Im}\langle\mathbf{R},\alpha|\frac{1}{E-H+i0^{+}}|\mathbf{k},\beta\rangle\langle\mathbf{k},\beta|\mathbf{R},\alpha\rangle \\
&= -\frac{1}{\pi}\sum_{k}\frac{1}{N}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\mathrm{Tr\,Im}\left[\frac{1}{E-\mathbf{H}(k)+i0^{+}}\right] \\
&= -\frac{1}{\pi}\sum_{k}|\psi_k(\mathbf{R})|^2\sum_{\alpha}\mathrm{Im}\left[\frac{1}{E-\mathbf{H}(k)+i0^{+}}\right]_{\alpha\alpha} \\
&= \sum_{k,\alpha}|\psi_k(\mathbf{R})|^2\delta\left(E-\mathbf{H}(k)\right)_{\alpha\alpha}
\end{aligned}
$$

其中

$$
\frac{1}{(x+i0^{+})} = \mathcal{P}(\frac{1}{x}) - i\pi\delta(x).
$$

态密度与位置无关

$$
\rho(E) \equiv \sum_{k}\delta(E-E_k).
$$

对于多粒子的处理，考虑费米能E_F，费米分布为$f(E)=\frac{1}{e^{\beta(E-E_F)}+1}$, 其中$\beta = 1/(k_BT)$. 相对于单粒子的算符$O(\mathbf{x})$来讲，多粒子的算符为

$$
O(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N}O_i(\mathbf{x}) = \sum_{k,k'}\langle\psi_k|O(\mathbf{x})|\psi_{k'}\rangle\, C_k^{\dagger}C_{k'}
$$

一个多粒子算符，用单粒子的算符加的时候，得标记上粒子的编号，而用二次量子化形式给出时，只需要告诉在那个态上会出现一个粒子即可。

这里$C_k^{\dagger}$表示在本征态$|\psi_k\rangle$处产生一个粒子，例如$C_k^{\dagger}|0\rangle = |1_k\rangle$

热力学平衡态做期望值：$\left\langle C_k^{\dagger}C_{k'}\right\rangle$

$$
\begin{aligned}
\langle O(\mathbf{x})\rangle &= \sum_{k,k'}\left\langle\psi_k|\hat{O}(\mathbf{x})|\psi_{k'}\right\rangle\left\langle C_k^{\dagger}C_{k'}\right\rangle \\
&= \sum_{k,k'}\langle\psi_k|O(\mathbf{x})|\psi_{k'}\rangle\,\delta_{k,k'}f(E_k) \\
&= \sum_{k}\langle\psi_k|O(\mathbf{x})|\psi_k\rangle\, f(E_k).
\end{aligned}
$$

总的电子

处于k态上的粒子是多少，等于费米分布。

总电子数：单体的和多体的有个对应

多体的电子数等于单体的粒子数再乘上分布，单体的粒子数为1，

$$\begin{aligned}\mathcal{N} &= \sum_k \left\langle \psi_k | \hat{N} | \psi_k \right\rangle f(E_k) = \sum_k f(E_k) \\ &= \int dE \sum_k f(E_k)\delta(E - E_k) = \int f(E)\rho(E)dE\end{aligned}$$

最后得到，总的粒子数等于态密度乘上分布对能量的积分
在位置**x**处多体的密度算符。
总的粒子数密度：

$$\begin{aligned}\mathcal{N}(\mathbf{x}) \equiv \left\langle \hat{\mathcal{N}}(\mathbf{x}) \right\rangle &= \sum_k \left\langle \psi_k | \hat{N}(\mathbf{x}) | \psi_k \right\rangle f(E_k) \\ &= \sum_k |\psi_k(\mathbf{x})|^2 f(E_k) = \int f(E)\rho(E, \mathbf{x})dE.\end{aligned}$$

局域态密度：

$$\rho(E, \mathbf{x}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(E, \mathbf{x}, \mathbf{x}) = \sum_k |\psi_k(\mathbf{x})|^2 \delta(E - E_k).$$

$$\int d\mathbf{x}\, \rho(E, \mathbf{x}) = \rho(E).$$

$$\begin{aligned}\delta\rho(E, \mathbf{x}) &= \rho(E, \mathbf{x}) - \rho_0(E, \mathbf{x}) \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(E, \mathbf{x}, \mathbf{x}) - \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_0(E, \mathbf{x}, \mathbf{x})\right]\end{aligned}$$

