



# Quantum Mechanics.

1<sup>st</sup> edition

Voodoocharisma

Copyright © 2015 VoodooCharisma

PUBLISHED BY NON

[HTTP://VOODOOCHARISMA.GITHUB.IO/QUANTUMMECHANICS/](http://VOODOOCHARISMA.GITHUB.IO/QUANTUMMECHANICS/)

Licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

# Contents

I	Preface	
II	基本原理与应用 Principles and Applications	
1	基本概念 Concepts	3
2	全同粒子的统计 Identical Particles and Statistics	15
2.1	Fock 空间	15
3	量子动力学演化 Quantum Dynamics: evolution	19
4	近似理论：微扰 Approximation: Perturbation	21
4.1	不含时 Time-independent	21
4.2	含时 Time-dependent	26
5	角动量 Angular Momentum	27
5.1	一般理论 General Ideas	27
5.2	磁学问题 Magnetic Problems	32
6	对称性 Symmetry	33
6.1	对称性，守恒律，简并	33
6.2	分立对称性，宇称，或空间反演	40
6.3	格点平移的分立对称性	49

7	散射理论: Scattering theory (Perturbation) .....	53
---	--	----

### III

### 专题 Topics

8	WKB 近似 WKB Method .....	57
9	氦原子 Helium Atoms .....	59
10	相对论性量子力学 Relativistic Quantum Mechanics .....	61
10.1	能量关系, 与 Klein-Gordon 方程	61
10.2	Dirac 方程, Spinor	62
10.3	Majorana Fermion 解	62
11	超冷原子问题 Ultracold Atoms .....	65
11.1	基本知识	65
11.2	两个原子间的相互作用	72
11.3	Feshbach 共振	78
11.4	BCS-BEC Crossover 的平均场描述	80
11.5	BEC 超流	83

### IV

### 结语 Ends



VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## Preface

量子力学的教材，整体结构利用了矩阵力学的形式，主要目的为弥补国内教材和量子力学课的匮乏。

原稿由英文写成，但是在制作讲义的时候放弃了英文：我写的讲义肯定是不如 Sakurai 的大作，或者其他类似的书的。既然这样的话，为什么要放弃我本就不多的目的——方便中国的读者们阅读呢？

因此，本讲义为中文的，当然如果有时间的话我会把我的英文原稿也弄出来，不过意义并不很大。

本讲义主要参考文献为 [J. J. Sakurai(2011)]，也适当的参考了我自己学习量子力学的时候各个老师写的讲义。

完稿时间：April 28, 2016

# 基本原理与应用 Principles and Applications

<b>1</b>	<b>基本概念 Concepts</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>全同粒子的统计 Identical Particles and Statistics</b> .....	<b>15</b>
2.1	Fock 空间	
<b>3</b>	<b>量子动力学演化 Quantum Dynamics: evolution</b> .....	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>近似理论：微扰 Approximation: Perturbation</b> .....	<b>21</b>
4.1	不含时 Time-independent	
4.2	含时 Time-dependent	
<b>5</b>	<b>角动量 Angular Momentum</b> .....	<b>27</b>
5.1	一般理论 General Ideas	
5.2	磁学问题 Magnetic Problems	
<b>6</b>	<b>对称性 Symmetry</b> .....	<b>33</b>
6.1	对称性，守恒律，简并	
6.2	分立对称性，宇称，或空间反演	
6.3	格点平移的分立对称性	
<b>7</b>	<b>散射理论：Scattering theory (Perturbation)</b> .....	<b>53</b>



VOODOOCHARISMA'S DRAFT

# 1. 基本概念 Concepts

## 描述一个态

我们用如下记号： $|\alpha\rangle$  来描述一个态，这种描述也称为“右矢”。从某种程度上，它可以理解为我们线性代数里面学过的列矢量：

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

当然，这么写出来的话，肯定要指明我们实在怎样的一组坐标下面来进行这个描述的。一旦清楚的说明坐标了之后，这个态的意义也就明确了起来。在量子力学的课程中，一个很容易造成困扰的概念就是“叠加态”。请大家一定记住，叠加态并不是什么奇怪的事情。比如，你在三维直角坐标系中，有一个点  $\frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$ ，你会觉得“不可思议！竟然可以同时处于  $x$  轴、 $y$  轴、 $z$  轴的混合态”吗？不会吧。所以，在量子力学里面，你也不必对此大惊小怪——大家其实是同样的数学结构。

有右矢自然就有左矢。代数的讲，一个右矢对应的左矢是它的 Hermitian 共轭<sup>1</sup>，通常会用  $h.c$  来表示 (Hermitian Conjugation)。共轭大家肯定知道，就是复数里面把幅角取反即可了，但是如果在此基础上再做一个转置的话，就构成了 Hermitian 共轭，形成了左矢，也就是一个行向量。

$$\langle\alpha| = (x_1^* \ x_2^* \ \cdots \ x_n^*) \quad (1.2)$$

举一个简单的例子，

---

<sup>1</sup>其实这有约定俗成的翻译：厄米；然而，这个翻译实在是不能达意，我并不打算使用它。

■ **Example 1.1** 如果规定

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$$

那么

$$\langle\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i \ 1)$$

左矢和右矢之间可以做内积，就像一个行矢量和列矢量做内积（乘法）一样，得到一个数  $\langle\alpha|\beta\rangle = x \in \mathbb{C}$ 。还是刚才那个例子，

■ **Example 1.2**

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$$

这样一组对应的左矢和右矢内积得 1 的称为单位向量，也叫归一的向量，归一的态，等等很多叫法。如果一个态没有归一，对它进行归一化的过程为

$$|\beta\rangle \rightarrow \frac{|\beta\rangle}{\sqrt{\langle\beta|\beta\rangle}} \quad (1.3)$$

这里面其实用到了内积的一个小性质： $\langle\alpha|\beta\rangle = (\langle\beta|\alpha\rangle)^*$ 。读者可以验证一下。

我们说了这么久的态，但是我们知道在波动力学里面，我们描述一个态是利用它的波函数，一般是坐标的函数  $\psi(x)$ 。这个和我们的态有什么关系呢？

其实很有关系的。我先不着急透露，我们先想想内积的几何意义。 $\langle\alpha|\beta\rangle$  是不是相当于求出  $|\beta\rangle$  是多少成分在  $|\alpha\rangle$  上么？也就是说，

$$|\beta\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle|\alpha\rangle + \text{与}|\alpha\rangle\text{垂直的成分} \quad (1.4)$$

那我们考虑这么一组态<sup>2</sup>， $|x\rangle$ ，它们代表一个态被完全的限制在了  $x$  处无法移动。那么，一个归一的态  $|\psi\rangle$  如果能写成坐标空间的波函数形式的话，其最有可能的样子就是

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad (1.5)$$

由于无论是波函数还是态矢量（右矢），差一个复数相位都是不会有什么区别的，所以我们的粒子在  $x \rightarrow x' + \Delta x'$  找到的概率，就像一般的量子力学问题里面说的那样，是

$$\int_{x'}^{x'+\Delta x'} |\psi(x)|^2 dx = \int_{x'}^{x'+\Delta x'} \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle \quad (1.6)$$

如果对全空间积分，这个概率是 1，也就是说

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = 1 \quad (1.7)$$

<sup>2</sup>实际上有不可数无穷个态，而且归一的办法和我们之前说的不完全一样，但是这里就先不管数学上这样会不会带来问题了

这是一个平凡的结论，但是实际上这很有一点深意的，本章中间的部分可以看到。

捎带说一句，像  $\langle x|\alpha\rangle$  这样，可以叫  $|\alpha\rangle$  的  $x$  表象。类似的还有动量表象等。不同表象之间的变换等问题随后会讲。

## 算符

首先介绍一个很重要的算符：单位算符。别急，这个是很无聊，但是却有很重要的作用。而且，我们介绍的并不是那么无聊的形式。

考虑一组完备正交归一的态  $|\lambda_i\rangle$ 。单位算符  $I$  就可以写成

$$I = \sum_i |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i| \quad (1.8)$$

这就被称为 **resolution of identity**。为了便于理解，我们来举一个栗子

### ■ Example 1.3 三维空间一个矢量

$$\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$$

其中， $v_x, v_y, v_z$  可以通过  $\langle i \text{ (or } j, k) | v \rangle$  得到。  
也就是说，

$$\begin{aligned} |v\rangle &= v_x |i\rangle + v_y |j\rangle + v_z |k\rangle = |i\rangle\langle i|v\rangle + |j\rangle\langle j|v\rangle + |k\rangle\langle k|v\rangle \\ &= (|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k|)|v\rangle \end{aligned}$$

正如 (1.8)，我们有

$$|\alpha\rangle = \sum_i |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|\alpha\rangle$$

还有很多一般的关于算符的理论。相信通过前面的理解，我们知道算符在某一组特定的正交完备归一基  $|\lambda_i\rangle$  下可以表示为矩阵，而矩阵元

$$A_{ij} = \langle\lambda_i|A|\lambda_j\rangle$$

一个物理量显然是一个实数，这实际上要求了它对应的算符是 Hermitian 算符，即

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad i.e., \quad A_{ij} = A_{ji}^*$$

(实际上，在满足  $\mathcal{PT}$  对称性下这两件事情并不完全一致，不是 Hermitian 算符也可以得到全部实数的本征值，在本书中不考虑这种事情) 而不是物理量的算符并不非要是 Hermitian 的，如

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \& \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

介绍几个重要的二维 Hermitian，也被称为泡利 (Pauli) 矩阵：

**Definition 1 — Pauli 矩阵.**

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

上面四个矩阵被称为 Pauli 矩阵，有的时候也会写成四维（矩阵）矢量的形式， $\vec{\sigma}$ 。

这四个矩阵十分重要，尤其是在研究自旋  $\frac{1}{2}$  体系的时候。这部分内容在后面讲角动量的时候你会时常见到。

关于算符还有很多内容，考虑到这是一个启发性的讲义，这里就不赘述了。我们可以从 Exercise 里面逐步学习：

**Exercise 1.1 定义**

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

求出下面算符的本征态和对应的本征值：

$$\hat{H} = \hat{A}^\dagger \hat{A} + \frac{1}{2}$$

接下来我们看一下算符的对易关系，其实与其相关的矩阵的对易关系想必你们都学过：

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &\stackrel{def}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \\ \{\hat{A}, \hat{B}\} &\stackrel{def}{=} \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \end{aligned} \quad (1.10)$$

这里不仅介绍了对易，也介绍了反对易。这两者同样常见，不同的是，前者经常出现于玻色体系，而后者经常出现于费米体系。

**Exercise 1.2** 在 Exercise 1.1 中，我们定义了算符  $\hat{A}$ 。那么，请计算

$$[\hat{A}, \hat{A}^\dagger] = ?$$

**Exercise 1.3** 试证明，对于  $\forall \hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (1.11)$$

接下来简要介绍一下算符的完备性，证明暂时略去。可以证明的是，存在逆的 Hermitian 算符，即存在  $\hat{B}\hat{A} = I$  的时候，如果这个 Hermitian 算符的本征态维数有限，那么这个本

征态是完备的。如果无限维，这件事情不一定成立。至于有人问为什么无限维会带来 bug 呢？举个简单的例子证明无限维的时候好多概念都用不了：

■ **Example 1.4** 定义<sup>3</sup>一个无限维的完备正交归一解为  $|i\rangle, i = 0, 1, \dots, \infty$ ，那么考虑算符

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} |i\rangle\langle i+1|, \quad B = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle\langle i-1|$$

那么，显然有

$$AB = I, \quad BA = I - |0\rangle\langle 0|$$

也就是说，逆矩阵这件事情实际上在无限维的时候定义有一定困难。 ■

以上就是关于算符的一些一般性质。

## 特殊的算符

我们知道，大多数情况下，一个粒子的哈密顿量都会包含动能部分，而动能的表示又是依靠动量的。很常见的，我们会考虑动量算符  $\hat{p}$ 。这个算符的本征态和对应的本征值为

$$\hat{p}|p_0\rangle = p_0|p_0\rangle \quad (1.12)$$

而由于是连续的谱，归一化条件将是利用 delta 函数的

$$\langle p_1|p_2\rangle = \delta(p_1 - p_2) \quad (1.13)$$

这种连续的谱也会发生在坐标算符  $\hat{x}$  上。类似的有

$$\hat{x}|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle \quad (1.14)$$

$$\langle x_1|x_2\rangle = \delta(x_1 - x_2) \quad (1.15)$$

我们前面介绍过的 resolution of identity，这里的形式也需要改变：

$$\int dp |p\rangle\langle p| = I \quad (1.16)$$

$$\int dx |x\rangle\langle x| = I \quad (1.17)$$

不过这些都是小变化，仔细想想的话，其实很容易理解。

我们接下来要考虑的实际上是一个非常奇怪的问题： $\langle p|x\rangle = ?$ 。答案很简单，形式为

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \quad (1.18)$$

<sup>3</sup>从这里开始，后面很可能有的时候算符不写它的那个“帽子”了。

但是具体怎么做的呢？我们先看一个貌似与这个问题并不是很相关的问题：平移问题。让我们考虑沿着  $x$  方向的平移算符  $\hat{\mathcal{J}}$ ：

$$\hat{\mathcal{J}}(dx')|x'\rangle = |x' + dx'\rangle$$

有了这组性质之后我们实际上可以得到任何态  $|\alpha\rangle$  是如何在这样一个平移下变换的，因为我们可以把它展开成坐标本征态的线性组合

$$\hat{\mathcal{J}}(dx')|\alpha\rangle = \int \hat{\mathcal{J}}(dx')|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle dx' = \int |x' + dx'\rangle\langle x'|\alpha\rangle dx' \quad (1.19)$$

有几点值得注意：这个算符满足很多性质，比如它是 Unitary 的，再比如说它是非常常见的可以线性组合的

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{J}}(dx')\hat{\mathcal{J}}^\dagger(dx') = 1 \\ \hat{\mathcal{J}}(dx')\hat{\mathcal{J}}(dx'') = \hat{\mathcal{J}}(dx' + dx'') \\ \hat{\mathcal{J}}(-dx') = \hat{\mathcal{J}}^{-1}(dx') \\ \hat{\mathcal{J}}(0) = I \end{cases} \quad (1.20)$$

考虑到量子力学的基本假设<sup>4</sup>， $[x, p] = i\hbar$ ，我们注意到

$$\hat{x}\hat{\mathcal{J}}(dx')|x'\rangle = (x' + dx')|x' + dx'\rangle$$

$$\hat{\mathcal{J}}(dx')\hat{x}|x'\rangle = x'|x' + dx'\rangle$$

也就是说

$$[\hat{x}, \hat{\mathcal{J}}(dx')] \sim dx'$$

这里的约等于号是考虑到  $|x' + dx'\rangle \sim |x'\rangle$ 。利用在  $dx' \rightarrow 0$  的时候  $\hat{\mathcal{J}}(dx') \rightarrow 1$ ，我们得到

$$\hat{\mathcal{J}}(dx') \sim 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{p} dx' \quad (1.21)$$

■ **Example 1.5** 可以证明  $\hat{P}$  是 Hermitian 的。一般这种问题的做法是看矩阵元，比如我有一套本征态  $|i\rangle$ ，定义  $P_{ij} \equiv \langle i|P|j\rangle$ 。如果他是 Hermitian 的，那么  $P_{ij} = P_{ji}^*$ 。但是这里的话，我们没有办法选取离散的本征态，不过即使只是连续本征态，也是可以的。最直觉的做法就是选取坐标本征态，我们规定  $P(x, x') = \langle x|P|x'\rangle$ 。我们只需要证明  $P(x, x') = P(x', x)^*$ 。这里简要地给出一个“令人信服”但不那么严格的说法。

我们有一个最方便的办法来计算，就是利用  $dx'$  很小的时候的  $\hat{\mathcal{J}}(dx')$ 。

$$\langle x|\hat{\mathcal{J}}(a)|x'\rangle \sim \langle x|x'\rangle - \frac{i}{\hbar} a \langle x|P|x'\rangle$$

也就是说

<sup>4</sup>我后面可能会总结一下基本假设，但也可能不总结了 orz

$$P(x, x') \sim i \frac{\hbar}{a} [\langle x | \hat{\mathcal{J}}(a) | x' \rangle - \langle x | x' \rangle] = i \frac{\hbar}{a} [\langle x | x' + a \rangle - \langle x | x' \rangle]$$

而很类似的

$$P(x', x) \sim i \frac{\hbar}{a} [\langle x' | x + a \rangle - \langle x' | x \rangle]$$

$$P(x, x')^* \sim -i \frac{\hbar}{a} [\langle x' + a | x \rangle - \langle x' | x \rangle] = i \frac{\hbar}{a} [\langle x' | x \rangle - \langle x' + a | x \rangle]$$

取  $a \rightarrow 0$ , 上面的式子严格等于, 而且两者的关系更一目了然。 ■

## 投影算符

这是一个概念, 看起来并不是很有趣, 但是我们在后面学习微扰理论 (Chap. 4) 的时候会发现它很重要。

它一般指这样一个算符: 我们现在有一组正交完备归一的基  $\{|\alpha_i\rangle\}$ 。我们很关心一个初始在  $|\alpha_j\rangle$  的基的行为, 并且可以预料到, 在其刚刚开始演化的时候, 其大部分成分都还这个态上。这就有点像你把一根直线转了一个小角度, 它沿原来方向的分量还是很大, 如图 1.1。

很显然的, 这个投影算符就可以用  $|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|$  来表示。我们还是利用我们之前介绍过的一个例子来说明

### ■ Example 1.6 三维空间一个矢量

$$\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$$

如果我要获得它的  $x$  方向的投影, 我首先要保证它在  $x$  方向上, 其次要保证它的大小。于是, 最后得到

$$\vec{v}_x = v_x \vec{i} = (\vec{v} \cdot \vec{i}) \vec{i} = \langle i | v \rangle |i\rangle = |i\rangle \langle i | \vec{v}$$

投影算符不仅指投影到一个方向的, 还指投影到一个平面上的投影算符, 或者投影到 Hilbert 空间上更“高维度”的空间。

这个投影算符虽然现在看起来没有什么用, 但是后面你会看到它的作用的。几个有趣的性质读者可以作为练习

**Exercise 1.4** 请读者证明: 如果  $\hat{P}$  是投影算符, 则

(1)

$$\hat{P}\hat{P} = \hat{P} \tag{1.22}$$

(2)  $1 - \hat{P}$  也是投影算符。 ■



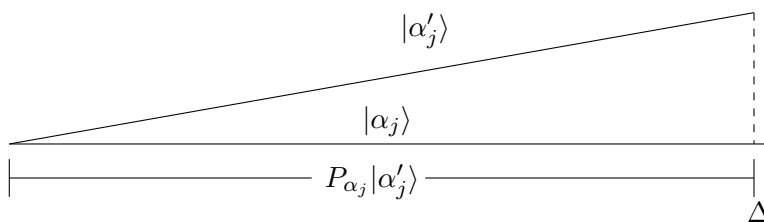


Figure 1.1: 偏移一点的矢量与投影

## 算符的函数

我们很多时候可以写一些算符的函数来简化算符。大部分时候这种函数都是一目了然的，比如  $\hat{A}^2 = \hat{A} \cdot \hat{A}$ ，但有的时候也存在一些很微妙的东西。值得注意的是，无论什么时候，都要记得算符不一定是可对易的。

一个简单的函数， $f(\hat{A}) = \hat{A}^2$  就容易造成初学者的失误。比如

$$f(\hat{A} + \hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} + \hat{B}^2$$

稍微复杂点的函数，比如

$$\exp(\hat{A}) = I + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \dots$$

也是非常常见的一种算符函数。

**Exercise 1.5** 考虑一个体系，它的 Hilbert 空间是二维的，并且记  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle$ ,  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle$ 。现在有一个算符

$$\hat{U} = \exp(i\alpha(t)\sigma_x)$$

其中， $\sigma_x$  是前面 Definition 1 中定义的 Pauli 矩阵，那么求

$$\hat{U} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = ?$$

显然，我们有

$$\hat{U} = I_{2 \times 2} + \alpha(t)\sigma_x + \frac{1}{2!}(\alpha(t)\sigma_x)^2 + \dots$$

由于 Pauli 矩阵有很好的性质：

$$\sigma_x^2 = I_{2 \times 2}$$

我们有

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \left(1 - \frac{1}{2!}\alpha(t)^2 + \frac{1}{4!}\alpha(t)^4 \dots\right) I_{2 \times 2} + \left(\alpha(t) + \frac{1}{3!}\alpha(t)^3 + \dots\right) i\sigma_x \\ &= \cos \alpha(t) I_{2 \times 2} + \sin \alpha(t) i\sigma_x \end{aligned}$$

从而，我们有

$$\hat{U} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(t) \\ i \sin \alpha(t) \end{pmatrix}$$

这个例子实际上在我们后面看到动力学分析中是一个很常见的“量子演化问题”的基本处理。在 Chap. 3 中我们会在此看到这个问题的。

以上是一个带答案的练习，现在我们出一个证明性的练习：

**Exercise 1.6** 求证：

$$e^{\hat{A}} \hat{B} e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots \quad (1.23)$$

这个等式叫做 Baker-Hausdorff formula，我们可能会经常地遇到这个式子。

## \* 密度矩阵，与量子信息基本概念

量子信息可以说是只要具备完善的量子力学知识就能够入门，但是入的好不好得看初等数学功底的一个方向。

量子信息里面一个重要的概念就是密度矩阵。

**Definition 2 — 纯态 (Pure State) 密度矩阵.** 对于纯态（一个可以被用态矢量描述的态），归一态矢量为  $|\psi\rangle$ ，其密度矩阵可以用

$$\hat{\rho}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (1.24)$$

来描述。这样的描述可以略去态矢量的相位，是自由度更小的更“好”的描述。

纯态密度矩阵有很多性质，比如

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger, \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1, \text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$$

这是由于

$$\rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho$$

一个算符在这个态下的平均值

$$\langle\hat{O}\rangle = \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle = \text{Tr}(\hat{O}\hat{\rho})$$

与纯态相对的是混态 (Mixed State)。我们来想这么一个问题：纯态就是一个态，按照统计的观点，它的熵就是  $\ln 1 = 0$ 。而如果我们这个体系描述的东西内部很复杂，各个态之间自发的跳动，我们不能简单的用一个态来描述，怎么办呢？我们仍然能用密度矩阵来描述。一个最基本的要求就是这个密度矩阵的性质得和纯态一致，即

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger, \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$$

一个算符在这个态下的平均值

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \text{Tr}(\hat{O} \hat{\rho})$$

我们再来看看密度矩阵的一些行为。由于它是 Hermitian，我们通过某种对角化，显然可以把密度矩阵写成

$$\rho = \sum_i \lambda_i |i\rangle \langle i|, \quad \sum_i \lambda_i = 1, \quad \forall i \lambda_i > 0$$

这部分有点数学，而且有的时候并不有趣。我们来看一个练习

**Exercise 1.7** 假设存在一系列的密度矩阵  $\rho_j$ ，和一些复数  $c_j$ ， $\sum c_j = 1$  且  $\forall j, c_j > 0$ 。证明：

$$\sum_j c_j \rho_j$$

也是一个密度矩阵。 ■

一个系统处于某个态的时候可以求它的熵，其中，目前广泛接受并应用的熵是 von Neumann 熵，其定义为

$$S = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\sum_i \lambda_i \ln \lambda_i \quad (1.25)$$

当然，对于纯态， $S = 0$ ，但是对于混态则不然。会想热力学，我们知道熵有一个很有趣的结论，我们这里留作练习：

**Exercise 1.8** von Neumann 熵满足两个系统的混杂会增大熵，数学上讲也就是

$$S[\lambda \hat{\rho}_1 + (1 - \lambda) \hat{\rho}_2] \geq \lambda S[\hat{\rho}_1] + (1 - \lambda) S[\hat{\rho}_2], \quad \forall \hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2, \quad 0 < \lambda < 1$$

试证明这点（答案：[Nielsen and Chuang(2010)], section 11.3.5）。 ■

有的时候，我们要考虑多粒子的问题。当然真正的量子多粒子问题我们在第2章中再仔细考虑，我们这里先看一些简单的情况，比如定域的（从而就不需要考虑全同性了）。有两个粒子  $a, b$ ，其各自 Hilbert 空间为  $\mathcal{H}_a, \mathcal{H}_b$ 。那么，整体 Hilbert 空间，代数的讲，就变成了两个粒子各自 Hilbert 空间的直积<sup>5</sup>： $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \otimes \mathcal{H}_b$ 。这时候我们定义“约化密度矩阵”（reduced density matrix），来得到单粒子的信息。比如，我们如果了解  $a$  粒子，那么就可以写它的对  $a$  的约化密度矩阵  $\hat{\rho}_a = \text{Tr}_b(\hat{\rho})$ ，其是通过对  $\mathcal{H}_b$  做部分取迹做到的。技术上讲，这是通过用一组完备的基  $|\phi_i\rangle \in \mathcal{H}_b$  来做到的：

$$\langle \psi_1 | \hat{\rho}_a | \psi_2 \rangle = \sum_i \langle \psi_1 \otimes \phi_i | \hat{\rho} | \psi_2 \otimes \phi_i \rangle \quad (1.26)$$

我们用一个练习来结束这一部分。

**Exercise 1.9**

求 trace 自然会发生很多事情，一个显然的事情就是两体关联的失去：

<sup>5</sup>直积的矩阵表达： $A \otimes B$  就是把  $A$  中的每个元素  $A_{ij}$  变成一个矩阵  $A_{ij} \cdot B$ 。

$$\begin{aligned}
S_{a \otimes b}[\hat{\rho}] &= \text{Tr}_{a \otimes b}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \leq S_a[\hat{\rho}_a] + S_b[\hat{\rho}_b] = \text{Tr}_a(-\hat{\rho}_a \ln \hat{\rho}_a) + \text{Tr}_b(-\hat{\rho}_b \ln \hat{\rho}_b) \\
&= S_{a \otimes b}[\hat{\rho}_a \otimes \hat{\rho}_b]
\end{aligned} \tag{1.27}$$

试证明这一点（答案：[Araki and Lieb(1970)]），并验证对于 Bell 基，比如

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle|1\rangle - |1\rangle|0\rangle)$$

这个不等式是成立的。

这是量子信息论的一个经常需要考虑的事情，很多量子信息相关的书，比如 Xiao-Gang Wen 的书 [Zeng et al.(2015)Zeng, Chen, Zhou, and Wen] 都介绍了这点，在此不再赘述。

我们这里再讲有关密度矩阵的一个知识：在有限温度的时候，密度矩阵如何表示（一般我们处理的时候都是处理零温问题，不考虑统计分布）。其实很简单：

$$\rho = \exp(-\hat{H}/k_B T)/Z$$

其中， $Z = \text{Tr} \exp(-\hat{H}/k_B T)$ 。更多的关于密度矩阵，量子信息的内容就不在此赘述了。

## 测量，不确定性原理

测量发生于一个 Hermitian 算符  $\hat{A}$  在纯态或者混态  $\hat{\rho}$  上。最终得到的结果是算符  $\hat{A}$  的本征值  $\lambda$ ，而测量得到这个本征值  $\lambda$  的概率是  $P_\lambda = \text{Tr}(\hat{P}_\lambda \hat{\rho})$ ，而这里  $\hat{P}_\lambda = \sum |\hat{A} = \lambda\rangle \langle \hat{A} = \lambda|$  是投影算符。可以想象，统计上来说，平均的测量值是  $\hat{A}$  在态  $\hat{\rho}$  上的期待值，也就是  $\text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}) = \sum_\lambda \lambda P_\lambda$ 。其中，对于纯态，就是简单的  $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ ， $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$ 。

量子力学有几个假设，其中比较有名的（你们或许在此前就听说过）就是“塌缩”假设：如果测量的结果是  $\lambda$ ，那么这个量子态就会塌缩到  $\frac{\hat{P}_\lambda \hat{\rho} \hat{P}_\lambda}{\text{Tr}(\hat{P}_\lambda \hat{\rho})}$ 。特例就是当本征值为  $\lambda$  的态只有一个的话，系统就会塌缩到  $|\hat{A} = \lambda\rangle$  上。下面一个练习是对这一点的直接应用。

**Exercise 1.10** 考虑一个系统，它的态可以用角动量  $l$ 、角动量  $z$  分量  $m$  的共同本征态展开为

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{2} |l=1, m=1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |l=1, m=0\rangle + \frac{1}{2} |l=1, m=-1\rangle \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} |l=0, m=0\rangle$$

现在测它的角动量  $z$  分量，测到  $m=0$ 。求测量完的体系处于什么态（用密度矩阵和态矢分别写出）。

量子信息学的一个很重要的（也看起来很平庸的）结论是：通过测量，我们得到了信息。而得到了信息也就是说，熵见笑了。这换成数学语言就是说

$$S[\hat{\rho}] \geq \sum_\lambda P_\lambda S[\hat{\rho}_\lambda]$$

其中， $\hat{\rho}_\lambda$  表示测量到塌缩到的  $\lambda$  态。我们看一个例子：

**Exercise 1.11** 考虑一个密度矩阵

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4}[\mathbb{I} - \sigma_1 \otimes \sigma_2]$$

1. 求验算：它是否是一个纯态？

2. 定义算符  $\hat{A} = \sigma_1 \otimes \sigma_0$ ，求它的本征值，并定义投影到这些本征值的投影算符，计算进行该算符的测量后得到各个本征值的概率，并验证我们之前对于测量得到信息的结论。 ■

接下来，也就是本章的最后，我们来看不确定性原理。

**Theorem 1.0.1 — 不确定性原理.** 对于 Hermitian 算符  $\hat{A}$  与  $\hat{B}$ ，不确定原理告诉我们

$$(\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2)(\langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2) \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2 \quad (1.28)$$

其中， $\langle \cdot \rangle$  是其在某个量子态  $\hat{\rho}$  下的期待值。

证明如下：首先，定义所谓两个算符（不一定是 Hermitian）的内积：

$$(\hat{A}, \hat{B}) = \langle \hat{A}^\dagger \hat{B} \rangle = \text{Tr}(\hat{A}^\dagger \hat{B} \hat{\rho})$$

不难看出，它是满足内积的性质的（线性、共轭）。现在考虑两个新的算符  $\hat{A}' = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ ,  $\hat{B}' = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$ ，此时

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2 &= \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}', \hat{B}'] \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} (\hat{A}', \hat{B}')(\hat{B}', \hat{A}') - \frac{1}{4} (\hat{A}', \hat{B}')^2 - \frac{1}{4} (\hat{B}', \hat{A}')^2 \\ &= [\text{Im}(\hat{A}', \hat{B}')]^2 \\ &\leq |\langle \hat{A}', \hat{B}' \rangle|^2 \leq (\hat{A}', \hat{A}')(\hat{B}', \hat{B}') \\ &= (\langle \hat{A}^2 \rangle - |\langle \hat{A} \rangle|^2)(\langle \hat{B}^2 \rangle - |\langle \hat{B} \rangle|^2) \end{aligned}$$

## 2. 全同粒子的统计 Identical Particles and Statistics

为什么要讲全同粒子呢？因为，我们的世界有两种粒子，玻色子和费米子，他们的性质截然不同，但又都很重要。上一章讲了基本的数学结构，这一章就是对这两种粒子建立这种数学结构。要注意，只有玻色子和费米子这两种粒子在低维的时候很可能被打破，形成一种“任意子 (anyon)”，甚为可怕，其在量子信息中也有很重要的作用，是处理非 Abelian 交换的，可做逻辑门。更多信息可以参考 C. Nayak *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* 80, 1083 (2008).

### 2.1 Fock 空间

一个简单的说法，Fock 空间就是不同粒子数的态所在的空间。例如，一个玻色体系，有两个能级，那么第一个能级  $n$  个粒子，第二个能级  $m$  个粒子的态，我们并不关心其具体的波函数形式  $\psi(x)$  这样的，而是抽象的写成  $|n, m\rangle$ 。当然，这里我们还没有明确的定义玻色和费米体系都是什么样子，这个只是简单的给一个大致想法。接下来，我们仔细的构建这套理论。

#### 有关排列群

首先，我们看一些有关于排列群的知识。这部分不是必要的，对于理解某些特殊的问题时有奇效<sup>1</sup>。

#### 全同粒子的传统处理方法

如果我有  $n$  个粒子，由于是全同的，我说这  $n$  个粒子在  $x_1, x_2 \cdots x_n$  这  $n$  个位置组成的无序数组的情况可以用类似我们 single particle 的办法描述，也就是使用波函数

$$\psi(x) = \psi(x_1, x_2 \cdots x_n) \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>但是大多数时候这是用来装逼的，不想看的话跳过就可以了



然而这个波函数的  $n$  个位置参数显然是有序的。我们可以断言，在这  $n$  个坐标进行重新排列之后，波函数应该不变——或者至少说，密度矩阵不变，波函数有相位差别。

在波函数的形式仅仅是一个函数——并不是什么旋量啊之类的奇怪的东西，而仅仅是一个复数的时候（这也被叫做排列群的一维表示），粒子自然而然地被分为了两类：波色子和费米子。

我们取一个排列算符  $\sigma \in S_n$ ，并将这个算符作用在波函数的参数上，得到的应该是一个对应的一维表示  $R(\sigma)$  作用在波函数上

$$\psi(\sigma(x_1, x_2 \cdots x_n)) = R(\sigma)\psi(x_1, x_2 \cdots x_n) \quad (2.2)$$

显然满足的是  $|R(\sigma)| = 1$ 。现在考虑一对位置的交换，比如把  $i$  位置和  $j$  位置进行交换，这样的操作记为  $\sigma_{i,j}$ 。显然的有  $R(\sigma_{i,j})^2 = 1$ ，也就是说

$$R(\sigma_{i,j}) = \pm 1 \quad (2.3)$$

如果更具体的分析这两种群表述的区别，在量子场论里面我们能一目了然的看到这与自旋之间有着密切的关系。在后面角动量的部分和相对论性量子力学部分我们也会稍微的提及一点。不过在这里我只给出结论：得到  $+1$  结果的是玻色子（Boson），两个粒子交换波函数不变；得到  $-1$  结果的是费米子（Fermion），两个粒子交换波函数变成原来的负数。

然而，如果波函数不是一个数的话，这有可能就是一个排列群的二维或者更复杂的表示了，我们在此不赘述。

## 多体 Hilbert 空间的数学结构

波函数所在的 Hilbert 空间，在这套框架下是没有确定粒子数的空间，也就是说最终的 Hilbert 空间——Fock 空间，是各个粒子数的 Hilbert 空间的直和。

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \cdots \quad (2.4)$$

而我们可以一目了然的说明的就是，0 粒子状态就是一种我们称为“真空”的状态，可以用  $|0\rangle$  来指代。更准确一点地说，真空态相当于在 1 粒子波函数的 Hilbert 空间中没有粒子（波函数等于 0），而 1 粒子波函数的 Hilbert 空间就是单体波函数所在的线性空间，也是如果我们有一些简单的波动力学基础的话最熟悉的那种。

而更高粒子数的子空间  $\mathcal{H}_n$ ，则是指通过对称化或者反对称化之后的  $n$  个单粒子空间的张量积的子空间， $(\mathcal{H}_1)^{\otimes n} \equiv \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \cdots \otimes \mathcal{H}_1$ ，如图 2.1 就是一个张量积的示意。

$\psi$

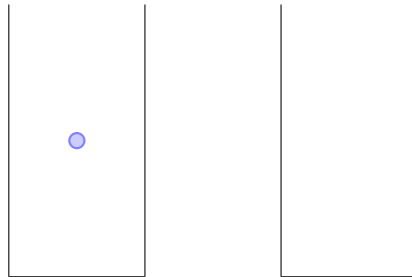


Figure 2.1: 示意：体系的波函数为  $|\psi\rangle_{\text{left}} \otimes |0\rangle_{\text{right}}$

而我们注意到,  $\mathcal{H}_n$  仅仅是张量积的子空间, 要建立完整的数学描述还需要告诉我们如何从这个张量积空间获得这个需要的子空间。也就是说, 形式上的, 我们需要找到这么一个线性映射:

$$\mathcal{S}: (\mathcal{H}_1)^{\otimes n} \mapsto \mathcal{H}_n \quad (2.5)$$

$$|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_n\rangle \mapsto |\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n\rangle \quad (2.6)$$

很显然的, 我们就得到了两种情况下的这个线性映射  $\mathcal{S}$ :

$$\text{Boson Case: } |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_n\rangle \mapsto \sum_{\sigma \in S_n} |\psi_{\sigma(1)}\rangle \otimes |\psi_{\sigma(2)}\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_{\sigma(n)}\rangle \quad (2.7)$$

$$\text{Fermion Case: } |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_n\rangle \mapsto \sum_{\sigma \in S_n} (-1)^\sigma |\psi_{\sigma(1)}\rangle \otimes |\psi_{\sigma(2)}\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_{\sigma(n)}\rangle \quad (2.8)$$

其中, 熟悉线性代数的同学肯定会猜到, 这个  $(-1)^\sigma$  就是一个重排操作  $\sigma$  中交换的次数, 或者说逆序数。



VOODOOCHARISMA'S DRAFT

### 3. 量子动力学演化 Quantum Dynamics: evolution

不同的人在讲述量子动力学的时候都会融入自己的理解和讲解顺序，仔细分析他们的理解实际上是一件很有趣的事情。我这里呢，讲的是我的看法，总体来说很中规中矩，textbook一样的讲解，但是很多小地方也会讲一些有趣的事情。

正如我们标题说的那样，我们这章处理的是量子世界的动力学问题：一个态，或者一个体系，是如何随着时间演化的呢？<sup>1</sup>当然，我相信大家都在狭义相对论里面了解到过这样一件事：时间和空间是同地位的。确实是这样，有很多将量子力学拓展到兼容相对论（主要是狭义相对论）上的努力，比如 Dirac 为首的研究相对论行量子力学的人，和几乎与量子力学同时建立的量子场论，都能几乎完美的兼容狭义相对论。当然，对广义相对论的支持还有待发展，但总体来说，确实存在时间、坐标平权的量子理论。不过，我们这里学习的是非相对论极限的情况，所以时间会被当成一个特殊的参数，而不像其他物理量一样存在对应的算符。另一种类似的想法就是，时间是“超越物理量的”，所以没有这么一个算符它的本征值是时间，本征态是某个时间的一些东西（听起来就诡异）。

一个很有启发意义的做法，而且从某种程度上来讲有点“坐标平权”的味道的，就是通过类似我们当时在第一章处理动量和空间平移那时候做的事情。

---

<sup>1</sup>最开始的时候，我打算把名字起的完全一点，叫量子动力学问题：演化 Quantum Dynamics: evolution，然而这样的话上面那一行字就爆了。。所以大家将就一下吧

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## 4. 近似理论：微扰 Approximation: Perturbation

无论在一般的量子力学框架下，还是其延伸出的各种问题，比如量子多体问题、量子统计问题、量子场论问题等等，可以精确求解的本身就是少之又少。很多时候，一些必要的近似手段才真正地发挥了大作用。

一个最成功的近似理论就是微扰理论。假如我们对某一个体系了解的很充分，那么对这个体系在小的已知扰动（比如，由杂质或者外界场影响等等）的行为可以非常好的用微扰进行处理，得到很多十分有效的结论。

### 4.1 不含时 Time-independent

很多微扰是不含时的微扰——比如说，我的杂质就一直扔在那里了，不管你时间怎么变化我的杂质又不会消失。这时候的微扰论实际上是比较基础的，我们不用引入很多奇葩观念就可以轻松地解决问题。在这种时候，有一个很有趣的现象我们后面会看到。

注意到，如果微扰很小的话，微扰之后本征态的能量、态都很接近微扰之前的能量，比如说， $|n^{(0)}\rangle, E_n^{(0)}$  分别表示原来的本征态和能量，微扰之后在它附近的能量本征态为  $|n, \lambda\rangle, E_n$ ， $\lambda$  为一个描述微扰大小的参数。所以，我们的一般想法就是：假定满足如下关系：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (4.1)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle \quad (4.2)$$

注意，一目了然，这并没有进行归一化。另外，很直观的，假定  $|\psi_n^{(k>0)}\rangle$  与原本征态  $|\psi_n\rangle$  正交。

### 非简并问题

为什么上来先强调非简并问题，这实际上在后面可以看出来。一个比较直观的说法是这样的：如果简并了，那么我实际上在这两个简并态之间随意组合都可以得到处于该能量的本征态，尽管其中只有一些是有一定的物理意义（也就是其他算符本征态）的。在这么

多种本征态组合中，究竟哪个和微扰之后的本征态最为接近呢？这就是一个技术上的问题。并不是不能考虑，但是在这里我们先处理点最简单的问题，在后面我们再考虑简并情况。

在进一步说明问题前，我们先考虑一个更更简单的情况：一个可以严格对角化的  $2 \times 2$  问题。

**Exercise 4.1** 一个体系的非微扰 Hamiltonian 是：

$$H_0 = E_1|e^0\rangle\langle e^0| + E_2|g^0\rangle\langle g^0| = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

，其中  $E_1 < E_2$ 。而微扰部分的 Hamiltonian 则是

$$H_1 = \lambda(|e^0\rangle\langle g^0| + |g^0\rangle\langle e^0|)$$

显然，这是一个实对称矩阵（Hermitian 矩阵），我们可以把它用一个正交矩阵（Unitary 矩阵）进行对角化：

$$H = H_0 + H_1 = U^\dagger \begin{pmatrix} \lambda_- & 0 \\ 0 & \lambda_+ \end{pmatrix} U$$

其中，我们知道

$$\lambda_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + \lambda^2}$$

假如这个微扰后的 Hamiltonian 的本征态是  $(a_{\pm}, b_{\pm})^T$ ，那么我们知道

$$U \begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad U \begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

从而

$$U^T (\equiv U^\dagger) = \begin{pmatrix} a_- & a_+ \\ b_- & b_+ \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} a_- & b_- \\ a_+ & b_+ \end{pmatrix}$$

而我们知道：未归一化的本征态可以写成很好的形式，即

$$\begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda_- - E_1}{\lambda} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda_+ - E_2}{\lambda} \end{pmatrix}$$

1. 验证上式

2. 计算：如果在  $t = 0$  的时候体系处于  $|\psi(t = 0)\rangle = |g^0\rangle$ ，那么其时间演化是怎样的

(Hint and solution of 2. :

设

$$\begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix} = \frac{1}{A} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda_- - E_1}{\lambda} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda_+ - E_1}{\lambda} \end{pmatrix}$$

那么, 在经过  $U$  变换的坐标系中 ( $|g\rangle, |e\rangle$  是完整的 Hamiltonian 的本征态),  $|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{A}|g\rangle + \frac{1}{B}|e\rangle$ , 一切都变得简单了起来。  $|\psi(t)\rangle = e^{-\lambda_- t/\hbar} \frac{1}{A}|g\rangle + e^{-\lambda_+ t/\hbar} \frac{1}{B}|e\rangle$ , 其中必然有  $\frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2} = 1$  (这个验算可能会比较繁琐, Mathematica 结果见下图)

```
In[1]:= H = {{h1, λ}, {λ, h2}};
v = Eigenvalues[H];
λ1 = v[[1]];
λ2 = v[[2]];
A = Sqrt[1 + ((λ1 - h1) / λ) ^ 2];
B = Sqrt[1 + ((λ2 - h1) / λ) ^ 2];
Simplify[1/A^2 + 1/B^2]
```

```
Out[7]= 1
```

Fig. Tedious Calculation Check via Mathematica

其  $|g^0\rangle, |e^0\rangle$  的分量为

$$\langle g^0 | \psi(t) \rangle = e^{-\lambda_- t/\hbar} \frac{1}{A^2} + e^{-\lambda_+ t/\hbar} \frac{1}{B^2}$$

其中,

$$A^2 = 1 + \left( \frac{\lambda_- - E_1}{\lambda} \right)^2, \quad B^2 = 1 + \left( \frac{\lambda_+ - E_1}{\lambda} \right)^2$$

其模长的为

$$|\langle g^0 | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{A^4} + \frac{1}{B^4} + \frac{2}{A^2 B^2} \cos((\lambda_+ - \lambda_-)t/\hbar) = 1 - \frac{2}{A^2 B^2} (1 - \cos((\lambda_+ - \lambda_-)t/\hbar))$$

而容易知道 (via Mathematica),

$$\lambda_+ - \lambda_- = 2\sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + \lambda^2}, \quad \frac{1}{A^2 B^2} = \frac{\lambda^2}{(E_1 - E_2)^2 + 4\lambda^2}$$

于是

$$\begin{aligned}
|\langle g^0 | \psi(t) \rangle|^2 &= 1 - \frac{2\lambda^2}{(E_1 - E_2)^2 + 4\lambda^2} \left( 1 - \cos \left( 2\sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + \lambda^2 \frac{t}{\hbar}} \right) \right) \\
&= 1 - \frac{4\lambda^2}{(E_1 - E_2)^2 + 4\lambda^2} \sin^2 \left( \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + \lambda^2 \frac{t}{\hbar}} \right)
\end{aligned}$$

可以做一定的物理分析：当  $E_2 \rightarrow E_1$  的时候（亦即简并情况），我们知道任何一个 Hermitian 的微扰之后的本征态都是  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|g^0\rangle + |e^0\rangle)$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|g^0\rangle - |e^0\rangle)$ 。在那种情况下，我们的原始态在新的态上的概率是一样的，换句话说，很有可能存在某些时候，两个振幅相同的新的态的  $|g^0\rangle$  分量相干相消——而我们计算的解析结果也确实是这样，在那个时候， $\sin^2$  前面的因子为 1，即确实存在某些时刻体系完全处于  $|e^0\rangle$  上。■

那么，一般的非简并问题是怎么处理的呢？首先，我们要定义一些算符。这一段可能比较枯燥，但是当你看到它的效果之后就会震惊于我们之前进行的这些步骤是多么的重要。

我们首先（重新）定义我们在第 1 章就见到过的投影算符；不同的是，我们要对每一个态都定义如此一个投影算符：

$$\hat{P}_n = |\psi_n^0\rangle\langle\psi_n^0|, \quad \hat{Q}_n = 1 - \hat{P}_n \quad (4.3)$$