第八章　附录

§8.1　常用的数学知识

狄拉克delta函数

1维的delta函数$\delta(x)$通过极限的定义为

$$\delta(x)=\begin{cases}0;\ x\neq 0\\ \infty;\ x=0\end{cases}$$

对于一个良好定义的函数$f(x)$，当一组积分限满足$a<0<b$

$$\int_a^b dx f(x)\,\delta(x)=f(0)$$

一些函数在极限形式下就可以视作δ函数。

$$\delta(x)=\begin{cases}\lim\limits_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}; & \text{Lorentzian}\\ \lim\limits_{\sigma\to 0^+}\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}; & \text{Gaussian}\\ \lim\limits_{\varepsilon\to 0^+}\frac{\sin(x/\varepsilon)}{\pi x}; & \text{Dirichlet}\\ \lim\limits_{L\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-|L|}^{|L|}e^{ikx}; & \text{Fourier}\end{cases}$$

§8.2　格林函数Dyson展开

$$\begin{aligned}\hat{G}(z)&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\cdots\\&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}(\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\cdots)\\&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}(z)\end{aligned}$$

或者

$$\begin{aligned}\hat{G}(z)&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\cdots\\&=\hat{G}_0(z)+(\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\cdots)\hat{V}\hat{G}_0(z)\\&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\end{aligned}$$

亦或者

$$\begin{aligned}\hat{G}(z)&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)+\cdots\\&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)(\hat{V}+\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}+\cdots)\hat{G}_0(z)\\&=\hat{G}_0(z)+\hat{G}_0(z)\hat{T}(z)\hat{G}_0(z)\end{aligned}$$

其中$\hat{T}(z)$称之为T矩阵

$$\begin{aligned}\hat{T}(z) &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\cdots \\ &= \hat{V} + \hat{V}(\hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z) + \cdots)\hat{V} \\ &= \hat{V} + \hat{V}G(z)\hat{V}\end{aligned}$$

或者

$$\begin{aligned}\hat{T}(z) &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\cdots \\ &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)(\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \cdots) \\ &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{T}(z)\end{aligned}$$

或者写为：

$$\begin{aligned}\hat{T}(z) &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \cdots \\ &= \hat{V} + (\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \cdots)\hat{G}_0(z)\hat{V} \\ &= \hat{V} + \hat{T}(z)\hat{G}_0(z)\hat{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) &= \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle = \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}_2\rangle + \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)\hat{T}(z)\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \int\int d\mathbf{x}''d\mathbf{x}'\langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\hat{T}(z)|\mathbf{x}''\rangle\langle\mathbf{x}''|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \int\int d\mathbf{x}''d\mathbf{x}'\langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}'\rangle[V\delta(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x}'-\mathbf{x}'') + \cdots]\langle\mathbf{x}''|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})\,[V + VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{0})V + \cdots]\,G_0(z,\mathbf{0},\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})\,[1 + VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{0}) + \cdots]\,VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})([1 - VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{0})]^{-1})VG_0(z,\mathbf{0},\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})T(z)\,G_0(z,\mathbf{0},\mathbf{x}_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) &= \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle = \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}_2\rangle + \langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \int\int d\mathbf{x}''d\mathbf{x}'\langle\mathbf{x}_1|\hat{G}_0(z)|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\hat{V}|\mathbf{x}''\rangle\langle\mathbf{x}''|\hat{G}(z)|\mathbf{x}_2\rangle \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \int\int d\mathbf{x}''d\mathbf{x}'G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}')\langle\mathbf{x}'|\hat{V}|\mathbf{x}''\rangle G(z,\mathbf{x}'',\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \int\int d\mathbf{x}''d\mathbf{x}'G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}')V\delta(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x}'-\mathbf{x}'')G(z,\mathbf{x}'',\mathbf{x}_2) \\ &= G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + G_0(z,\mathbf{x}_1,\mathbf{0})VG(z,\mathbf{0},\mathbf{x}_2)\end{aligned}$$