显然有

$$\hat{P}_n \hat{Q}_n = \hat{Q}_n \hat{P}_n = 0, \quad [\hat{P}_n, H_0] = [\hat{Q}_n, H_0] = 0$$

考虑定态的薛定谔方程  $(H_0 + \lambda \hat{V})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ ，我们首先把  $|\psi_n\rangle$  拆成与原本正交的部分和与原本重合的部分，也就是说

$$|\psi_n\rangle = \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \hat{Q}_n|\psi_n\rangle$$

其中呢，第二项是很小的微扰项，需要去求解。我们把薛定谔方程按照此思路重新展开。先看左边，

$$\begin{aligned}
\text{left} &= \hat{H}_0 \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \hat{H}_0 \hat{Q}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{Q}_n|\psi_n\rangle \\
&= E_n^{(0)} \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \hat{H}_0 \hat{Q}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{Q}_n|\psi_n\rangle
\end{aligned}$$

而右边可以展开成

$$\text{right} = E_n \hat{P}_n|\psi_n\rangle + E_n \hat{Q}_n|\psi_n\rangle$$

这两个相等，也就是说

$$E_n^{(0)} \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{P}_n|\psi_n\rangle + \hat{H}_0 \hat{Q}_n|\psi_n\rangle + \lambda \hat{V} \hat{Q}_n|\psi_n\rangle = E_n \hat{P}_n|\psi_n\rangle + E_n \hat{Q}_n|\psi_n\rangle$$

从而得到

$$(E_n - \hat{H}_0)\hat{Q}_n|\psi_n\rangle = (E_n^{(0)} - E_n)\hat{P}_n|\psi_n\rangle + \lambda\hat{V}|\psi_n\rangle \quad (4.4)$$

将  $\hat{Q}$  左乘(4.4)，我们得到

$$\hat{Q}(E_n - \hat{H}_0)\hat{Q}_n|\psi_n\rangle = \hat{Q}(E_n^{(0)} - E_n)\hat{P}_n|\psi_n\rangle + \hat{Q}\lambda\hat{V}|\psi_n\rangle = 0 + \hat{Q}\lambda\hat{V}|\psi_n\rangle$$

而显然  $\hat{Q} = \hat{Q}\hat{Q}$ ，从而得到

$$\hat{Q}(E_n - \hat{H}_0)\hat{Q}_n\hat{Q}|\psi_n\rangle = \lambda\hat{Q}\hat{V}|\psi_n\rangle \quad (4.5)$$

## 简并问题



## 4.2 含时 Time-dependent

### 问题分析：原子自发辐射

我们接下来分析原子自发辐射问题来回顾我们这一章学过的东西。问题背景：我们考虑部分量子化了的原子-光相互作用，其 Hamiltonian 可以用如下方程描述（已经经过部分简化，如偶极近似，旋波近似）：

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{int}, \\ H_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \hbar \omega_{eg} \sigma_z, \\ H_{int} &= \hbar \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{\mathbf{k}} \sigma_{+} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \Omega_{\mathbf{k}}^{*} \sigma_{-} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

其中， $\omega_{eg}$  表示从激发态  $|e\rangle$  跃迁到基态  $|g\rangle$  的光子的角频率， $\hbar \Omega_{\mathbf{k}} \equiv -e \langle e | \mathbf{r} | g \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}$  总之就是一个频率量纲的东西并不重要， $a_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}(t) = a_{\mathbf{k},0} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}$ 。

**Exercise 4.2** 我们试图引入相互作用绘景，

$$H^I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} H_{int} e^{-iH_0 t/\hbar}$$

明显，会带来 non trivial 的项的是如下两项

$$e^{i\omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} t} a_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} t} = a_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \quad (4.7)$$

$$e^{i\omega_{eg} \sigma_z t/2} \sigma_{+} e^{i\omega_{eg} \sigma_z t/2} = \sigma_{+} e^{-i\omega_{eg} t} \quad (4.8)$$

试推导这两个式子，并进而写出 Hamiltonian  $H^I(t)$ 。

我们有

$$H^I(t) = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \left[ \Omega_{\mathbf{k}} \sigma_{+} a_{\mathbf{k}} e^{i(\omega_{eg} - \omega_{\mathbf{k}})t} + h.c. \right] \quad (4.9)$$

## 5. 角动量 Angular Momentum

角动量问题包含一般的轨道角动量，和更有趣点的自旋，两者能产生磁矩，却有着不一样的产生系数（g 因子）。当然，如果不考虑磁效应的话，角动量有自己的一般理论；但是如果考虑磁效应，利用角动量来解决很多磁学问题是很常见的，一种极端简化的模型就是 Ising Model 和 Heisenberg Model，会在讨论磁学问题的时候详细分析。

### 5.1 一般理论 General Ideas

角动量的问题其实相对来说更独立一点。它有一套体系。本部分将从基本的数学结构开始建立角动量理论，其中会逐步的引入高级一点的数学描述（群描述），虽然这部分知识并不难，但是却很多时候并不容易理解。

#### 经典角动量的直观推广

很容易证明，经典的角动量  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  对应的算符是一个很个性的算符：它在直角坐标中的三个分量都不对易，而且它们三个都是平权的。我们知道，能够同时确定的物理量必须满足：它们有共同的本征态，换句话说，它们彼此对易。因此，我们在这三个分量里面只能有一个能确定。既然平权，我们不妨取为  $z$  方向分量。计算仍然给出这三个方向的角动量分量算符，和总角动量的平方这个标量算符也是对易的<sup>1</sup>。

写出来就是

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad (5.1)$$

$$[\hat{L}_a, \hat{L}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}\hat{L}_c \quad (5.2)$$

其中，后者是个标量算符。本章在后面很可能习惯性的把  $\hbar$  略去，请注意。

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

<sup>1</sup>这一段里的结论的验算可以参考后面的练习。

于是, 如果仅在角动量框架内的话, 我们可以取可以同时确定的本征态  $|l, m\rangle$ , 其中

$$\hat{\mathbf{L}}^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2|l, m\rangle \quad (5.3)$$

$$\hat{L}_z|l, m\rangle = m\hbar|l, m\rangle \quad (5.4)$$

其中呢,  $l(l+1)$  只是写起来比较带感而已, 至此我们没给出任何更具体的关于本征值的结论。

**Exercise 5.1** 考虑到角动量算符的定义,

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})$$

(1) 请验证 (5.1), (5.2), 其中需要计算

$$[\hat{L}_a, \hat{r}_b] = ? \quad [\hat{L}_a, \hat{p}_z] = ?$$

(2) 计算矢量算符

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = ?$$

可以像前面处理一维谐振子那样处理体系, 我们定义阶梯算符

**Definition 3** — 阶梯算符.

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (5.5)$$

这个算符有什么好处呢? 我们来做一些简单的计算。一个重要的关系就是

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{L}_{\pm} \quad (5.6)$$

这个的推导很简单, 可以自己完成。我们要讲的, 是  $L_{\pm}|l, m\rangle$  这个东西, 它也是  $L_z, \mathbf{L}^2$  的本征态。前者很简单, 我们只需要计算下面这个式子:

$$L_z L_{\pm}|l, m\rangle = (L_{\pm} L_z \pm \hbar L_{\pm})|l, m\rangle = (m \pm 1)\hbar L_{\pm}|l, m\rangle$$

由此我们可以看出, 很有可能

$$L_{\pm}|l, m\rangle = c|l, m \pm 1\rangle$$

其中  $c$  是一个待确定的数, 可以明确的知道它和  $l, m$  有关。只需要确定它是不是  $\mathbf{L}^2$  的本征值为  $l$  的本征态就行了。我们可以去计算

$$\mathbf{L}^2 L_{\pm}|l, m\rangle$$

这次, 我们得先做点工作: 我们直接重新写  $\mathbf{L}^2$  的表达形式:

$$\mathbf{L}^2 = L_z(L_z + 1) + L_-L_+$$

由 (5.6), 很容易证明这个写法满足

$$\mathbf{L}^2 L_{\pm} |l, m\rangle = L_z(L_z + 1) L_{\pm} |l, m\rangle + L_- L_+ L_{\pm} |l, m\rangle = (m \pm 1)(m + 1 \pm 1) L_{\pm} |l, m\rangle + L_- L_+ L_{\pm} |l, m\rangle$$

验算得到

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hat{L}_z \quad (5.7)$$

由此, 我们分别验算  $L_+, L_-$ 。先看  $L_+$

$$L_- L_+ L_+ = (L_+ L_- + 2L_z) L_+ = L_+ (L_- L_+) - 2L_z L_+$$

从而

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 L_+ |l, m\rangle &= (m + 1)(m + 2) L_+ |l, m\rangle + (L_+ (L_- L_+) - 2L_z L_+) |l, m\rangle \\ &= (m + 1)(m + 2) L_+ |l, m\rangle + (L_+ (\mathbf{L}^2 - L_z(L_z + 1)) - 2(m + 1) L_+) |l, m\rangle \\ &= [(m + 1)(m + 2) + l(l + 1) - m(m + 1) - 2(m + 1)] L_+ |l, m\rangle \\ &= l(l + 1) L_+ |l, m\rangle \end{aligned}$$

另一方面,  $L_-$  满足

$$L_- L_+ L_- = L_- (L_- L_+ - 2L_z) = L_- (L_- L_+) - 2L_- L_z$$

从而

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 L_- |l, m\rangle &= m(m - 1) L_- |l, m\rangle + (L_- (L_- L_+) + 2L_- L_z) |l, m\rangle \\ &= m(m - 1) L_- |l, m\rangle + (L_- (\mathbf{L}^2 - L_z(L_z + 1)) + 2m L_-) |l, m\rangle \\ &= [m(m - 1) + l(l + 1) - m(m + 1) + 2m] L_- |l, m\rangle \\ &= l(l + 1) L_- |l, m\rangle \end{aligned}$$

啊, 总之, 我们得到了我们喜欢的式子, 这回可以给编上号了:

$$L_{\pm} |l, m\rangle = c |l, m \pm 1\rangle \quad (5.8)$$

至于求  $c$  如何求, 这个还是很有技巧的, 我们作为练习引导大家一步步求出来。请参考本节末尾 Exercise 5.2, 结论为 (5.9),

$$L_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{l(l + 1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle$$

接下来我们看一个实际的例子, 理解一下我们干了什么。

■ **Example 5.1** 有一个体系，哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hat{L}_z = \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+$$

$E_0$  是常数，它的本征态显然为各个角动量态  $|l, m\rangle$ ，假设每个态的能量为  $E_{l,m}$ ，可以写成

$$\hat{H} = \sum_{l,m} E_{l,m} |l, m\rangle \langle l, m|$$

而通过插入 resolution of identity，哈密顿量可以写成

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+ = \sum_{l,m} E_0 \hat{L}_- \hat{L}_+ |l, m\rangle \langle l, m| \\ &= \sum_{l,m} E_0 [l(l+1) - m(m+1)] |l, m\rangle \langle l, m| \end{aligned}$$

从而轻易得出

$$E_{l,m} = E_0 [l(l+1) - m(m+1)]$$

## 角动量叠加原理

这一部分的内容实际上可以说是不涉及高深数学知识的角动量的最复杂的知识了。

**Exercise 5.2** 如何求 (5.8) 中的系数  $c$ ? 换句话说, 如何求

$$\langle l, m \pm 1 | L_{\pm} | l, m \rangle$$

这实际上还包含一个被称为 Condon-Shortley convention 的事情在影响这个  $c$ 。它叫 convention 是说明它确实有一些待确定的自由度, 就是这个  $c$  的相位。我们后面会看到。

注意到, 由算符的 Hermitianity,

$$\langle l, m | L_{\pm}^{\dagger} | l, m \pm 1 \rangle = \langle l, m | L_{\mp} | l, m \pm 1 \rangle = c^*$$

即

$$L_{\mp} | l, m \pm 1 \rangle = c^* | l, m \rangle, \quad \text{或者说}$$

$$L_{\mp} L_{\pm} | l, m \rangle = c^* c | l, m \rangle$$

这一下就简单了, 因为我们注意到, 在  $\mathbf{L}^2$  里面也有类似的项。分开来看:

$$L_- L_+ = \mathbf{L}^2 - L_z(L_z + 1)$$

于是

$$L_+ | l, m \rangle = c | l, m+1 \rangle, \quad |c|^2 = l(l+1) - m(m+1)$$

类似的,

$$L_+ L_- = L_- L_+ + 2L_z = \mathbf{L}^2 - L_z(L_z - 1)$$

于是

$$L_- | l, m \rangle = c | l, m-1 \rangle, \quad |c|^2 = l(l+1) - m(m-1)$$

著名的 Condon-Shortley convention 规定,

$$c = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}$$

从而

$$L_{\pm} | l, m \rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} | l, m \pm 1 \rangle \quad (5.9)$$

## 5.2 磁学问题 Magnetic Problems

这部分的问题，一定程度上参考了 Auerbach 的书 [[Auerbach\(2012\)](#)]。

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## 6. 对称性 Symmetry

### 特别声明

本章的内容直接翻译自 Sakurai 的第四章，只进行了稍微的改动。在后续的版本中可能会进一步的调整、删补内容以适合阅读，不过在初版里面就不再进行内容上的修正了，见谅。

考虑到我们已经详尽的学习了转动理论，我们现在显然要讨论更一般的关于“对称性”，“简并”，和“守恒律”的内容。之所以把这么重要的内容推迟到现在讨论，是因为我们想用上第三章学的转动对称的知识，把它作为学习上的一个例子。

### 6.1 对称性，守恒律，简并

#### 经典物理中的对称性

我们从对经典物理中的对称性和守恒律的概念做一个基本的回顾。在拉格朗日体系下的量子力学，我们先看拉格朗日量  $L$ ：这是一个有关广义坐标  $q_i$ ，和相应的广义速度  $\dot{q}_i$  的函数。如果  $L$  在如下置换中保持不变：

$$q_i \rightarrow q_i + \delta q_i \quad (6.1)$$

那么我们就必须有

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (6.2)$$

接下来，根据拉格朗日方程， $d/dt(\partial L/\partial \dot{q}_i) - \partial L/\partial q_i = 0$ ，有

$$\frac{dp_i}{dt} = 0 \quad (6.3)$$



其中正则动量定义为

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (6.4)$$

如果拉格朗日量  $L$  在 (6.1) 中的变换下保持不变, 那么相应的  $q_i$  所对应的正则动量, 就成为了守恒量。

类似的, 在哈密顿力学体系下, 哈密顿量  $H$  看为是广义坐标  $q_i$  和广义动量  $p_i$  的函数, 我们有

$$\frac{dp_i}{dt} = 0 \quad (6.5)$$

每当

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = 0 \quad (6.6)$$

所以, 如果哈密顿量并不显含  $q_i$  的话, 换句话说  $H$  具有在  $q_i \rightarrow q_i + dq_i$  的对称性的话, 我们就有了守恒的量。

### 量子力学中的对称性

在量子力学中我们已经学习了一个 **Unitary 算符**<sup>1</sup>, 比如说  $\mathcal{G}$ , 如何与平移、转动算符建立关系。习惯来讲会把  $\mathcal{G}$  叫成一个**对称算符**不管它是否是一个物理体系自身展现的对称性所对应的算符。更进一步, 我们学过了对称算符在无穷小变化下与 identity<sup>2</sup>的差异, 我们可以写出

$$\mathcal{G} = 1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} G \quad (6.7)$$

其中  $G$  是这个问题中对称性算符的厄米生成元。我们现在假定  $H$  在  $\mathcal{G}$  下保持不变, 那么就有

$$\mathcal{G}^\dagger H \mathcal{G} = H \quad (6.8)$$

这就相当于

$$[G, H] = 0 \quad (6.9)$$

根据海森堡的动力演化方程, 我们有

$$\frac{dG}{dt} = 0 \quad (6.10)$$

因此,  $G$  是一个动力学常数。比方说, 哈密顿量  $H$  在平移下保持不变, 那么动量相应的就是一个动力学常数。

<sup>1</sup>如同上几章强调过的, 我打算以后都写成 Unitary 算符来代替酉算符, 因为这个翻译太蠢了

<sup>2</sup>就是不变换, 保持自身的单位算符

当  $G$  和  $H$  对易的时候，一个很有意义的做法是，从  $G$  的本征矢的角度来简单的回顾一下 (6.9) 与  $G$  守恒之间的关系。假定在  $t_0$  时间，系统处于  $G$  的本征态，那么这个态之后的演化可以有时间演化算符来描述：

$$|g', t_0; t\rangle = U(t, t_0) |g'\rangle \quad (6.11)$$

这同样还是  $G$  的具有相同本征值  $g'$  的本征态。换句话说，一旦一个态矢是  $G$  的本征态，他就将会一直是  $G$  的本征态且具有相同的本征值。当然，这个证明在考虑到 (6.9) 和 (6.10) 同样表明了  $G$  与时间演化算符对易，即

$$G [U(t, t_0) |g'\rangle] = U(t, t_0) G |g'\rangle = g' [U(t, t_0) |g'\rangle] \quad (6.12)$$

### 简并

我们现在来看看有关简并的概念。尽管简并可以很大程度的在经典力学的程度内进行讨论 – 比如，讨论闭合无进动轨道的开普勒问题 (Goldstein 2002)<sup>3</sup> – 这个概念在量子力学中其实起着更重要的左右。我们假定下列关系

$$[H, \mathcal{G}] = 0 \quad (6.13)$$

对于一些特定的对称算符，在能量  $E_n$  的本征基矢  $|n\rangle$  下成立。那么， $\mathcal{G} |n\rangle$  同样也是能量本征态且具有相同的能量，因为

$$H (\mathcal{G} |n\rangle) = \mathcal{G} H |n\rangle = E_n (\mathcal{G} |n\rangle) \quad (6.14)$$

现在假定  $|n\rangle$  和  $\mathcal{G} |n\rangle$  表示不同的态。那么，这两个态具有相同的能量 – 这就是说它们简并。通常来说这类  $\mathcal{G}$  由连续的参数来标记，比如说  $\lambda$ ，表面对于所有的态， $\mathcal{G}(\lambda) |n\rangle$  都具有相同的能量。

我们现在特别的来考虑转动，假定哈密顿量是转动不变的，我们有

$$[\mathcal{D}(R), H] = 0 \quad (6.15)$$

这立马就表明了

$$[\mathbf{J}, H] = 0, \quad [\mathbf{J}^2, H] = 0 \quad (6.16)$$

我们于是就建立了  $H, \mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z$  的共同本征态，用  $|n; j, m\rangle$  来标记。那么我们就得到了所有的

$$\mathcal{D}(R) |n; j, m\rangle \quad (6.17)$$

拥有同样的能量。我们在第 3 章中看到，在转动变换下不同的  $m$  值被“混在了一起”。总的来说， $\mathcal{D}(R) |n; j, m\rangle$  是一个关于  $2j + 1$  个线性无关的态的线性组合。准确地讲就是

$$\mathcal{D}(R) |n; j, m\rangle = \sum_{m'} (R) |n; j, m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R) \quad (6.18)$$

<sup>3</sup>Goldstein, Herbert, et al. "Classical mechanics." American Journal of Physics 70.7 (2002): 782-783.

然后，通过改变那个表示转动情况的连续参数，对应的  $\mathcal{D}(R)$ ，我们可以得到不同的关于  $|n; j, m\rangle$  的线性组合。如果对于任意一个  $\mathcal{D}(R)$ ，所有的具有  $\mathcal{D}(R)|n; j, m\rangle$  形式的态都有相同的能量，那我们就可以说所有的具有不同的  $m$  的  $|n; j, m\rangle$  都具有相同的能量。所以这里的简并是  $(2j+1)$  重的，即是  $m$  所有可能选取值的个数。这一点同样可以通过如下方式直观的得出：不同的  $m$  的态可以利用升降算符  $J_{\pm}$  得到，而升降算符是和  $H$  对易的，所以  $|n; j, m\rangle$  具有相同的能量。

作为一个对对称性的应用，我们考虑一个原子中的电子，它的势能可以写作  $V(r) + V_{LS}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 。因为  $r$  和  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  都是旋转不变的，我们期待每个原子能级有一个  $(2j+1)$  重的简并。另一方面，假定这里有外加电场或者磁场，比如  $z$  方向。旋转对称性如今显得被破坏了，所以不太可能有  $(2j+1)$  重简并了，而且不同的  $m$  对应的态也不太可能有相同的能量。我们将在第 5 章来检验这种分裂是如何产生的。

### 库伦势中的 $SO(4)$ 对称性

一个非常合适的关于量子力学的连续对称性的例子就是氢原子库伦势问题。我们在之前讨论过这个问题，在那里我们发现能量本征值极强的表现了中的简并。如果体系的简并是偶然的巧合——比如说，碰巧  $1+3=2+2$  这样的效果，那将会更引人注目，但是实际上，这是由于  $1/r$  势的束缚态所有的附加对称性。

经典问题中，这种势的轨道，即开普勒问题，在量子力学之前就已经被仔细的研究过了。至于椭圆轨道是闭合的意味着应该有一些（矢量）运动常数来维持椭圆轨道的主轴方向。我们知道，即使是相比于  $1/r$  的一个小偏移都会导致主轴的进动，所以我们期望找到一个  $1/r$  势独特的运动常数。

经典的来说，这个常数是

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{L}}{m} - \frac{Ze^2}{r}\mathbf{r} \quad (6.19)$$

我们使用了在第 3 章第 7 节中使用过的记号。这个常数矢量实际上被称为“伦茨矢量”，或者“伦格-伦茨矢量”<sup>4</sup>。不想经典力学那样处理它，我们在量子框架下的对称性的手段来处理这个运动常数。

这个新的对称性，我们称之为  $SO(4)$ ，与我们在第 3 章第 3 节学到的  $SO(3)$  是完全类似的。这就是说， $SO(4)$  是一个  $4 \times 4$  的转动矩阵，也就是说这是一个自正交的行列式为 1 的矩阵。我们接下来建立这种对称性的性质从而让伦茨矢量作为一个运动常数，然后我们会发现这些性质就是我们期待的  $SO(4)$  的性质。

我们的接下来的推导与 Schiff (1958), pp. 235 - 39。我们首先需要修改 (6.19) 来构建一个厄米算符。首先，对于两个厄米算符  $\mathbf{A}$  和  $\mathbf{B}$ ，很显然的看到  $\mathbf{A} \times \mathbf{B}^\dagger = -\mathbf{B} \times \mathbf{A}$ 。因此，伦茨矢量的厄米形式应该是

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{Ze^2}{r}\mathbf{r} \quad (6.20)$$

可以发现  $\mathbf{M}$  和哈密顿量：

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (6.21)$$

对易，即

$$[\mathbf{M}, H] = 0 \quad (6.22)$$

<sup>4</sup>Runge - Lenz vector

所以  $\mathbf{M}$  是一个（量子力学下的）运动常数。其它常用的与之相关的结论可以写作

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{M} = 0 = \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} \quad (6.23)$$

$$\text{和 } \mathbf{M}^2 = \frac{2}{m} H (\mathbf{L}^2 + \hbar^2) + Z^2 e^4 \quad (6.24)$$

为了找到这个运动常数对应的对称性，一个有指导意义的做法是回顾一下代数里面学到的对称性的生成元。我们已知了一些代数形式：

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (6.25)$$

这里使用爱因斯坦求和，要对重复的指标（这里就是  $k$ ）进行求和<sup>5</sup>。我们同样可以得到

$$[M_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}M_k \quad (6.26)$$

这实际上把  $\mathbf{M}$  树立成一个矢量算符。而最后，我们还可以得到

$$[M_i, M_j] = -i\hbar\epsilon_{ijk}\frac{2}{m}HL_k \quad (6.27)$$

为了明确一下，(6.25)，(6.26) 和 (6.27) 并不构成闭合的代数对易关系，由于 (6.27) 中出现了  $H$ ，所以这使得把这些算符作为连续对称性系统的生成元不现实。但是，我们可以考虑一个特殊的束缚体系。在这个情况下，向量空间被减小到只针对那些  $H$  的本征态，且本征值  $E < 0$ 。这样的话我们就能够在 (6.27) 中用  $E$  替代  $H$  了，这样就有了闭合的对易关系。为了形式上看的更对称，引入一个正比于  $\mathbf{M}$  的矢量算符

$$\mathbf{N} \equiv \left(-\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \mathbf{M} \quad (6.28)$$

所以，我们拥有如下闭合的代数对易关系：

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (6.29a)$$

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (6.29b)$$

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (6.29c)$$

所以我们在 (6.29) 中利用  $\mathbf{L}, \mathbf{N}$  生成的对称性是什么呢？尽管很不显然，但这个问题的答案是“四维空间的旋转”。首先的线索就是生成元的数量，6 个，每一个都相当于对应一些轴的转动。把转动想象为一些把两个轴进行“混合”的操作，相应的，在一定维度的空间中生成元的数量应该是  $n(n-1)/2$ 。由此，而 2 维的转动就有 1 个生成元，3 维的转动就有 3 个生成元，4 维的转动就有 6 个生成元。

<sup>5</sup>：为了防止没看懂（真的会有人没看懂吗？），等式右边实际上相当于

$$\sum_k i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$$

想要看出 (6.29) 实际上是一个恰当的四维转动的代数结构就更困难了, 但是我们换一个角度考虑。在三维空间中, 轨道角动量算符生成了转动操作。我们从中看的更清楚, 对于  $|\alpha\rangle$  的一个绕着  $z$  轴的无穷小转动可以用  $|x, y, z\rangle$  来表示。之所以能这样, 是因为动量算符可以看做空间评议的一个生成元。事实上, 如  $L_z = xp_y - yp_x$  这样坐标和动量的组合形式相当于把  $x, y$  两个轴进行了“混合”, 就像我们希望的绕  $z$  轴的转动生成元所做的那样。

为了推广这一性质到四维空间, 我们首先用  $(x_1, x_2, x_3), (p_1, p_2, p_3)$  来替代  $(x, y, z), (p_x, p_y, p_z)$ 。从而, 我们就需要重新写生成元, 就像  $L_3 = \tilde{L}_{12} = x_1p_2 - x_2p_1$ ,  $L_1 = \tilde{L}_{23}$ , 和  $L_2 = \tilde{L}_{31}$ 。如果我们接下来开发一个新的空间坐标  $x_4$  和相应的共轭动量  $p_4$  (之间满足正常的坐标-动量对易关系), 我们可以定义:

$$\tilde{L}_{14} = x_1p_4 - x_4p_1 \equiv N_1 \quad (6.30a)$$

$$\tilde{L}_{24} = x_2p_4 - x_4p_2 \equiv N_2 \quad (6.30b)$$

$$\tilde{L}_{34} = x_3p_4 - x_4p_3 \equiv N_3 \quad (6.30c)$$

这样一来很容易就看出  $N_1$  符合 (6.29) 规定的代数关系, 例如:

$$\begin{aligned} [N_1, L_2] &= [x_1p_4 - x_4p_1, x_3p_1 - x_1p_3] \\ &= p_4 [x_1, p_1] x_3 + x_4 [p_1, x_1] p_3 \\ &= i\hbar (x_3p_4 - x_4p_3) = i\hbar N_3 \end{aligned} \quad (6.31)$$

换句话说, 这就是四维空间的代数对易形式。不过在继续研究之前, 我们先稍微看看 (6.14) 指出的库伦势的简并:

定义算符

$$\mathbf{I} \equiv (\mathbf{L} + \mathbf{N})/2 \quad (6.32)$$

$$\mathbf{K} \equiv (\mathbf{L} - \mathbf{N})/2 \quad (6.33)$$

我们可以很简单的证明如下对易关系:

$$[I_i, I_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} I_k \quad (6.34a)$$

$$[K_i, K_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} K_k \quad (6.34b)$$

$$[I_i, K_j] = 0 \quad (6.34c)$$

因此, 这些算符遵守各自独立的角动量对易关系。同时, 很显然的也有  $[\mathbf{I}, H] = [\mathbf{K}, H] = 0$ 。因此, 这些“角动量”们是守恒律, 并且我们知道  $\mathbf{I}^2$  和  $\mathbf{K}^2$  的本征值分别是  $i(i+1)\hbar^2$ ,  $k(k+1)\hbar^2$ , 其中  $i, k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

根据 (6.23) 和 (6.28),  $\mathbf{I}^2 - \mathbf{K}^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{N} = 0$ , 我们必须让  $i = l$  才行。而另一方面, 算符

$$\mathbf{I}^2 + \mathbf{K}^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{L}^2 + \mathbf{N}^2) = \frac{1}{2} \left( \mathbf{L}^2 - \frac{m}{2E} M^2 \right) \quad (6.35)$$

由此, 结合 (6.24), 得到

$$2k(k+1)\hbar^2 - \frac{1}{2} \left( -\hbar^2 - \frac{m}{2E} Z^2 e^4 \right) \quad (6.36)$$

解出  $E$ ，我们有

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(2k+1)^2} \quad (6.37)$$

这与氢原子能级看起来的效果一致，只是把主量子数  $n$  改成了  $2k+1$  而已。我们现在看到，库伦势的“对称性”主要源于两个算符  $\mathbf{I}, \mathbf{K}$  所表达的那种“转动”对称性。这个对称性的简并度是  $(2i+1)(2k+1) = (2k+1)^2 = n^2$ 。所得到的结果，只不过这回我们明确了这种简并并不是偶然而是有原因的。

如果我们不去真的求解氢原子的薛定谔方程，那么我们刚才所解的这一系列东西实际上都没有意义。相反的，我们充分的利用了内部的对称性来得到更多相同的答案。这个解由泡利<sup>6</sup>最先给出。

用我们了解了一点的连续群理论的语言来说，我们看到 (6.29) 的代数对易关系与  $SO(4)$  群相联系。不仅如此，在 (6.34) 中重写的形式可以看出来这个可以被看做是两个独立的  $SU(2)$  群 – 即  $SU(2) \times SU(2)$  群。尽管本书在这里的目的并不是做一个群论的概论说明，我们还是要更深入的讲一下一个  $n$  维空间的转动如何表示 –  $SO(n)$  群。

考虑一个  $n \times n$  的正交矩阵<sup>7</sup>  $R$  组成的群来表示  $n$  维的转动。它们可以用参数描述成这样：

$$R = \exp \left( i \sum_{q=1}^{n(n-1)/2} \phi^q \tau^q \right) \quad (6.38)$$

其中  $\tau^q$  是纯虚的，且是反对称的矩阵，即， $(\tau^q)^T = -\tau^q$ <sup>8</sup>， $\phi^q$  是广义旋转角。反对称性质保证了  $R$  是正交矩阵，系数  $i$  表示了纯虚的  $\tau^q$  也能构成厄米矩阵。

显然的， $\tau^q$  与转动算符生成元密切相关。事实上，是它们的对易关系应该来模仿生成元们的对易关系。依照处理角动量的做法，我们比较绕  $p$  轴且绕  $q$  轴的无穷小旋转的先后带来的差异，即

$$\begin{aligned} & (1 + i\phi^p \tau^p)(1 + i\phi^q \tau^q) - (1 + i\phi^q \tau^q)(1 + i\phi^p \tau^p) \\ &= -\phi^p \phi^q [\tau^p, \tau^q] \\ &= 1 - \left( 1 + i\phi^p \phi^q \sum_r f_r^{pq} \tau^r \right) \end{aligned} \quad (6.39)$$

(6.39) 的最后一行说明了这个结果必然是绕两个轴转动生成元的二阶项的一些线性组合。 $f_r^{pq}$  叫做转动群的结构常数。它能给出对易关系：

$$[\tau^p, \tau^q] = i \sum_r f_r^{pq} \tau^r \quad (6.40)$$

接下来更深入的研究就是去确定这些结构常数，不过我们就把这个内容留给专门讲授群论的书吧。不过，对于三维问题，我们倒是不难给出  $f_r^{pq} = \epsilon_{pqr}$ ，就像我们直觉感觉的那样。

<sup>6</sup>Pauli

<sup>7</sup>不确定中文叫啥。。就是自己和自己的转置正交

<sup>8</sup>竟然在试读的时候有人问我这个  $\tau^q$  上的  $T$  次方是啥。。我也是醉了，这是转置



## 6.2 分立对称性，宇称，或空间反演

到目前为止我们考虑了连续对称性算符 – 即，可以通过施加连续的无限小的对称操作而得到的算符。不是所有的对称性操作在量子力学中都必然的有这种 (连续的) 形式的。这一节，我们来考虑三个可以称得上是“分立”而不是连续的对称性操作 – 宇称、格点平移和时间反演。

我们考虑的第一个操作就是宇称变换，或者说是空间反演。宇称变换如果作用在坐标系下，则使得右手系 (RH) 变成左手系 (LH)，如图6.1。但是，我们本书中不考虑它作用在坐标系上，而是考虑它作用在一个态矢上。给定一个态  $|\alpha\rangle$ ，考虑通过一个 **Unitary** 算符 – 反演算符 –  $\pi$  作用在它身上得到的它的空间反转态，如下：

$$|\alpha\rangle \rightarrow \pi |\alpha\rangle \quad (6.41)$$

我们需要这样的空间反转的情况下， $\mathbf{x}$  的期望值应该取负。

$$\langle \alpha | \pi^\dagger \mathbf{x} \pi | \alpha \rangle = - \langle \alpha | \mathbf{x} | \alpha \rangle \quad (6.42)$$

这是一个很合理的要求。如果有

$$\pi^\dagger \mathbf{x} \pi = -\mathbf{x} \quad (6.43)$$

或者

$$\pi \mathbf{x} = -\mathbf{x} \pi \quad (6.44)$$

其中我们用到了  $\pi$  的 **Unitary** 性质。换句话说， $\pi$  和  $\mathbf{x}$  必须反对易。

动量算符的本征态是如何在宇称算符下变换的呢？我们说

$$\pi |\mathbf{x}'\rangle = e^{i\delta} |-\mathbf{x}'\rangle \quad (6.45)$$

其中  $e^{i\delta}$  是一个相因子 ( $\delta$  是实数)。为了证明这点，我们考虑

$$\mathbf{x} \pi |\mathbf{x}'\rangle = -\pi \mathbf{x} |\mathbf{x}'\rangle = (-\mathbf{x}') \pi |\mathbf{x}'\rangle \quad (6.46)$$

这个方程说明  $\pi |\mathbf{x}'\rangle$  也是  $\mathbf{x}$  算符的本征函数，本征值为  $-\mathbf{x}'$ ，所以它等于坐标本征值  $|\mathbf{x}'\rangle$  乘以一个相位因子而已。

通常取  $e^{i\delta} = 1$ 。用这个代入 (6.45)，我们有  $\pi^2 |\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}'\rangle$ 。因此，我们有  $\pi^2 = 1$ ，也就是说，如果我们对一个态作用两次  $\pi$ ，它保持不变。我们从 (6.45) 中看出， $\pi$  不仅是 Unitary 的，还是厄米的。

$$\pi^{-1} = \pi^\dagger = \pi \quad (6.47)$$

它的本征值只能是 +1 和 -1。

那么，动量算符呢？动量算符  $\mathbf{p}$  有点像  $m d\mathbf{x}/dt$ ，所以我们很自然的想象它在宇称变化下显现奇性，就像  $\mathbf{x}$  一样。一个更令人接受的观点是把动量算符看做平移这种操作的

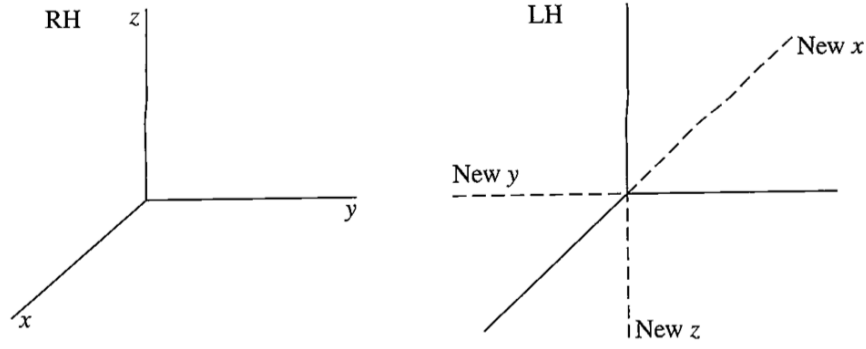


Figure 6.1: 右手系 (RH) 和左手系 (LH)

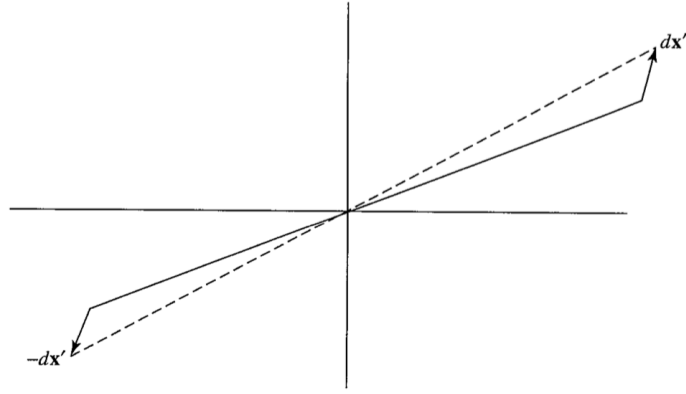


Figure 6.2: 先后进行的平移与宇称变换

生成元。注意到跟在宇称变换后进行的平移操作，等于进行反向的平移跟一个进行宇称变换<sup>9</sup>，如图6.2所示。所以，

$$\pi \mathcal{T}(d\mathbf{x}') = \mathcal{T}(-d\mathbf{x}') \pi \quad (6.48)$$

$$\pi \left( 1 - \frac{\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar} \right) \pi^\dagger = \left( 1 + \frac{\mathbf{p} \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar} \right) \quad (6.49)$$

其中有

$$\{\pi, \mathbf{p}\} = 0 \quad \text{或者} \quad \pi^\dagger \mathbf{p} \pi = -\mathbf{p} \quad (6.50)$$

我们现在讨论  $\mathbf{J}$  在宇称变化下的行为。首先，轨道角动量显然有

$$[\pi, \mathbf{L}] = 0 \quad (6.51)$$

<sup>9</sup>这里的先后指的是算符的位置，事实上“后”的算符先作用在右矢上



因为

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} \quad (6.52)$$

而且  $\mathbf{x}$  和  $\mathbf{p}$  都是奇宇称的。但是，为了看到这个性质同样适用于自旋，我们最好使用  $\mathbf{J}$  是转动生成元这个事实。对  $3 \times 3$  正交矩阵，我们有

$$R^{\text{宇称}} R^{\text{旋转}} = R^{\text{旋转}} R^{\text{宇称}} \quad (6.53)$$

其中很明显的，

$$R^{\text{宇称}} = \begin{pmatrix} -1 & & 0 \\ & -1 & \\ 0 & & -1 \end{pmatrix} \quad (6.54)$$

这就是说，宇称变换和转动是对易的。在量子力学里，假定对应的算符是 Unitary 的是一件很自然的事情，所以

$$\pi \mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(R) \pi \quad (6.55)$$

其中  $\mathcal{D}(R) = 1 - i\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}\epsilon/\hbar$ 。从 (6.55) 中可以看到，

$$[\pi, \mathbf{J}] = 0 \quad \text{或者} \quad \pi^\dagger \mathbf{J} \pi = \mathbf{J} \quad (6.56)$$

这个，与 (6.51) 一起表明了自旋算符  $\mathbf{S}$  (构成了总角动量算符  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) 与轨道角动量  $\mathbf{L}$  一样变换。

在旋转下， $\mathbf{x}, \mathbf{J}$  的变换方式一样，所以他们都是矢量，或者称为秩为 1 的球张量<sup>10</sup>。但是， $\mathbf{x}$  或  $\mathbf{p}$  在宇称变化下是奇性的 [参见 (6.43), (6.50)]，而角动量  $\mathbf{J}$  是偶性的 [参看 (6.56)]。我们把宇称变换下显奇性的叫做极矢量，而把显偶性的叫做轴矢量或赝矢量。

我们现在考虑一个形如  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$  的算符。在旋转下，它们表现的像正常的标量一样，比如  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}$ 。但是在空间反演对称的情况下，我们有：

$$\pi^{-1} \mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \pi = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \quad (6.57)$$

但是对于一般的标量满足

$$\pi^{-1} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \pi = \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (6.58)$$

这样的关系。算符  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$  就是一个赝矢量的例子。

### 从宇称看波函数

我们现在看一下波函数的宇称性质。首先，假定  $\psi$  是一个没有自旋，态矢量为  $|\alpha\rangle$  的粒子：

$$\psi(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (6.59)$$

<sup>10</sup>关于球张量，可以参考之前角动量的内容。

空间反演下的态, 用  $\pi|\alpha\rangle$  来表示, 就是

$$\langle \mathbf{x}' | \pi | \alpha \rangle = \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = \psi(-\mathbf{x}') \quad (6.60)$$

假定  $|\alpha\rangle$  是宇称算符的本征态。我们知道, 宇称算符的本征值必须是  $\pm 1$ , 所以,

$$\pi |\alpha\rangle = \pm |\alpha\rangle \quad (6.61)$$

我们可以看到, 相应的波函数是

$$\langle \mathbf{x}' | \pi | \alpha \rangle = \pm \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (6.62)$$

但注意我们同样有:

$$\langle \mathbf{x}' | \pi | \alpha \rangle = \langle -\mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (6.63)$$

所以态  $|\alpha\rangle$  是偶宇称或奇宇称, 得看波函数是否满足:

$$\psi(-\mathbf{x}') = \pm \psi(\mathbf{x}') \begin{cases} \text{even parity} \\ \text{odd parity} \end{cases} \quad (6.64)$$

并不是所有的物理上感兴趣的波函数都像 (6.64) 一样有明确的宇称。比方说, 考虑动量本征态。动量算符与宇称算符反对易, 所以动量本征态绝对不是宇称算符的本征态。这确实可以从动量本征态的函数形式——平面波看出来, 它并不符合 (6.64)。

轨道角动量的本征态应当是宇称算符的本征态, 因为  $\mathbf{L}$  和  $\pi$  是对易的 [见 (6.51)]。为了研究  $\mathbf{L}^2$  和  $L_z$  的共同本征态在宇称变换下变化, 我们检验它的波函数在空间反演下的行为,

$$\langle \mathbf{x}' | \alpha, lm \rangle = R_\alpha(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.65)$$

而  $\mathbf{x}' \rightarrow -\mathbf{x}'$  的变化是由

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \quad (\cos \theta \rightarrow -\cos \theta) \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi \quad (e^{im\phi} \rightarrow (-1)^m e^{im\phi}) \end{aligned} \quad (6.66)$$

利用球谐函数的具体形式,

$$Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (6.67)$$

对于整的  $m$ , 由球函数的知识, 其中

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(-1)^{m+l} (l+|m|)!}{2^l l! (l-|m|)!} \sin^{-|m|} \theta \left( \frac{d}{d(\cos \theta)} \right)^{l-|m|} \sin^{2l} \theta \quad (6.68)$$

我们可以明确的说

$$Y_l^m \rightarrow (-1)^l Y_l^m \quad (6.69)$$

其中,  $\theta$  和  $\phi$  如 (6.66) 一样变换。因此, 我们可以总结如下:

$$\pi|\alpha, lm\rangle = (-1)^l |\alpha, lm\rangle \quad (6.70)$$

事实上, 这并不需要有类似于  $Y_l^m$  的项。一个更简单的能得到相同结果的办法是让  $m=0$  然后利用  $L_\pm^r |l, m=0\rangle$  ( $r=0, 1, \dots, l$ ) 必须拥有相同的宇称性, 因为  $\pi$  和  $(L_\pm)^r$  对易。

我们现在看看能量本征态的宇称如何, 我们首先从一个重要的引理开始。

### Theorem 6.2.1 假定

$$[H, \pi] = 0 \quad (6.71)$$

并且  $|n\rangle$  和  $E_n$  是一组  $H$  的非简并的本征态和本征值:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (6.72)$$

那么,  $|n\rangle$  仍然是宇称算符的本征态。

**证明** 为了证明这个定理, 我们首先注意到

$$\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle \quad (6.73)$$

是本征值为  $\pm 1$  的宇称本征态 (使用了  $\pi^2 = 1$ )。但是这同时也是能量算符的本征值为  $E_n$  的本征态。因为能级是非简并的,  $|n\rangle$  和 (6.73) 必须表示同一个态。于是就有  $|n\rangle$ , 即 (6.73) 的一个常数倍, 必然也是本征值为  $\pm 1$  的宇称本征态。

我们来看看简谐振子这个例子。它的基态,  $|0\rangle$ , 是偶宇称的, 因为它的波函数是高斯型的, 满足  $\mathbf{x}' \rightarrow -\mathbf{x}'$  下的不变。它的第一激发态

$$|1\rangle = a^\dagger |0\rangle \quad (6.74)$$

必须是奇宇称的, 因为  $a^\dagger$  是  $x, p$  的线性算符, 而它们都是奇宇称的。一般的, 简谐振子升算符得出的第  $n$  个激发态的宇称为  $(-1)^n$ 。

值得注意的是, 非简并性是这个论断的最基本的依据。比如, 考虑氢原子的非相对论情况。此时, 能量本征值取决于主量子数  $n$  (因此, 像  $2p$  和  $2s$  态就是简并的了)——库伦势显然是宇称变换下不变的, 但是能量本征值

$$c_p |2p\rangle + c_s |2s\rangle \quad (6.75)$$

则显然不是一个宇称本征态。

另一个例子可以想象动量本征态。动量与宇称算符是反对易的, 所以, 即便自由离子的哈密顿量  $H$  是于晨霞不变的, 动量本征态 (显然也是能量本征态), 并不是宇称本征态。我们的定理仍然没有问题, 是因为这里并没有满足我们定理要求的非简并, 比如  $|p'\rangle$  和

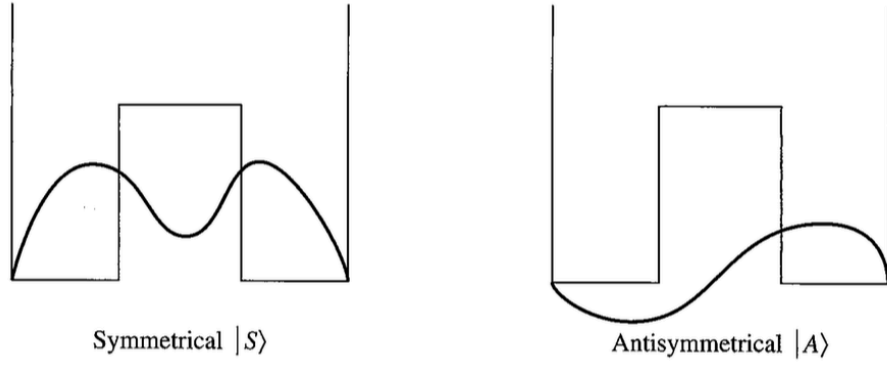


Figure 6.3: 对称双势阱的两个最低能量态  $|S\rangle$ (对称性) 和  $|A\rangle$ (反对称性)

$|-\mathbf{p}'\rangle$ ，就拥有相同的能量但却是不一样的态。其实，我们倒是可以很简单的根据这个做一个线性组合  $(1/\sqrt{2})(|\mathbf{p}'\rangle \pm |-\mathbf{p}'\rangle)$ ：这是宇称算符的本征值  $\pm 1$  的一组本征态。用波函数的角度来说， $e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}'/\hbar}$  并没有确切的宇称，但是  $\cos \mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}'/\hbar$  和  $\sin \mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}'/\hbar$  有（前者偶后者奇）。

### 对称双势阱

我们接下来考虑一个很基本但是有指导意义的例子：对称双势阱，如图6.3。哈密顿量显然是宇称变换下的不变量。最低的两个能态已经标在图6.3上，就如同我们精确解得的那样，在经典区域范围内是  $\cos$  和  $\sin$  形式，在紧点进去里面是  $\sinh$  和  $\cosh$  形式。解与时能不连续所对应，我们叫它**对称态** $|S\rangle$  和**反对称态** $|A\rangle$ 。当然，他们自然是  $H$  和  $\pi$  的本征态。进一步计算给出

$$E_A > E_S \quad (6.76)$$

这点我们可以从图6.3上推断出来，因为反对称态的波函数有着更大的曲率。如果中间屏障很高的话，能量区别很小，我们后面会详细谈到相关影响。

我们可以写<sup>11</sup>

$$|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle + |A\rangle) \quad (6.77a)$$

和

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle) \quad (6.77b)$$

(6.77a) 和 (6.77b) 所示的波函数，各自主要集中在右手边和左手边。它们显然不是宇称本征态，反倒是在宇称算符下互相转换。注意到它们甚至都不是能量本征态，是典型的所谓的**非定态**。更准确的说，假定体系在  $t=0$  的时候是  $|R\rangle$ ，随时间演化后，有

$$\begin{aligned} |R, t_0 = -; t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{-iE_S t/\hbar} |S\rangle + e^{iE_A t/\hbar} |A\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_S t/\hbar} \left( |S\rangle + e^{-i(E_A - E_S)t/\hbar} |A\rangle \right) \end{aligned} \quad (6.78)$$

<sup>11</sup>译者注：这是为了凸显一些特质

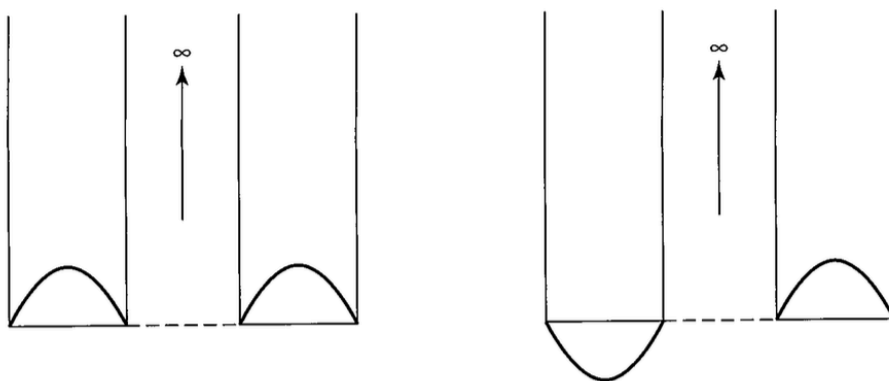


Figure 6.4: 对称双势阱与无穷大中间屏障

在  $t = T/2 \equiv 2\pi\hbar/2(E_A - E_S)$ , 系统是出于  $|L\rangle$  态的。在  $t = T$ , 系统回到  $|R\rangle$  态, 如此往复。因此, 总的来说, 我们可以定义系统在  $|R\rangle$  和  $|L\rangle$  之间振动, 角频率为

$$\omega = \frac{(E_A - E_S)}{\hbar} \quad (6.79)$$

这种振动行为在量子力学中也可以被视为一种“模式耦合”。一个粒子出事的时候被限制在处于右手态, 它可以通过耦合穿过经典禁区进入左手态, 然后再回到右手态, 然后循环往复。然而, 如果我们让中间的屏障无穷高, 如图6.4, 这时候  $|S\rangle$  和  $|A\rangle$  这时候是简并的态, 这时候 (6.77a) 和 (6.77b) 仍然是能量本征态, 尽管它们并不是宇称本征态。当一个系统处于  $|R\rangle$  的时候, 它将一直处于  $|R\rangle$  ( $|R\rangle$  与  $|L\rangle$  之间振荡的事件变为  $\infty$ )。由于中间屏障无穷高, 两边不能见立耦合。所以说, 如果存在简并, 我们物理上能理解的能量本征态不再必须是宇称本征态了。尽管有空间反演对称的哈密顿量, 我们仍然可以有不对称的基态, 所以在简并的情况下, 能量本征态  $|S\rangle$  和  $|A\rangle$  并不必须遵守  $H$  的对称性。

这是一个非常简单的对称性在简并下遭到破坏的粒子。自然界中有很多这样的例子, 比如铁磁体。铁原子的哈密顿量是旋转对称的, 但是铁磁体却有种明确的空间指向; 因此, 这些基态并不是空间旋转对称的, 因为自旋全都指向一些确定的 (但是随意的) 方向。<sup>12</sup>

一个教科书级别的展示对称双势阱的粒子的重要性的例子就是氨气分子系统, 如图6.5。我们假想三个H原子都成一个等边三角形的三个顶点。氮原子可以在等边三角形的上边或者下边, 其中上下的定义可以根据分子的转动轴来区分, 如图6.5。氮原子的上和下态, 就相当于是对称双势阱的  $R$  和  $L$  态一样。宇称本征态与能量本征态是图6.5中两个态如 (6.77a) 和 (6.77b) 所示的叠加态, 而能量本征态的能量差造成的振动频率为  $24,000\text{MHz}$ ——有着约  $1\text{cm}$  的波长, 大概在微波波段。事实上,  $\text{NH}_3$  在微波散射物理中有着非常基本而重要的地位。

自然存在的有机分子, 比如氨基酸和糖, 是仅仅处于  $R$ -型 (活  $L$ -型) 的。这种有着确定手性的分子被称为**旋光异构体**。在大多数情况下, 它们的互相之间的振动周期可以认为是无穷大的——大概在  $10^4$  到  $10^6$  年的数量级。所以在任何的实际的情况中,  $R$ -型分子都能保持其右手性。但是令人惊奇的是, 如果我们在实验室中合成这些有机分子, 得到的是均等的  $R$  型和  $L$  型。为什么自然界中一种类型有着巨大的数量优势至今仍是一个谜。是因为遗传的原因, 就像海螺壳一样, 还是因为我们的心脏是处于左半边的呢?<sup>13</sup>

<sup>12</sup>译者注: 这是说, 这个方向可以是任意方向, 但一旦确定了这个方向, 自旋都会大多指向这个方向。

<sup>13</sup>原注: 一种想法是生命形成过程中的原子核的宇称不守恒促成了这种手性, 见 W. A. Booner, “Parity Violation and the Evolution of Biomolecular Homochirality,” *Chirality*, **12** (2000) 114.

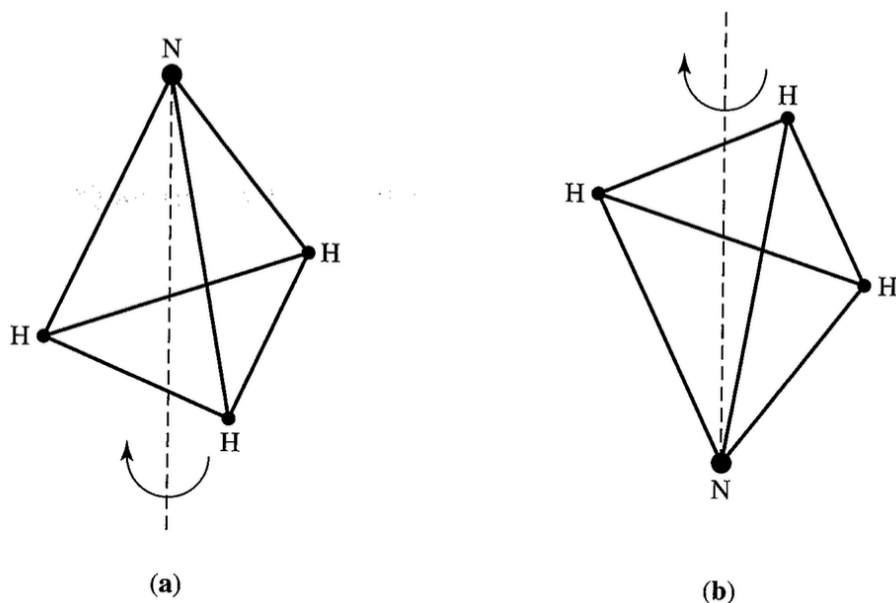


Figure 6.5: 一个氮气分子,  $\text{NH}_3$ , 其中三个H 原子处于正三角形的三个顶点上

### 宇称选择定则

假定  $|\alpha\rangle$  和  $|\beta\rangle$  是宇称本征态:

$$\pi|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle \quad (6.80a)$$

和

$$\pi|\beta\rangle = \varepsilon_\beta|\beta\rangle \quad (6.80b)$$

其中  $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$  是宇称本征值 ( $\pm 1$ )。我们有

$$\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle = 0 \quad (6.81)$$

除非  $\varepsilon_\alpha = -\varepsilon_\beta$ 。换句话说, 奇宇称的算符  $\mathbf{x}$  连接了不同宇称的态。证明只需要利用

$$\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle = \langle\beta|\pi^{-1}\pi\mathbf{x}\pi^{-1}|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta(-\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle) \quad (6.82)$$

这对于一个非零的  $\langle\beta|\mathbf{x}|\alpha\rangle$  是不可能的, 除非  $\varepsilon_\alpha$  和  $\varepsilon_\beta$  拥有相反的符号。或许读者更熟悉这种形式:

$$\int \psi_\beta^* \mathbf{x} \psi_\alpha d\tau = 0 \quad (6.83)$$

如果  $\psi_\alpha$  和  $\psi_\beta$  有相同的宇称。这条选择定则在处理原子不同态之间的辐射跃迁的时候尤为重要, 它首先由 Wigner 提出。辐射跃迁发生在不同宇称的态之间是多级展开的结果, 我们后面会详细的讲到。这条定则可以唯相的用于分析谱线, 甚至在量子力学诞生之前,

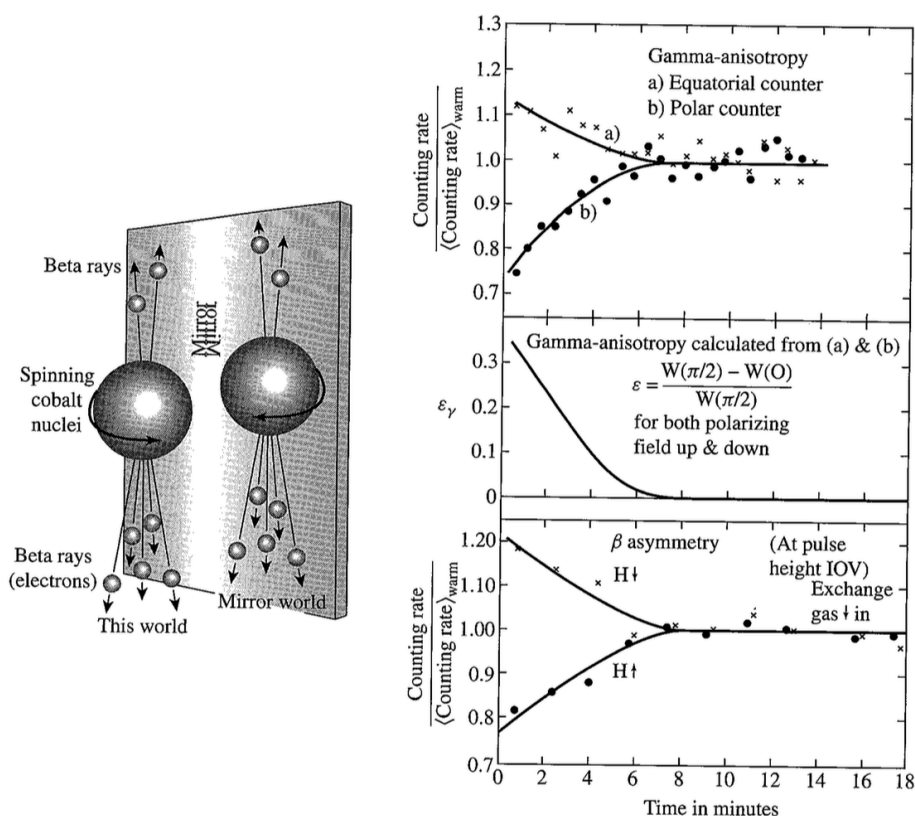


Figure 6.6: 实验证实的宇称不守恒。左图为最重要的观测现象——按核自旋排列的钴原子核们辐射反向电子。右方则是实验数据，表明了“向上/向下”beta 衰变不对称（底部图）与核偏振程度的信号（顶部图）之间的紧密联系。随着时间演化，样品完成“锻炼”，钴原子核消偏振。（右侧数据根据 Wu et al., *Phys. Rev.* 105 (1957) 1413 重印）

那时它叫做 **Laporte's rule**。Wigner 表明了 Laporte's rule 实际上是选择定则的一个结果。

如果体系的哈密顿量是宇称变换下不变的，非简并能本征态 [是 (6.83) 的推论] 不能有一个恒定的电偶极矩成分：

$$\langle n | \mathbf{x} | n \rangle = 0 \quad (6.84)$$

这可以从 (6.83) 简单推得。基于非简并的假设，能量本征态同样也是宇称本征态 [见 (6.72) 和 (6.73)]。对于简并的态，有电偶极矩是没问题的。我们看到微扰理论里面讨论线性 Stark 效应就是对这部分内容的应用的一个例子。

我们的这些内容可以进行推广：奇宇称的算符，就像  $\mathbf{p}$  或  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{x}$ ，它们的非零矩阵元只在那些有相反的宇称态的位置。相反的，偶宇称算符的非零矩阵元则在相同宇称态之间。

### 宇称不守恒

基本的处理称之为基本粒子之间的弱相互作用的哈密顿量则是宇称变换不守恒的。在衰变过程中，我们经常会发现体系的末态是处于不同宇称态的叠加态。诸如衰变辐射的角分布这类可观测量可以是正比于一个赝标量的，就像  $\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{p}$ 。值得注意的是，知道 1956 年李政道和杨振宁提出宇称在弱相互作用下不守恒，并提出了重要的验证宇称守恒性的实验之



前，大家都普遍认为宇称守恒是一个无暇的真理。随后的实验确实观察到了依靠魏标量 (诸如  $\langle \mathbf{S} \rangle$  和  $\mathbf{p}$  之间的关联) 可观测的效应。

直到今天为止，最清楚的展示宇称不守恒的实验之一仍然是最早的那个实验。实验结果，见 Wu, Ambler, et al., *Phys. Rev.* **105** (1957) 1413, 表明了依赖  $\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{p}$  的衰变率。在衰变过程  $^{60}\text{Co} \rightarrow ^{60}\text{Ni} + e^- + \bar{\nu}_e$  中， $\mathbf{S}$  是  $^{60}\text{Co}$  的核自旋，而辐射出的  $e^-$  的动量为  $\mathbf{p}$ 。低温下制备了自旋偏振态的放射性  $^{60}\text{Co}$  样品，随后在与自旋平行或者反平行的方向，观测到了辐射的  $e^-$ ，平行还是反平行取决于磁场的偏振。样品的偏振则由激发态的  $^{60}\text{Ni}$  子核的  $\gamma$  射线的各向异性来观测 (这是一个宇称守恒的效应)。实验结果如图 6.6。经过几分钟，样品完成“预热”，观测到的  $\beta$  衰变的不对称性消失，走势与  $\gamma$  射线的各向异性的完全一致。

因为宇称在弱相互作用下并不守恒，原子核态与原子态，并不像原先想象的那样是宇称本征态，而是实际上宇称的混态。这些微妙的效应都在实验上被一一查明。

### 6.3 格点平移的分立对称性

我们现在考虑另一种分立对称的算符，称为格点平移算符。这部分内容在固体物理里面有着十分重要的应用。

考虑一个一维周期性的势场， $V(x \pm a) = V(x)$ ，如图 6.7。在现实中，我们可以考虑空间中规则分布着链状的阳离子的情况下的电子的运动。通常来讲，任意  $l$  的平移  $\tau(l)$  下哈密顿量并不一定保持不变 (平移算符见最开始的讨论)。

$$\tau^\dagger(l)x\tau(l) = x + l, \quad \tau(l)|x'\rangle = |x' + l\rangle \quad (6.85)$$

但当  $l$  恰好为周期势场的周期  $a$  时，我们就有

$$\tau^\dagger(a)V(x)\tau(a) = V(x + a) = V(x) \quad (6.86)$$

因为哈密顿量  $H$  的动能部分在任意平移下都是不变的，所以总哈密顿量满足：

$$\tau^\dagger(a)H\tau(a) = H \quad (6.87)$$

因为  $\tau(a)$  是 Unitary 算符，从 (6.87) 中我们有

$$[H, \tau(a)] = 0 \quad (6.88)$$

所以哈密顿量和  $\tau(a)$  可以同时对角化。尽管  $\tau(a)$  是 Unitary 的，它却不是厄米的，所以我们知道它的本征值应该是一个模长为 1 的复数。

我们希望详细计算  $\tau(a)$  的本征值本征态并检验其物理上的重要性，但在这之前，看一下相邻格点间势垒无穷高的周期势场的具体例子将会很有意义，如图 6.7b。图 6.7b 的基态是怎样的呢？很明显，粒子被束缚在任意一个格点附近都是一个可能的基态。把它说的明白点，我们假定粒子被固定在第  $n$  个间隙，用  $|n\rangle$  来表示这个态。它是能量为  $E_0$  的能量本征态，即  $H|n\rangle = E_0|n\rangle$ 。它的波函数  $\langle x'|n\rangle$  只在第  $n$  个间隙附近才是有限大的，其他地方都是 0。但是，我们注意到在其它位置的态也是能量  $E_0$  的本征态，所以实际上有可数的无穷多个基态  $n$ ，其中  $n$  从  $-\infty$  到  $\infty$ 。

现在  $|n\rangle$  显然不是平移算符的本征态，因为如果我们作用一个平移算符上去，我们应该得到的是  $|n+1\rangle$

$$\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle \quad (6.89)$$



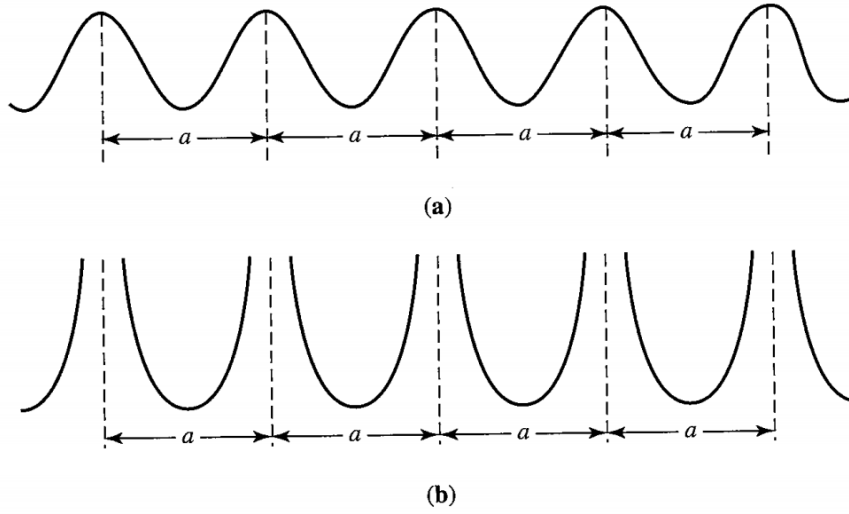


Figure 6.7: (a) 周期为  $a$  的一维周期势场图例 (b) 一维周期势场，相邻格点间势垒无穷高的图例

所以，尽管  $\tau(a)$  与  $H$  对易， $|n\rangle$ ，作为  $H$  的本征态，并不是  $\tau(a)$  的本征态。这与我们之前的那个定理一致，因为我们这里是无穷简并的。在这种简并性之下，能量本征态就不再有体系的对称性了。随之而来的我们的任务，就是去找一个“自发”<sup>14</sup>的  $H$  和  $\tau(a)$  的共同本征态。

所以现在我们要回想上一节我们是如何处理类似的对称双势阱问题的。我们当时注意到了尽管  $|R\rangle$  与  $|L\rangle$  都不是  $\pi$  的本征态，我们可以轻易的构造一个对称的和反对称的  $|R\rangle$  与  $|L\rangle$  的组合形成宇称本征态。而在这里，我们的情况相当类似。我们构造一系列线性组合：

$$|\theta\rangle \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n\rangle \quad (6.90)$$

其中  $\theta$  是一个实参数， $-\pi \leq \theta \leq \pi$ 。可以断定  $|\theta\rangle$  自然地就是哈密顿量  $H$  和  $\tau(a)$  的本征态， $|n\rangle$  有相同的能量本征值  $E_0$  保证了是哈密顿量的本征态。为了证明它同样也是格点平移算符的本征态，我们将  $\tau(a)$  作用在上面：

$$\begin{aligned} \tau(a)|\theta\rangle &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n+1\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i(n-1)\theta} |n\rangle \\ &= e^{-i\theta} |\theta\rangle \end{aligned} \quad (6.91)$$

注意到这一系列的本征态是由连续的参数  $\theta$  表示的，而且能量本征值  $E_0$  与  $\theta$  无关。

让我们回顾一下一个更看得见摸得着的情况，如图6.7(a)，其中相邻两个格点之间的势垒不是无穷的。我们可以像之前一样构建定域的态  $|n\rangle$ ，有  $\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle$ 。但是，这次我们希望这个定域的态有可能会“漏到”相邻的格点，通过量子力学的隧穿效应。换句话说，波函数  $\langle x'|n\rangle$  再除了第  $n$  个区域附近也有一定的“余尾”。哈密顿量在这组基下对角元都相等，

$$\langle n|H|n\rangle = E_0 \quad (6.92)$$

<sup>14</sup>可以理解为从形式上一目了然的

与  $n$  无关。但是，由于希望加入“泄露”，这次的哈密顿量在基  $\{|n\rangle\}$  下不再是对角的了。假定相邻两个位置间的壁垒很高但不是无穷高，从而我们可以让哈密顿量  $H$  的矩阵元中偏离对角较大的项可以忽略。因此我们认定只有两个相邻的位置有着重要的非对角项，即

$$\langle n'|H|n\rangle \neq 0 \quad \text{除非} \quad n' = n \quad \text{或} \quad n' = n \pm 1 \quad (6.93)$$

在固体物理学里面，这种假定被称为紧束缚近似<sup>15</sup>。我们定义

$$\langle n \pm 1|H|n\rangle = -\Delta \quad (6.94)$$

显然，由于哈密顿量的平移对称性， $\Delta$  仍然与  $n$  无关。考虑到在  $n \neq n'$  的时候他们是彼此正交的，我们有

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle \quad (6.95)$$

注意，这时候  $|n\rangle$  不再是能量本征态。

就像我们处理图 6.7b 那样，我们构造一组线性组合

$$|\theta\rangle = \sum_{-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |n\rangle \quad (6.96)$$

显然， $|\theta\rangle$  是平移算符的本征态因为我们仍可以沿用 (6.91) 的推导。很自然的，我们会问一个问题， $|\theta\rangle$  是不是能量本征态呢？为了回答这个问题，我们用  $H$  作用在上面：

$$\begin{aligned} H \sum e^{in\theta} |n\rangle &= E_0 \sum e^{in\theta} |n\rangle - \Delta \sum e^{in\theta} |n+1\rangle - \Delta \sum e^{in\theta} |n-1\rangle \\ &= E_0 \sum e^{in\theta} |n\rangle - \Delta \sum (e^{in\theta-i\theta} + e^{in\theta+i\theta}) |n\rangle \\ &= (E_0 - 2\Delta \cos \theta) \sum e^{in\theta} |n\rangle \end{aligned} \quad (6.97)$$

与之前最大的不同的是，这回的能量本征值依赖于一个连续的参数  $\theta$ 。随着  $\Delta$  变大，简并被逐渐拉开，我们有了一个能级从  $E_0 - 2\Delta$  到  $E_0 + 2\Delta$  的连续分布。图??我们示意了随着  $\Delta$  从 0 开始变大，能级如何变成一个连续的能带的。

为了了解参数  $\theta$  的物理意义，我们来研究一下波函数  $\langle x'|\theta\rangle$ 。平移运算下的波函数是  $\tau(a)|\theta\rangle$ ，我们有

$$\langle x'|\tau(a)|\theta\rangle = \langle x' - a|\theta\rangle \quad (6.98)$$

通过让  $\tau(a)$  作用在  $\langle x'|$  上。但是同样的，我们也可以让平移算符  $\tau(a)$  作用在  $|\theta\rangle$  上，就像 (6.91) 那样。因此

$$\langle x'|\tau(a)|\theta\rangle = e^{-i\theta} \langle x'|\theta\rangle \quad (6.99)$$

<sup>15</sup>tight-binding approximation

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## 7. 散射理论: Scattering theory (Perturbation)

散射理论的话，主要是分这几个方面。如前面说了，这是一个微扰论的问题，那么然后呢？

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

# 专题 Topics

<b>8</b>	<b>WKB 近似 WKB Method</b> .....	<b>57</b>
<b>9</b>	<b>氦原子 Helium Atoms</b> .....	<b>59</b>
<b>10</b>	<b>相对论性量子力学 Relativistic Quantum Mechanics</b> .....	<b>61</b>
10.1	能量关系，与 Klein-Gordon 方程	
10.2	Dirac 方程，Spinor	
10.3	Majorana Fermion 解	
<b>11</b>	<b>超冷原子问题 Ultracold Atoms</b> .....	<b>65</b>
11.1	基本知识	
11.2	两个原子间的相互作用	
11.3	Feshbach 共振	
11.4	BCS-BEC Crossover 的平均场描述	
11.5	BEC 超流	

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## 8. WKB 近似 WKB Method

VOODOOCHARISMA'S



VOODOOCHARISMA'S DRAFT



## 9. 氦原子 Helium Atoms

VOODOOCHARISMA'S

VOODOOCHARISMA'S DRAFT

## 10. 相对论性量子力学 Relativistic Quantum Mechan

本章内容参考：

1. Prof Wang 的高等量子力学讲义
2. Prof Zheng 的量子场论讲义
3. Prof Liu 的量子场论讲义
4. Sakurai Chapter 8

本章由于是专题形式，故实际成文时间比前面的章节还要早，而且内容相对独立和简练。这里给出本章的内容提要：

1. 建立 Dirac 方程，说明为什么它是一个相对论性的方程
2. 说明它可以近似回去得到一般的非相对论量子力学形式
3. 说明电子的 landé  $g$  factor 是 2
4. 了解一些基本的 Dirac 方程带来的性质
5. 给出 Dirac 方程的缺陷

### 10.1 能量关系，与 Klein-Gordon 方程

相对论里面自由粒子的能量关系为

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (10.1)$$

于是，我们也需要得到一个能满足这样的 Hamiltonian，一个最朴素的想法就是将 Hamiltonian 写成

$$H = \sqrt{m^2 c^4 - \hbar^2 \nabla^2} \quad (10.2)$$

同时仍然保证 Schrödinger 方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (10.3)$$

带着根号并不利于计算，我们直接将左右同时再作用一个 Hamiltonian（再求导）

$$-\hbar^2 \partial_t^2 \psi = H^2 \psi = (m^2 c^4 - \hbar^2 \nabla^2) \psi \quad (10.4)$$

也就是说

$$\left[ \square + \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = 0 \quad (10.5)$$

这个方程长得很好看，但不是 Dirac 方程，我们叫它 Klein-Gordon 方程。由于这个方程是时间二阶的，它包含着非常“错误”的一面：它的概率不守恒。具体的来说，我们一般预期一个类似于

$$\int \psi^* \psi = 1$$

这样一个概率归一化的东西，和概率流守恒

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

这样的方程出现。幸运的是我们还能勉强有所谓的守恒流

$$\nabla^\mu (\psi^* \nabla_\mu \psi - \psi \nabla_\mu \psi^*) = 0 \quad (10.6)$$

由于是时间的二阶导数的方程，很遗憾的，我们这里发现它不是正定的，从而不能让我们解释为“概率”。所以我们需要一个更好的，时间一阶导数的线性微分方程引导的。

## 10.2 Dirac 方程，Spinor

我们需要这样的方程：

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = (\dots) \psi \quad (10.7)$$

## 10.3 Majorana Fermion 解

在这一节，我们先简单的讲述 Majorana Fermion 的一些数学结构，再来看它是不是 Dirac Equation 的解<sup>1</sup>。部分内容参考 [Avignone et al.(2008)Avignone, Elliott, and Engel, Elliott and Franz(2015)]

### 1-Particle 情况

<sup>1</sup> 本节将基于我之前的一个小组的入门 talk 改进而得，也许会显得十分生硬，有可能的话会在后续版本中得到改正

我们首先介绍 1-Particle 的 Majorana Fermion 的一些结构。考虑一个单粒子 Fermion 体系，如果把被占据的态记为  $|1\rangle$ ，没被占据的态是  $|0\rangle$ ，并令产生湮灭算符为  $\psi^\dagger, \psi$ ，那么就有

$$\hat{\psi}^\dagger = |1\rangle\langle 0| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.8a)$$

$$\hat{\psi} = |0\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.8b)$$

这两个算符满足一目了然的性质：

$$\{\hat{\psi}, \hat{\psi}^\dagger\} = 1, \quad \{\hat{\psi}, \hat{\psi}\} = \{\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}^\dagger\} = 0 \quad (10.9)$$

下面我们构造单粒子 Majorana Fermion 的算符：

$$\hat{\sigma}_1 \equiv \hat{\psi} + \hat{\psi}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.10a)$$

$$\hat{\sigma}_2 \equiv i(\hat{\psi}^\dagger - \hat{\psi}) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (10.10b)$$

显然，

$$\hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i \quad (10.11a)$$

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij} \quad (10.11b)$$

定义费米子数量算符，

$$\hat{n} \equiv \psi^\dagger \psi = \frac{1 - i\hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1}{2} \quad (10.12)$$

定义“手性”算符：

$$\hat{P} \equiv i\hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \Rightarrow \hat{\sigma}_i \hat{P} = -\hat{P} \hat{\sigma}_i \quad (10.13)$$

## 2-Particle 情况

这是一个多粒子的情况，作为我们认识清楚  $N$ -Particle 的一个示意。和之前的想法一样，我们先写出 2 个 Fermion 的基：

$$|0, 0\rangle = |0\rangle_1 \otimes |0\rangle_2 = |0\rangle$$

$$|0, 1\rangle = |0\rangle_1 \otimes |1\rangle_2 = |\psi_1\rangle$$

$$|1, 0\rangle = |1\rangle_1 \otimes |0\rangle_2 = |\psi_2\rangle$$

$$|1, 1\rangle = |1\rangle_1 \otimes |1\rangle_2 = |\psi_1 \psi_2\rangle = \psi_1^\dagger \psi_2^\dagger |0, 0\rangle = -\psi_2^\dagger \psi_1^\dagger |0, 0\rangle$$

这样的话，我们又可以把算符  $\psi_1, \psi_2$  在这个 Hilbert 空间中表示出来了：

$$\psi_1 = |0, 0\rangle\langle 1, 0| + |0, 1\rangle\langle 1, 1| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \psi_{2 \times 2} \otimes \sigma_0$$

$$\psi_2 = |0, 0\rangle\langle 0, 1| + |1, 0\rangle\langle 1, 1| = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_3 \otimes \psi_{2 \times 2}$$

### **$N$ -Particle 情况**

有了上面的铺垫，我们可以一目了然的写出来如下的关系：

### **Revisit Dirac Equation**

## 11. 超冷原子问题 Ultracold Atoms

### 11.1 基本知识

研究冷原子主要是两方面（其中后者更重要）：原子的内部结构，和原子原子之间的相互作用。

首先研究原子内部结构，我们可以先写出单原子的 Hamiltonian,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{at} = & - \sum_i \left( \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2\mu_i} + V_{ei}(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i < j} V_{ee}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ & + \sum_i [\alpha_f \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{L}_i + \alpha_{hf} (\mathbf{S}_i + \mathbf{L}_i) \cdot \mathbf{I}_i]\end{aligned}\quad (11.1)$$

如果只考虑第一项，也就是说每个电子之间是没有相互作用的，得到的是很经典的能级，我们中学就学过。第二项的作用是给了一个修正，当然一般的表达式并不容易写出来，但是我们知道能量的修正可以写成如下形式

$$E = -\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2(n+\Delta)^2}, \quad \Delta = \Delta(n, l), \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

除此之外，第二项还能提供一个我们所知的 Hund 规则，单重态  $\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)$  在离的很近的时候波函数是基本没有的，也就是提供了一个 repulsive 的能量；这也就是说三重态相比单重态能量更低。

第三项，正如他的名字所暗示的，包含着精细结构（fine）和超精细结构（hyperfine）原子物理里面，一个很基本的概念就是 Zeeman 效应，这是实验上观测到，并在后来基于量子理论建立了正确的描述；很通俗而且愚蠢的 Zeeman 项（系数）的解释是：相对的，原子核（带电）绕电子转圈，引发磁场，与电子的自旋相互作用。

$$E \propto -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m_0^2 r^3} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) \quad (11.2)$$



这一项相比与之前大概是  $10^{-3}$  的量级；而电子整体的角动量与核自旋的相互作用是超精细结构，相比精细结构是  $10^{-3}$  的量级。

物理学对原子进行分类，主要有三类（实际上有很多更精细的分化，但在冷原子范畴内我们并不关心原子形成的晶体的结构：我们希望在极低温度的情况下，原子仍然能保证不会结晶而是气态；这也是冷原子的密度极低，十分稀薄从而少体散射就适用的一个原因）：

碱金属：锂钠钾铷铯钫。 $^{2S+1}L_J$  表示的话，这些原子的基态都是  $^2S_{1/2}$ ，价电子都是  $ns^1$ ，区别主要体现在核自旋上（不同的同位素）。 $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{23}\text{Na}$  是最常见最爱研究的玻色气体，而  $^{40}\text{K}$ ,  $^6\text{Li}$  则是最常见的费米气体。Fermion or Boson 主要看核自旋是整数还是半整数。

作为例子看一个问题：

$^{87}\text{Rb}$ ,  $^6\text{Li}$  在磁场  $\mathbf{B} = B\hat{z}$  中，Hamiltonian 可以写成

$$\hat{H} = B(\mu_B J_z + \mu_N I_z) + \alpha(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) \quad (11.3)$$

这个的处理方法实际上和传统的  $LS$  耦合基本一样：引入一个新的参数  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ ，从而保证

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{2}(F(F+1) - J(J+1) - I(I+1))$$

从而能谱就是

$$E = B(\mu_B J_z + \mu_N I_z) + \frac{\alpha}{2}(F(F+1) - J(J+1) - I(I+1))$$

除此之外，我们还可以看到另外的东西。这个 Hamiltonian 不好解，但是我们可以用  $|F, m_F\rangle$  来展开，并且把超精细结构的项作为 perturbation 来处理。 $^{87}\text{Rb} : I = \frac{3}{2}$ ;  $^6\text{Li} : I = 1$ ;  $J = \frac{1}{2}$

对于  $^{87}\text{Rb}$  来说，能够得到的  $F = 2, 1$ 。其本征态有两系列  $F = 2 : |2, 0\rangle, |2, \pm 1\rangle, |2, \pm 2\rangle$   
 $F = 1 : |1, 0\rangle, |1, \pm 1\rangle$

但是我们知道， $|F, m_F\rangle$  必须利用  $CG$  系数知道它实际上是如何被组合成的，才能用我们的 Hamiltonian 计算。

$$|2, 2\rangle = \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \quad (4A)$$

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \quad (4B)$$

$$|2, 0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \quad (4C)$$

$$|2, -1\rangle = \frac{1}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \quad (4D)$$

$$|2, -2\rangle = \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \quad (4E)$$

$$|1, 1\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle - \frac{1}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \quad (4F)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle - \frac{\sqrt{2}}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \quad (4G)$$

$$|1, -1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \frac{1}{2} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \quad (4H)$$

这样写出来的 Hamiltonian 是一个  $8 \times 8$  的矩阵，当然大部分矩阵元都是 0，但是对角项和一些部分也不是 0。利用一些技巧，我们知道只有拥有同样的  $m_F$  的两个态之间才有

矩阵元，凭借惊人的毅力，我们把这个矩阵写出来，长这个样子（本人的计算功底很差。。如果算错了不要打我注意：确实发现算错了，但是懒得改，领会精神 *orz*）：

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} (\frac{3}{2}\mu_B + \frac{1}{2}\mu_N)B + A_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_1 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -(\frac{3}{2}\mu_B + \frac{1}{2}\mu_N)B + A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B & 0 & 0 & 0 & (\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B & 0 & 0 & 0 & -(\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_2 \end{pmatrix}$$

$$A_1 \equiv \frac{3}{4}\alpha = \frac{\alpha}{2} \left( 2 \times 3 - \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right), \quad A_2 \equiv -\frac{5}{4}\alpha = \frac{\alpha}{2} \left( 1 \times 2 - \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right)$$

发现，只有在  $|2, 1\rangle, |1, 1\rangle$  和  $|2, -1\rangle, |1, -1\rangle$  之间存在 off-diagonal 成分。相当于我们需要对角化如下两个  $2 \times 2$  矩阵：

$$\begin{pmatrix} (\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_1 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B & (\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -(\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_1 & \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_B - \mu_N)B & -(\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N)B + A_2 \end{pmatrix}$$

得到这两部分的本征值分别应该为

$$\lambda_{1,2/1} = -\left(\frac{3}{4}\mu_B - \frac{1}{4}\mu_N\right)B + \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}(A_1 - A_2)^2 + \frac{3}{4}(\mu_B - \mu_N)^2 B^2}$$

$$\lambda_{-1,2/1} = \left(\frac{3}{4}\mu_B + \frac{1}{4}\mu_N\right)B + \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}(A_1 - A_2)^2 + \frac{3}{4}(\mu_B - \mu_N)^2 B^2}$$

这两个本征值的行为在  $B$  非常小和相对大一点的时候有着截然不同的表现。在很小的时候，也就是说  $B \ll |A_1 - A_2|/\sqrt{3}(\mu_B - \mu_N)$ ，我们可以把根号内进行展开，得到

$$\sqrt{\frac{1}{4}(A_1 - A_2)^2 + \frac{3}{4}(\mu_B - \mu_N)^2 B^2} \approx \frac{1}{2}|A_1 - A_2| \left(1 + \frac{3}{2} \frac{(\mu_B - \mu_N)^2}{(A_1 - A_2)^2} B^2\right)$$

，得到了一个 Zeeman effect 的二次 shift。而大的磁场下超精细结构  $A_1, A_2$  很小，几乎忽略，主要修正项都是  $\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta\mu B$ ，是线性的 Zeeman shift。

当然这只是一个关于二次 Zeeman shift 的例子， $^6\text{Li}$  同理，有兴趣的同学可以进行练习。

碱金属原子的另一个特点就是明显的第一激发态的劈裂。第一激发态本身应该是  $L=1$ ，也就是  $^2P$ 。但是如果有了  $LS$  耦合，不同的  $J$  会有不同的精细结构劈裂。最简单的就是大家都实验过的  $\text{Na}$  黄光双线。当然如果考虑超精细结构还会更进一步分裂，但是那个效应太小不容易观察到。

要注意，在基态和这两个激发态之间的光跃迁是实验上对（冷）原子进行捕捉和操作的基本手段。冷的目的是他们基本没有很大的动能，这样就少去了很多的复杂因素（反冲能量损失、多普勒效应等）。

最后一类有趣的原子就是高自旋原子。不过我并不对这个感兴趣，就先不写简介了。

接下来讨论一下上面提到的光跃迁过程——说白了就是一个原子在偶极作用下的行为。光引入的附加 Hamiltonian 是：

$$\hat{H}_d = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = d_j E_j^0 \cos(\omega t - \phi_j) \quad (11.4)$$

其中  $\mathbf{d} = \sum_{\alpha} (-e\mathbf{r}_{\alpha})$ , 代表原子的偶极矩。

比如, 我们研究碱金属的问题。相对的, 我们研究的是从  $^2S_{1/2}$  到  $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$  的跃迁。两个激发态可以用  $D_1, D_2$  表示, 能级差是有精细机构带来的; 一个数量级上的能量估计是:  $\Delta_{sp} \gg \Delta_f \gg \Delta_{hf}$ 。显然, 这里我们可以忽略掉超精细结构。

我们定义投影算符, 把态投影到基态或者激发态上。显然这里可以使用

$$\mathcal{P}_g = \frac{\mathbf{L}^2}{2\hbar}, \quad \mathcal{P}_e = 1 - \mathcal{P}_g$$

而体系的 Hamiltonian 在无外场的时候则是

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_d \quad (11.5)$$

我们前面分析了, 无外场

$$\hat{H}_{at} = E_e \mathcal{P}_e + \frac{A_f}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

这个解释就是: 我们把基态能量扔了, 而且不去管那些关于主量子数  $n$  的细节; 在我们需要考虑的范围内, Hamiltonian 就可以写成你在激发态上的成分乘以激发态的能量  $E_e$ 。显然, 这个 Hamiltonian 并不包含在基态和激发态之间的任何 coupling。

我们定义一个算符

$$\mathcal{U}_{rot}(t) = e^{-i\omega t \mathcal{P}_e} = \mathcal{P}_g + \mathcal{P}_e e^{-i\omega t}$$

这算符相当于做一个 unitary 的变换<sup>1</sup>, 我们现在看外场怎样变换

$$\hat{H}'_d = \mathcal{U}_{rot}^\dagger(t) \hat{H}_d \mathcal{U}_{rot}$$

显然的, 我们知道无论基态还是激发态都没有特殊的极化方向,  $\langle d_j \rangle = 0$ , 即

$$\mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_g = \mathcal{P}_e d_j \mathcal{P}_e = 0$$

而另一方面,  $E_j$  又是外场, 不与投影算符  $\mathcal{P}$  有对易关系。因此, 我们很容易的可以进行一步化简:

$$\hat{H}'_d = E_j^0 \cos(\phi_j - \omega t) (\mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e e^{-i\omega t} + \mathcal{P}_e e^{i\omega t} d_j \mathcal{P}_g)$$

而

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

<sup>1</sup>实际上这就类似相互作用绘景里面常用的样子给反过来而已

$$U_I = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} = e^{i\omega_e t \mathcal{P}_e}$$

定义  $\tilde{E}_j = E_j^0 e^{i\phi_j}$ ，我们得到

$$\hat{H}'_d = \frac{1}{2} \left( \tilde{E}_j e^{-i\omega t} + \tilde{E}_j^* e^{i\omega t} \right) (\mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e e^{-i\omega t} + \mathcal{P}_e e^{i\omega t} d_j \mathcal{P}_g)$$

在近似共振的时候  $\omega \sim \omega_e = E_e/\hbar$ ，某种程度上可以忽略到以  $\pm 2i\omega t$  做震荡的成分（被称为 Rotating Wave Approximation RWA<sup>2</sup>），于是我们得到

$$\hat{H}'_d \approx \frac{1}{2} \left( \tilde{E}_j \mathcal{P}_e d_j \mathcal{P}_g + \tilde{E}_j^* \mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e \right)$$

因为包含精细结构  $\frac{A_f}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  的项已经很小了，其在这个 Unitary 变换下的变化可以忽略。而另一方面，一个 unitary 的变换，如果是含时的，则会带来一个变化，是由于要保证 Hamiltonian 的定义正确<sup>3</sup>

$$|\psi\rangle \rightarrow \mathcal{U}(t)|\psi\rangle = |\psi'\rangle$$

$$H'|\psi'\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'\rangle = i\hbar \frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} |\psi\rangle + i\hbar \mathcal{U}(t) \frac{d}{dt} |\psi\rangle$$

而  $|\psi\rangle = \mathcal{U}^\dagger(t)|\psi'\rangle$ ，故

$$H'|\psi\rangle = \left( i\hbar \frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} \mathcal{U}^\dagger(t) + \mathcal{U}(t) H \mathcal{U}^\dagger(t) \right) |\psi'\rangle$$

从而

$$H' = i\hbar \frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} \mathcal{U}^\dagger(t) + \mathcal{U}(t) H \mathcal{U}^\dagger(t)$$

$$\hat{H}'_{at} = E_e \mathcal{P}_e - \hbar\omega \mathcal{P}_e + \frac{A_f}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

我们研究对基态的二阶微扰。微扰理论的基本知识可以参考 Prof Fa, Wang 的讲义，见 [2]

能量的修正应该是

$$\Delta E = \langle g | H'_d | g \rangle + \frac{\langle g | H'_d | e \rangle \langle e | H'_d | g \rangle}{0 - E'_e}$$

<sup>2</sup>适用条件：

- 场几乎共振，能级差  $E_e \sim \hbar\omega$
- 场很弱，具体的话要满足  $E_j d \ll \hbar\omega$

<sup>3</sup>注意：这里我的这个 note 写的比较乱，但是我觉得可以阅读；我也懒得改了。

可以一目了然的看出来， $H'_d$  这种左边右边有不同的投影算符  $\mathcal{P}$  的，第一项为 0；而第二项可以简化成

$$\Delta E = -\langle g|H'_d|e\rangle H'^{-1}_{at} \langle e|H'_d|g\rangle$$

因为这里我们实际上扔了一个算符进去，并不应该写成这样子，而应该写成一个仅对基态有用的有效 Hamiltonian：

$$H_{\text{eff}} = -\mathcal{P}_g H'_d \mathcal{P}_e H'^{-1}_{at} \mathcal{P}_e H'_d \mathcal{P}_g \sim -\mathcal{P}_g H'_d H'^{-1}_{at} H'_d \mathcal{P}_g \quad (11.6)$$

其中近似是由于：我们只希望得到二阶的修正，所以  $H'_{at}$  基本只作用在激发态上，两个对激发态的投影算符可以忽略了。

来咱们继续，虽然发生了很多令人伤心的事情但是冷原子的学习还是要继续的。

我们定义一个二阶矩阵（算符）：

$$\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{P}_g d_i \hat{H}^{-1}_{at} d_j \mathcal{P}_g$$

这样的话，考虑到

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\mathcal{P}_g \hat{H}'_d \hat{H}^{-1}_{at} \hat{H}'_d \mathcal{P}_g = -\frac{1}{4} \mathcal{P}_g \left( \tilde{E}_j \mathcal{P}_e d_j \mathcal{P}_g + \tilde{E}_j^* \mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e \right) \hat{H}^{-1}_{at} \left( \tilde{E}_i \mathcal{P}_e d_i \mathcal{P}_g + \tilde{E}_i^* \mathcal{P}_g d_i \mathcal{P}_e \right) \mathcal{P}_g$$

显然，红色的两项包含诸如  $\mathcal{P}_e \mathcal{P}_g$ ,  $\mathcal{P}_g \mathcal{P}_e$  这种（ $\tilde{E}$  这种外场在这时候和他们都没有对易关系）的，显然 = 0，所以最后我们有对基态的等效 Hamiltonian

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{4} \mathcal{P}_g \sum_j \tilde{E}_j^* \mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e \hat{H}^{-1}_{at} \sum_i \tilde{E}_i \mathcal{P}_e d_i \mathcal{P}_g \mathcal{P}_g$$

或者，利用我们刚刚定义的二阶矩阵，我们有

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{4} \sum_{i,j} \tilde{E}_i^* \mathcal{D}_{ij} \tilde{E}_j \quad (11.7)$$

可以把这个  $\mathcal{D}_{ij}$  拆成三个部分：表示 trace 的各项同性矩阵  $\mathcal{D}^0_{ij} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathcal{D}) \delta_{ij}$ ，全反对称的  $\mathcal{D}^1_{ij} = \frac{1}{2}(\mathcal{D}_{ij} - \mathcal{D}_{ji})$ ，和全对称无 trace 的  $\mathcal{D}^2_{ij} = \frac{1}{2}(\mathcal{D}_{ij} + \mathcal{D}_{ji}) - \mathcal{D}^0_{ij}$ ，于是

$$\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}^0_{ij} + \mathcal{D}^1_{ij} + \mathcal{D}^2_{ij}$$

我们接下来分析一下这种效应带来的 splitting，作为我们对于原子-光相互作用的结束。

1. 极端情况下，可以忽略精细结构，也就是说  $A_f = 0$ 。这时候  $\mathcal{D}_{ij}$  就不再是一个很复杂的算符，而是简单地

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{1}{\Delta_e} \mathcal{P}_g d_i d_j \mathcal{P}_g$$

主要到这里两个到基态的投影算符使得中间的位置算符  $d_j$  并没有明显的极化效应，所以  $\mathcal{D}_{ij} \propto \delta_{ij}$ ， $\mathcal{D}^1_{ij} = \mathcal{D}^2_{ij} = 0$ 。

而

$$\mathcal{D}_{ij}^0 = \frac{1}{3\Delta_e} \mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e \mathcal{P}_e d_j \mathcal{P}_g \delta_{ij} = \frac{1}{3\Delta_e} |\mathcal{P}_g d_j \mathcal{P}_e|^2 \delta_{ij} \stackrel{def}{=} -4u_s \delta_{ij}$$

其中，很显然的可以得到

$$u_s = -\frac{1}{12\Delta_e} |\langle l=0 | \mathbf{d} | l=1 \rangle|^2$$

因此，有效 Hamiltonian 为

$$\hat{H}_{\text{eff}} = u_s \mathbf{E}^2 \quad (11.8)$$

这说明什么呢？这说明没有精细结构的话，光是没有办法改变电子的自旋的（Hamiltonian 里面没有包含自旋与其它参数耦合的项）；而且，这种作用并不依赖光的偏振，而仅仅和光的强度有关（ $\mathbf{E}^2$ ）；利用这点可以很好的进行实验上的光陷阱，从而捕捉原子；而  $\Delta_e$  实际上与原子的速度有关（Doppler 效应），于是说给激光制冷提供了一个实验的理论指导。

2. 考虑精细结构（当然很小的精细结构）的时候的能级分裂注意到，

$$\hat{H}^{-1} \equiv (\hat{H}_0 + \hat{V})^{-1} = \hat{H}_0^{-1} - \hat{H}_0^{-1} \hat{V} \hat{H}^{-1}$$

<sup>4</sup>我们可以得到

$$\hat{H}_{at} = \frac{1}{\Delta_e} \mathcal{P}_e - \frac{1}{\Delta_e} \frac{A_f}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \hat{H}_{at}^{-1} \quad (11.9)$$

从而，我们可以分出来和之前一样的  $\mathcal{D}_{ij}$  部分，和精细结构带来的效应

$$\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{P}_g d_i \frac{1}{\Delta_e} d_j \mathcal{P}_g - \alpha \mathcal{P}_g d_i \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} d_j \mathcal{P}_g, \quad \alpha \equiv A_f / (\hbar^2 \Delta_e)$$

角动量算符和位置算符有着明显的对易关系：

$$[L_i, d_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} d_k$$

因此

$$d_i \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} d_j = \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} d_i d_j + [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, d_i] d_j$$

---

<sup>4</sup>这里可以通过这种办法检验：

$$(\hat{H}_0^{-1} - \hat{H}_0^{-1} \hat{V} \hat{H}^{-1}) \hat{H} = 1 + \hat{H}_0^{-1} \hat{V} - \hat{H}_0^{-1} \hat{V} = 1$$

第一项很显然等于 0，因为这是作用在基态上的，而基态的话  $L = 0, j = s, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = j(j+1) - s(s+1) = 0$ ，因此我们有

$$\mathcal{D}_{ij} = -4u_s \delta_{ij} - i\alpha \hbar \epsilon_{ilm} S_l \mathcal{D}_{mj}$$

做一级近似，也就是把上面式子的第二项中  $\mathcal{D}_{mj} \sim -4u_s \delta_{mj}$ ，于是

$$\mathcal{D}_{ij} = -4u_s \delta_{ij} - 4iu_s \alpha \hbar \epsilon_{ijl} S_l$$

注意到，这里面，第一项对能量的贡献是量级  $1/\Delta_e$  的，而第二项是  $1/\Delta_e^2$ 。热效应同样也是  $1/\Delta_e^2$ ，于是没办法在保持这种相互作用的程度而减小热效应。

化简可以得到

$$\hat{H}_{\text{eff}} = u_s |\mathbf{E}|^2 + i\alpha \hbar u_s (\mathbf{E}^* \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{S} \quad (11.10)$$

可以注意到，这样的光会使得自旋的极化。例如，圆偏振， $\mathbf{E} = E_0(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y)$ ，我们会发现

$$\mathbf{E}^* \times \mathbf{E} = 2iE_0^2 \mathbf{e}_z$$

不难想象，这在我们将来操作冷原子的时候有很好的应用潜力。

[1] N. Goldman, G. Juzeliunas, P. Ohberg, I. B. Spielman, Light-induced gauge fields for ultracold atoms, [arXiv:1308.6533](#) Chapter 4.

[2] Fa Wang, Summary of Lecture #6: perturbation theory, [laserroger: Site](#) Part C, 2nd-order perturbation

## 11.2 两个原子间的相互作用

冷原子有他很独到的地方：

- 1. 很冷，所以粒子动能很低，我们只需要一个低能理论
- 2. 相互作用很弱，很多时候都是 short-range ( $\propto e^{-kr}$ ) 的，有一个截止距离  $r_0$
- 3. 原子非常稀薄，可以暂时不使用多体理论，而是使用少体散射解决一定问题

在更深入的研究之前，我们先回顾一下两体散射过程的量子力学（场论下的散射问题我们这里不详细谈）。我们很显然可以通过并非二次量子化而是基于波函数的量子力学来处理。

散射问题的一般解法是分波法，也就是

$$\Psi(r) = \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{\chi_{kl}(r)}{kr} P_l(\cos \theta) \quad (11.11)$$

其中呢， $\chi_{kl}$  是分波之后的成分，需要进一步求解，而  $P_l(\cos \theta)$  则是勒让德函数。 $k$  是受能量调控的。 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ 。很容易的写出径向薛定谔方程：

$$\frac{d^2 \chi_{kl}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_{kl}(r) + \frac{m}{\hbar^2} (E - V(r)) \chi_{kl}(r) = 0$$

我们感兴趣的，由于所研究的是低能范围，更偏向于  $l = 0$  的 S 波成分，也就是

$$\frac{d^2 \chi_{k0}(r)}{dr^2} + \frac{m}{\hbar^2} (E - V(r)) \chi_{k0}(r) = 0$$

这个的解在大于我们的截止半径  $r_0$  的时候一目了然，就是简单地  $\sin(kr + \delta_k)$  嘛；然而这个  $\delta$  究竟是多少呢？这就要取决于在小于截止半径内的具体势能形式了。不过要注意，这里的这个截止半径确实是很关键的一个要求；但是，有的时候即使并不是  $e^{-kr}$  而是  $r^{-\alpha}$  的形式的势能，在某些情况下我们的分析也是正确的，在本文的后半部分会涉及这一点。

关于这个  $\delta_k$  的研究，我们实际上可以通过一个与归一化系数无关的办法，亦即

$$\frac{\chi'(r_0^+)}{\chi(r_0^+)} = \frac{k}{\tan(kr_0 + \delta_k)} \sim \frac{k}{\tan(\delta_k)} \stackrel{def}{=} -\frac{1}{a_s} \quad (11.12)$$

其中，这个  $a_s$  是人为定义的一个参数，叫做散射长度；其一个很直观的物理意义就是：在远处波函数的行为可以认为与一个半径为  $a_s$  的硬球模型一样（其势能为  $V(r) = (1 - \theta(r - a_s)) \times +\infty$ ）。

显然，对于低能散射（小的  $k$ ）， $-ka_s = \tan \delta_k \sim \delta_k$ ，也就是说，phase shift  $\delta_k \propto k$ 。当然随着  $k$  变得不那么小，这一现象也逐渐偏离；这里大家需要有一个数量级的感觉，也就是说，在  $\delta_k$  接近饱和（趋近于  $\pi/2$ ）的时候， $k$  仍然是相对来说很低能的一个效应。

当然，这里面最重要的参数还是  $a_s$ ，尤其是我们这里并没有限制  $a_s$  的任何取值，它可正可负，反正就是一个参数。

当然，我们这里只是描绘了  $l = 0$  的情况；而事实上，对于任意的  $l$ ，其 phase shift 的计算会得到  $\propto k^{2l+1}$  的样子，就像这里的线性关系。

既然我们这里已经得到了  $\Psi$  的形式，我们把它做  $r > r_0$  的展开，并考虑到这时候  $r$  实际上已经很大了可以只取某一些项：

$$\Psi(r) = \frac{\sin(kr + \delta_k)}{kr} \rightarrow \cos \delta_k + \frac{1}{kr} \sin \delta_k = \frac{\sin \delta_k}{k} \left[ \frac{1}{r} - \frac{1}{a_s} \right]$$

可以看到， $\Psi(a_s) = 0$ 。这对不同的  $k$  都是一样的。这是一个散射长度的物理意义。

之前我们也提到过，只要有相同的  $\delta_k$ ，那么对于不同的势能形式，其原子远处的性质也是一样的。于是我们来研究一个很有趣的 toy model：

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < r_0 \\ 0 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (11.13)$$

于是 Schrödinger 方程就是

$$\chi'' + \frac{m}{\hbar^2} (E + V_0) \chi = 0 \quad r < r_0 \quad (4a)$$

$$\chi'' + \frac{m}{\hbar^2} (E) \chi = 0 \quad r \geq r_0 \quad (4b)$$

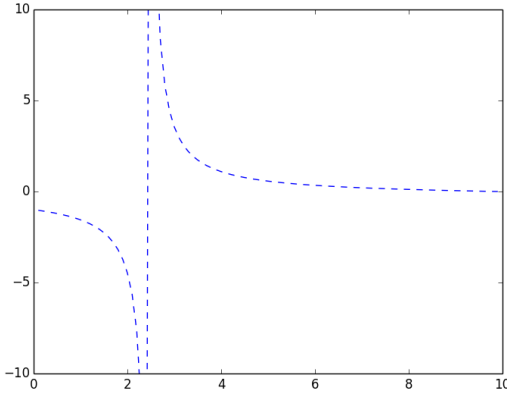
其中，红色的  $E$  表示由于是低能散射，所以能量很小可以忽略。如此我们就可以写出连接条件



$$\sqrt{\frac{V_0 m}{\hbar^2}} \cot \left( \sqrt{\frac{V_0 m}{\hbar^2}} r_0 \right) = -\frac{1}{a_s}$$

如此，我们可以得到一个  $a_s$  和  $V_0$  的关系：

$$a_s = -\sqrt{\frac{\hbar^2}{V_0 m}} \tan \left( \sqrt{\frac{V_0 m}{\hbar^2}} r_0 \right) \quad (11.14)$$



大致如图，横坐标  $V_0$ ，纵坐标  $a_s$ 。可以看到， $a_s$  会迅速的变成负无穷，然后再变成正无穷。

当然这是一个针对我们已经知道势能形式的验证；如果想要得到一些实验上可以测量的东西的话，就是

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \frac{e^{i\delta_{lk}} \sin \delta_{lk}}{k} P_l(\cos \theta) \right|^2$$

之前说的时候我们注意到这个  $r_0$  是很重要的一个假设；但是如果我们有一个长程力会发生什么呢？实际上，有人证明，如果力的作用是  $r^{-\alpha}$  的形式，那么对于  $l$  波，

$$\tan \delta_k \propto k^{2l+1} (2l+1 \leq \alpha-2)$$

$$\tan \delta_k \propto k^{\alpha-2} (2l+1 \geq \alpha-2)$$

提一句， $l$  越高， $\delta_k$  与  $k$  的关系幂次越高，所以相移就  $\rightarrow 0$ ，表明几乎没有相互作用。而我们处理的  $s$  波问题，要求  $\alpha > 3$ 。van der waals 相互作用是  $ar^{-5} + br^{-11}$  的，显然满足要求。

如果仔细的考虑分波问题的话，把入射的平面波分解展开成球面波，下面式子的左边应该等于右边

$$f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} + \frac{1}{2ikr} \left[ \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \left( e^{ikr} - e^{-i(kr-\pi l)} \right) \right] = \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{\chi_{kl}(r)}{kr} P_l(\cos \theta) \quad (11.15)$$

而可以显然的看到

$$e^{ikr} - e^{-i(kr-\pi l)} = e^{i\pi l/2} \left( e^{i(kr-\pi l/2)} - e^{-i(kr-\pi l/2)} \right) = i^l 2i \sin(kr - \frac{\pi l}{2})$$

其中定义得到的散射成分为

$$f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

而第二项是平面波  $e^{ikz}$  的拆分。不妨假设

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} D_l P_l(\cos \theta)$$

从而，在  $r \rightarrow \infty$  的时候，考虑  $l$  成分：

$$A_l \sin(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l) = i^l(2l+1) \sin(kr - \frac{\pi}{2}l) + k e^{ikr} D_l$$

而  $D_l$  是个数，与  $r$  无关，那么显然我们就有

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[ e^{-ikr} \left( A_l \sin(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l) - i^l(2l+1) \sin(kr - \frac{\pi}{2}l) \right) \right] = 0$$

从而计算得到

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \left[ \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) (e^{2i\delta_l} - 1) \right] = 0$$

和

$$A_l = i^l(2l+1)e^{i\delta_l}$$

对于  $s$  成分，有

$$f_s(\theta) = \frac{e^{2i\delta} - 1}{2ik} = \frac{\sin \delta e^{i\delta+\pi/2}}{ik} = \frac{\sin \delta}{k e^{-i\delta}} = \frac{\sin \delta}{k(\cos \delta - i \sin \delta)} = \frac{1}{-ik + k/\tan \delta} = \frac{1}{-ik - 1/a_s}$$

可以看出来，当  $ka_s \ll 1$  时， $f_s \sim -a_s$ ，此时  $s$  波散射的散射截面  $\sigma = 8\pi|f(\theta)|^2 = 4\pi a_s^2$ ；而另一个极限， $ka_s \gg 1$  时， $f_s \sim -\frac{1}{ik}$ ， $\sigma = 8\pi/k^2$ 。

注意到，在第二个极限的时候，散射强度只与动能大小相关，我们称之为 unitary 区域。

就像固体里面一样，我们这里可以定义一个『赝势』从而得到我们想要的  $a_s$ 。具体如何得到呢？我们通过如下这种特殊的势能： $\delta$  势

$$V(r) = \delta(r) \hat{O}(r) \quad (11.16)$$

这个势需要满足对于任意的  $\forall r$  都有统一的薛定谔方程，而且解是我们期望的（低能的）

$$\Psi(r) = \frac{\sin(kr + \delta_k)}{kr} \rightarrow \frac{1}{kr} - \frac{1}{ka_s}$$

显然，动能部分得到非常简单的结果

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2mk} \nabla^2 \frac{1}{r} + -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \frac{1}{ka_s} = -\frac{\hbar^2}{2mk} 4\pi \delta(r)$$

势能为了满足薛定谔方程，应该，

$$\delta(r) \hat{O}(r) \Psi(r) = \frac{\hbar^2}{2mk} 4\pi \delta(r)$$

从积分角度理解，有

$$\int \delta(r) \hat{O}(r) \Psi(r) = \hat{O}(r) \Psi(r)|_{r=0} = \hat{O}(r) \left( \frac{1}{kr} - \frac{1}{ka_s} \right) |_{r=0} \stackrel{\text{should}}{=} \frac{\hbar^2}{2mk} 4\pi$$

那么，可以看出，如果我们令

$$\hat{O}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi a_s \partial_r \cdot r \quad (11.17)$$

其显然有

$$\hat{O}(r) \frac{1}{kr} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi a_s \partial_r \frac{1}{k} = 0$$

$$\hat{O}(r) \frac{1}{ka_s} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi a_s \partial_r \frac{r}{ka_s} = \frac{\hbar^2}{2mk} 4\pi$$

也就是说满足我们的要求。

接下来，我们考察另外一种情况：我们考虑点接触势，也就是说  $V(r) = g\delta(r)$ 。注意，这里的  $g$  不应该理解为一个参数。如果强行理解为一个参数，由于波函数的发散，我们通常这里需要进行 [b] 重整化操作 [b]。

在这种考虑下，相互作用 Hamiltonian 就可以写为

$$\mathcal{H} = \int d^3\mathbf{r} \left( \psi^\dagger \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi + g \psi^\dagger \psi^\dagger \psi \psi \right)$$

我们可以建立两体散射的  $T$  矩阵，并且只考虑 ladder 图。如图：

$$\begin{aligned}
 T &= \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \dots \\
 &= \text{Diagram 1} + T
 \end{aligned}$$

The diagrams are Feynman diagrams for two-body scattering. The first diagram shows two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right, connected by a single vertical interaction line. The second diagram shows two incoming lines from the left, one goes straight to the right, and the other interacts with a loop (two lines forming a square) before going to the right. This is followed by an ellipsis and then an equation showing the first diagram plus the letter T.

也就是说我们可以写出形如  $T = g + fT$  的 self-consistent 形式。

通过分析知道，最后  $T$  矩阵实际上是散射的入射能量的函数，也就是说，可以写成  $T(E)$  的形式，有

$$T(E) = g + \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} T(E) \quad (11.18)$$

其中第二项包含一个顶角、可供交换的动量  $\mathbf{k}$  以及相应带来的传播子。形式上我们解得

$$T(E) = \frac{g}{1 - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m}} = \frac{1}{\frac{1}{g} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} + \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} \right)} \quad (11.19)$$

分母的第三项可以计算：

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} + \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} \right) \\
 &= \frac{mE}{V \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathbf{k}^2 (E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m)}
 \end{aligned}$$

求和可以变成积分，补上差的系数并且根据对称性，我们得到

$$\begin{aligned}
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{k} \left( \frac{1}{E - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} + \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} \right) \\
 &= \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int dk \frac{1}{1 - \hbar^2 k^2 / mE}
 \end{aligned}$$

令  $k_0 = \sqrt{mE/\hbar^2}$ ，结合留数定理（注意这里是奇点在实轴上，我们只有主值）我们有

$$\begin{aligned}
 &= \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int dk \frac{1}{1 - k^2/k_0^2} \\
 &= \frac{m}{2\pi \hbar^2} \cdot 2 \cdot \pi i \cdot \left( -\frac{k_0}{2} \right) \\
 &= \frac{-imk_0}{2\pi \hbar^2}
 \end{aligned}$$

于是

$$T(E) = \frac{1}{\frac{1}{g} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} + \frac{imk_0}{2\pi\hbar^2}} \quad (11.20)$$

利用散射振幅与  $T$  矩阵的关系:

$$T = \frac{4\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{1/a_s + ik} = \frac{1}{\frac{1}{g} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} + \frac{imk_0}{2\pi\hbar^2}} \quad (11.21)$$

实部相等于是我们得到了最重要的一个关系式:

$$\frac{ma_s}{4\pi\hbar^2} = \frac{1}{g} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} \quad (11.22)$$

对散射相移的一般定义是: 散射波函数  $\Psi_{sc}(r) = f(\theta) \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r}$  中的散射振幅  $f(\theta)$  进行分波展开,

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \theta)$$

得到的  $f_l$  满足

$$f_l = \frac{e^{i\delta_{lk}} \sin \delta_{lk}}{k}$$

而在能量很低的时候,  $f_l$  对  $k$  有一个大概的形式依赖关系: (其中利用了  $j_l(kr) \rightarrow a(kr/2)^l$  以及径向部分  $A_l(r) = e^{i\delta_l} [\cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr)]$ , 在  $\delta \rightarrow 0$  时  $A_l(r) \rightarrow j_l(kr)$ ):

$$f_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr j_l(kr) V(r) A(r) r^2 \sim k^{2l}$$

从而得到在  $k \rightarrow 0$  的时候

$$\delta_{lk} \propto k^{2l+1}$$

[1] Wellner, Marcel, Levinson's theorem (An elementary derivation), *American Journal of Physics* 32 (1964): 787-789.

### 11.3 Feshbach 共振

相互作用 Hamiltonian, 我们考虑一个坐标表象直积一个 open-closed 的 channel 表象。这种情况下, 可以写为:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{m} \otimes I_2 + V_{2 \times 2}$$

其中因为约化所以  $2m \rightarrow m$ 。此外,

$$V_{2 \times 2} = \begin{cases} \begin{pmatrix} -V_{\text{open}} & W \\ W & -V_{\text{close}} \end{pmatrix} & r < r_0 \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & +\infty \end{pmatrix} & r > r_0 \end{cases}$$

这其实就是对我们之前的物理要求：在远处 close 通道有一个远高于能标的渐进值，近处有一个相互作用 ( $W$ ) 但是很小。它是由超精细结构提供的，比  $|V_{\text{open}} - V_{\text{close}}|$  小几个量级。

在很前面的时候，我们知道， $E \rightarrow 0$  的情况下，波函数可以写为  $\Psi = \frac{r-a_s}{r} |\text{open}\rangle$ 。

在近处，我们考虑相互作用部分的本征态  $|\pm\rangle$ ：

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

其中， $\tan 2\theta = 2W/|V_{\text{open}} - V_{\text{close}}|$ ，本征值可以近似认为是  $V_{\text{open}}$  和  $V_{\text{close}}$ 。可以用未归一的波函数来描述这两个本征态各自独立的情况：

$$|\Psi\rangle \propto \frac{1}{r} [\sin(q_+ r) |+\rangle + A \sin(q_- r) |-\rangle] \quad (11.23)$$

其中， $q_+, q_-$  为该能量下的波矢， $A$  是一个系数。由于整体  $E \rightarrow 0$  为零能散射，所以  $\hbar^2 q^2/m$  就应该等于负的相互作用本征值，也就是有

$$\frac{\hbar^2 q_{+/-}^2}{m} = V_{\text{open}}/V_{\text{close}}$$

考虑在  $r \geq r_0$  的位置，体系波函数就不再会包含 close 成分，也就是说， $\langle \text{close} | \Psi \rangle(r_0) = 0$ ，从而告诉我们这个系数  $A$  满足

$$A = -\tan \theta \frac{\sin(q_+ r_0)}{\sin(q_- r_0)}$$

此外，open 态在  $r_0$  处要连续，不仅是波函数还有其导数。利用我们在第 (2) 个贴子里面的东西，我们得到

$$\left. \frac{L'}{L} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{(r-a_s)'}{r-a_s} \right|_{r=r_0}$$

其中

$$L = \sin(q_+ r) \cos \theta - \frac{\sin(q_+ r_0)}{\sin(q_- r_0)} \sin(q_- r) \tan \theta$$

经过化简我们得到

$$\frac{q_+ \cos^2 \theta}{\tan(q_+ r_0)} + \frac{q_- \sin^2 \theta}{\tan(q_- r_0)} = \frac{1}{r_0 - a_s}$$

可以看到，因为  $\theta \rightarrow 0$ ，主要成分有  $q_+$  贡献。在没有相互作用的时候，我们有

$$\frac{1}{r_0 - a_{\text{bg}}} = \frac{q_+}{\tan(q_+ r_0)}$$

只有在  $\tan(q_- r_0) \rightarrow 0$  的时候, 第二项才有贡献。考虑一个体系的束缚态, 能量  $E_c$ , 其满足

$$\sin(qr)|_{r=0, r_0} = 0, \quad q = \sqrt{\frac{m(V_c + E_c)}{\hbar^2}}$$

在  $E_c \rightarrow 0$  的时候,  $q_- \sim q$ , 从而

$$\tan(q_- r_0) \sim (q_- - q)r_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{m}(\sqrt{V_c} - \sqrt{V_c + E_c}) = -\frac{mE_c}{2\hbar^2 q_-}$$

也就是说, 第二项约为

$$-\frac{2\hbar^2 q_-^2 \theta^2}{mr_0} \frac{1}{E_c} = -\gamma \frac{1}{E_c}, \quad \gamma \equiv \frac{2\hbar^2 q_-^2 \theta^2}{mr_0}$$

此时,

$$\frac{a_s - r_0}{a_{bg} - r_0} = 1 - \frac{\Delta B}{B - B_{res}}$$

其中,  $B$  为施加的磁场, 而我们的  $E_c$  则由磁场调控 (因为磁矩不一样):  $E_c \rightarrow E_c + \delta\mu B$ , 而  $\Delta B = \frac{\hbar^2}{\delta\mu m} \gamma (a_{bg} - r_0)$ ,  $B_{res} = -E_c / \delta\mu + \Delta B$ , 都是一些以  $B$  参数的东西。

#### 11.4 BCS-BEC Crossover 的平均场描述

仍然沿用 BCS 的 Hamiltonian, 在动量空间里面,

$$H - \mu N = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (11.24)$$

假设不是一个微扰的情况下, 也可以用  $|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle$  来描述基态。仍然定义平均场参数  $\Delta = \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ 。不同的是, 研究冷原子问题的时候, 并不是只有在费米面附近才有  $U$ , 而是一个队任意动量都可以的情况。重复同样的 Bogoliubov 变换, 我们能够解出来  $u_{\mathbf{k}}^2, v_{\mathbf{k}}^2 = 1/2(1 \pm \epsilon_{\mathbf{k}}/E_{\mathbf{k}})$ , 其中元激发的能级关系  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta|^2}$ 。利用自洽方程, 我们得到

$$-\frac{1}{U} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2E_{\mathbf{k}}}$$

而我们知道, (11.22)给出了

$$\frac{ma_s}{4\pi\hbar^2} = \frac{1}{g} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\hbar^2 \mathbf{k}^2 / m} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{2\epsilon_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{2E_{\mathbf{k}}} \right)$$

定义无量纲参数来简化问题:

$$x^2 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \frac{1}{\Delta}, \quad x_0 = \frac{\mu}{\Delta}, \quad \epsilon_x = x^2 - x_0 = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{\Delta}, \quad E_x = \sqrt{1 + \epsilon_x^2} = \frac{E_{\mathbf{k}}}{\Delta}$$

把求和化为积分，也就是  $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int_0^\infty d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3$ ，利用求对称性，我们很容易转写一些式子：

$$\begin{aligned}
-\frac{m\Delta}{4\pi\hbar^2 a_s} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}}} - \frac{\Delta}{2\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \\
-\frac{m\Delta}{4\pi\hbar^2 a_s} &= \int_0^\infty \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{1}{2E_x} - \frac{1}{2x^2} \right) \\
&= \int_0^\infty \frac{dk \cdot 4\pi k^2}{(2\pi)^3} \left( \frac{1}{2E_x} - \frac{1}{2x^2} \right) \\
-\frac{1}{a_s} &= \frac{2}{\pi\Delta} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty dk \cdot k^2 \left( \frac{1}{2E_x} - \frac{1}{2x^2} \right) \\
k^2 &= \frac{mx^2}{\hbar^2} \\
-\frac{1}{a_s} &= \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 \left( \frac{1}{E_x} - \frac{1}{x^2} \right)
\end{aligned} \tag{11.25}$$

可以看出来，右边的积分纯粹只是  $x_0$  的函数，可以定义

$$I_1(x_0) = \int_0^\infty dx \cdot x^2 \left( \frac{1}{E_x} - \frac{1}{x^2} \right) \tag{11.26}$$

而另一方面，我们可以根据热力学定律知道平均粒子数  $N = -\partial\Omega/\partial\mu$  得到

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right)$$

而这个  $N$  是要满足我们的要求的，也就是说  $n = N/V = k_F^3/(3\pi^2)$ 。我们当然也可以用类似的无量纲参数来处理：

$$\begin{aligned}
n &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right) \\
&= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\epsilon_x}{E_x} \right) \\
&= \int_0^\infty \frac{dk \cdot 4\pi k^2}{(2\pi)^3} \left( 1 - \frac{\epsilon_x}{E_x} \right) \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m\Delta}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_x}{E_x} \right) \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m\Delta}{\hbar^2} \right)^{3/2} I_2(x_0)
\end{aligned} \tag{11.27}$$

其中

$$I_2(x_0) = \int_0^\infty dx \cdot x^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_x}{E_x} \right) \tag{11.28}$$

于是我们得到了两个方程（代替原本的自洽方程来给我们关于系统的信息）

$$\begin{cases} \frac{\Delta}{E_F} = \left( \frac{2}{3I_2(x_0)} \right)^{2/3} \\ \frac{1}{k_F a_s} = -\frac{2}{\pi} \left( \frac{2}{3I_2(x_0)} \right)^{1/3} I_1(x_0) \end{cases} \tag{11.29}$$



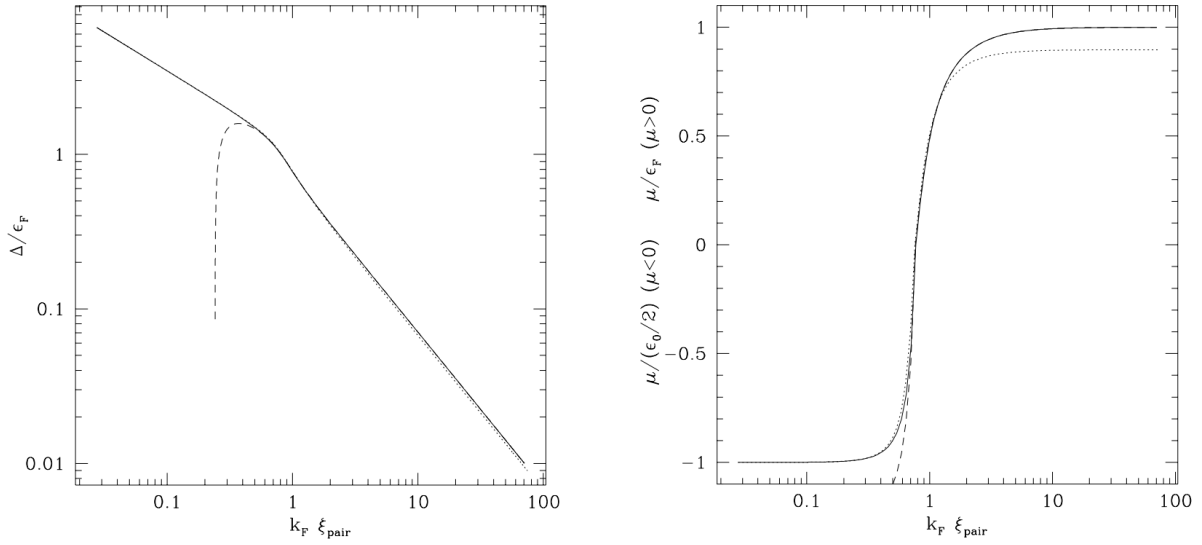


Figure 11.1: 左:  $\frac{\Delta}{E_F}$  vs  $k_F \xi_{\text{pair}}$ , 右:  $\mu/E_F (\mu > 0), \mu/(\epsilon_0/2) (\mu < 0)$ , 区分两种情况是因为在 Bose 情况下没有费米能的定义,  $\epsilon_0 \equiv 1/(ma_s^2)$

但是, 对于  $I_1, I_2$  的渐进行为并不好分析, 我们定义更多的积分

$$I_3(x_0) = \int_0^\infty dx \frac{x^4 \epsilon_x}{E_x^6} \quad (11.30)$$

$$I_4(x_0) = \int_0^\infty dx \frac{x^2}{E_x^2} \quad (11.31)$$

$$I_5(x_0) = \int_0^\infty dx \frac{x^2}{E_x^3} \quad (11.32)$$

$$I_6(x_0) = \int_0^\infty dx \frac{x^2 \epsilon_x}{E_x^3} \quad (11.33)$$

可以知道,  $I_1 = (2x_0 I_6 - I_5), I_2 = \frac{2}{3}(x_0 I_5 + I_6)$ 。而  $I_3, I_4$  是很好计算的。如果定义

$$x_1^2 = \frac{x_0 + \sqrt{1 + x_0^2}}{2} \quad (11.34)$$

就可以算出

$$I_3 = \frac{\pi}{16} \frac{x_1(1 + x_1^4)}{(1 + x_0^2)^{1/2}} \quad (11.35)$$

$$I_4 = \frac{\pi}{2} x_1 \quad (11.36)$$

平均场下可以计算费米子对的特征距离

$$\xi_{\text{pair}}^2 = \frac{1}{m^2} \frac{\int_0^\infty dk (k^4 (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 / E_{\mathbf{k}}^6)}{\int_0^\infty dk (k^2 / E_{\mathbf{k}}^2)} = \frac{2}{m\Delta} \frac{I_3}{I_4} \quad (11.37)$$

还有一些其它的参数信息

$$\frac{\Delta}{E_F} = \left( \frac{1}{x_0 I_5 + I_6} \right)^{2/3} \quad (11.38)$$

$$\frac{\mu}{E_F} = x_0 \frac{\Delta}{E_F} \quad (11.39)$$

$$\frac{1}{k_F a_s} = -\frac{4}{\pi} \frac{x_0 I_6 - I_5}{(x_0 I_5 + I_6)^{1/3}} \quad (11.40)$$

$$k_F \xi_{\text{pair}} = \sqrt{\frac{1 + x_1^4}{2} \frac{(x_0 I_5 + I_6)^{1/3}}{(1 + x_0^2)^{1/4}}} \quad (11.41)$$

现在仔细分析一下渐进行为：

- $x_0 \rightarrow \infty$ , 此时  $\mu \rightarrow E_F$ ,  $I_5 \sim \sqrt{x_0}$ ,  $I_6 \sim \ln x_0 / (2\sqrt{x_0})$ , 我们的  $1/k_F a_s \rightarrow (2/\pi) \ln x_0$ ,  $a_s \rightarrow 0^+$ , 表现为微弱的吸引力, 就是 BCS 态的情况。此时  $k_F \xi_{\text{pair}} \rightarrow x_0 / \sqrt{2}$ 。
- $x_0 \rightarrow -\infty$ ,  $I_5 \sim \pi / (16|x_0|^{3/2})$ ,  $I_6 \sim \pi / (4|x_0|^{1/2})$ 。此时  $\Delta \rightarrow \infty$ ,  $\mu \rightarrow -\infty$ ,  $a_s \rightarrow 0^+$ ,  $k_F \xi_{\text{pair}} \rightarrow 0^+$ 。表现为强吸引力 ( $\Delta$ ), 就是 BEC 极限。

可以用  $k_F \xi_{\text{pair}}$  作为参数反解很多信息, 如图 11.1

## 11.5 BEC 超流

首先, 我们回顾一下理想玻色气体的 BEC。假设这种玻色子的色散是  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$  (实际上长什么样在我们这里一般的分析中并没有什么关系)。我们可以看到,  $n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}$ 。那么, 在热力学极限下可以发现如果  $\mu < 0$ , 换句话说温度处于  $T_c$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $n_{\mathbf{k}}/N \rightarrow 0$ 。而相变的时候  $T_c: \mu = 0$ , 这时候物理图像是 de Broglie 波长  $\approx$  粒子间距。在  $< T_c$  时,

$$N = N_0 + \frac{V}{2\pi^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad N_0/N \neq 0$$

呈现宏观占据。看得出来我们虽然很熟悉什么是理想玻色气体的 BEC, 但是对于一般的情况, 如何规定它是否是处于凝聚的态呢?

首先, 我们可以写出某个多体 ( $N$  体) 波函数  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  密度矩阵  $\rho$ 。它的矩阵元有  $2N$  个指标,  $\langle x_1, \dots, x_N | \rho | y_1, \dots, y_N \rangle$ 。把它 trace 掉  $N-1$  个指标, 得到

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \sum_s p_s \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) p_s \psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad (11.42)$$

二参数函数可以按照某一个基展开,

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i N_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}')$$

对于  $N_i$ , 如果所有  $N_i/N = 0$ , 那么就称这个态是 normal phase。如果有一个不等于 0 的, 那就是一般的 BEC, 如果有多个  $N_i \neq 0$  叫 fragment BEC。后两者称之为存在非对角长程序 (off-diagonal long-range order, ODLRO)。

对于正常的 BEC 的情况,  $\exists N_0 \gg N_{i \neq 0}$ , 如果我们忽略两体相互作用的细节, 我们可以写出

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx N_0 \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}') \quad (11.43)$$

其中, 满足要求的系统的态是

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{\otimes} \varphi(\mathbf{r}_i) \quad (11.44)$$

我们考虑系统的 Hamiltonian。利用赝势，我们写出

$$\hat{H} = \sum_i^N \left( \frac{\nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{m} \delta^3(\mathbf{r}_{ij}) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij} \quad (11.45)$$

显然，我们的波函数(11.44)在这里面并不存在我们上一章讨论的  $r_i \rightarrow r_j$  的那种发散行为，因为我们实际上忽略了两体相互作用的细节。当然，这种情况下我们很容易发现，没有奇异性时，赝势仅仅就是一个  $\delta$  而已，因为其形如  $r_{ij} \partial_{r_{ij}}$  的成分在  $\delta^3(\mathbf{r}_{ij})$  下不作任何贡献：

$$\delta^3(\mathbf{r}_{ij}) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij} = \delta^3(\mathbf{r}_{ij})$$

我们可以通过对  $\langle \varphi | H + \mu N | \varphi \rangle$  取极值得到本征值方程。

$$\varepsilon = N \int d^3\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) + \frac{N(N-1)}{2} \int d^3\mathbf{r} \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{m} |\varphi(\mathbf{r})|^4$$

以  $\varphi^*$  作为变量， $N \rightarrow \infty$  而且  $\phi = \sqrt{N}\varphi$ ,  $U \equiv \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{m}$ ，我们有

$$\Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi + U|\phi|^2 \phi = \mu \phi \quad (11.46)$$

这就是著名的不含时 Gross-Pitaevskii 方程

如果我们考虑的不是一个定态问题，而是  $\phi = \phi(\mathbf{r}, t)$ ，那么我们的这个方程实际上要稍作改动。符合直觉的我们可以得到含时 Gross-Pitaevskii 方程

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi + U|\phi|^2 \phi \quad (11.47)$$

接下来我们做两个魔法操作。首先将  $\phi^* \times$  (11.47) 减去它的共轭，显然其左手边为

$$i\hbar \phi^* \frac{\partial \phi}{\partial t} + i\hbar \phi \frac{\partial \phi^*}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial \phi^* \phi}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial |\phi|^2}{\partial t}$$

而右手边则为

$$\begin{aligned} & \left( \phi^* \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi + U|\phi|^4 \right) - \left( \phi \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi^* + U|\phi|^4 \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\phi \nabla \phi^* - \phi^* \nabla \phi) \end{aligned}$$

于是，就得到

$$i\hbar \frac{\partial |\phi|^2}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\phi \nabla \phi^* - \phi^* \nabla \phi)$$

定义  $\phi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho} e^{i\theta}$ ，其中  $\rho = \rho(\mathbf{r})$ ,  $\theta = \theta(\mathbf{r})$ 。我们从而有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}), \quad \mathbf{v} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{m} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (11.48)$$

这就得到了连续性方程。当然，还得补充一个无旋方程

$$\nabla \times \mathbf{v} = 0 \quad (11.49)$$

另一个魔法是将  $\phi^* \times (11.47)$  它的共轭。左手边为

$$i\hbar\phi^*\frac{\partial\phi}{\partial t} - i\hbar\phi\frac{\partial\phi^*}{\partial t} = i\hbar\phi^*2\frac{\partial\phi/\phi^*}{\partial t} = -2\hbar\rho\frac{\partial\theta}{\partial t}$$

而右边就有点复杂了，下面的最后一项会很复杂：

$$\begin{aligned} & \left( \phi^* \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi + U|\phi|^4 \right) + \left( \phi \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi^* + U|\phi|^4 \right) \\ &= 2V\rho + 2U\rho^2 - \frac{\hbar^2}{2m} (\phi^* \nabla^2 \phi + \phi \nabla^2 \phi^*) \end{aligned}$$

我们显然希望能够提取出来一个  $\rho$ ，所以我们给出详细的计算过程：

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \nabla^2 (\sqrt{\rho} e^{i\theta}) \\ &= \nabla \cdot \left( \frac{e^{i\theta}}{2\sqrt{\rho}} \nabla \rho + i\sqrt{\rho} e^{i\theta} \nabla \theta \right) \\ &= \frac{e^{i\theta}}{2\sqrt{\rho}} \nabla^2 \rho + \frac{ie^{i\theta}}{\sqrt{\rho}} \nabla \theta \nabla \rho - \frac{e^{i\theta}}{4\rho^{3/2}} (\nabla \rho)^2 - \sqrt{\rho} e^{i\theta} (\nabla \theta)^2 + i\sqrt{\rho} e^{i\theta} \nabla^2 \theta \end{aligned}$$

类似有

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi^* &= \nabla^2 (\sqrt{\rho} e^{-i\theta}) \\ &= \nabla \cdot \left( \frac{e^{-i\theta}}{2\sqrt{\rho}} \nabla \rho - i\sqrt{\rho} e^{-i\theta} \nabla \theta \right) \\ &= \frac{e^{-i\theta}}{2\sqrt{\rho}} \nabla^2 \rho - \frac{ie^{-i\theta}}{\sqrt{\rho}} \nabla \theta \nabla \rho - \frac{e^{-i\theta}}{4\rho^{3/2}} (\nabla \rho)^2 - \sqrt{\rho} e^{-i\theta} (\nabla \theta)^2 - i\sqrt{\rho} e^{-i\theta} \nabla^2 \theta \end{aligned}$$

从而有

$$\phi^* \nabla^2 \phi + \phi \nabla^2 \phi^* = \nabla^2 \rho - \frac{1}{2\rho} (\nabla \rho)^2 - 2\rho (\nabla \theta)^2 = 2\sqrt{\rho} \nabla^2 \sqrt{\rho} - 2\rho (\nabla \theta)^2$$

从而我们得到原本的式子右边等于

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho}} + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \theta)^2 + V + U\rho$$

将  $\nabla$  作用到等式两边，得到

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} + \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 + V + U\rho \right] \quad (11.50)$$

以上的推导都是零温情况，只包含超流成分；有限温的问题可以加入正常流体的成分，从而变成二流体模型。考虑一个均匀系统  $V(\mathbf{r}) = 0$ ，基态有均匀的密度  $\rho_0$ ，且  $\mathbf{v} = 0$ 。我们可以对非基态的态的密度函数作展开： $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ 。只取  $\delta\rho, \mathbf{v}$  和  $k$  的领头阶，我们可以简化刚刚得到的方程：

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -U \nabla \cdot \delta\rho, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \approx -\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v}$$

联合起来就得到

$$\frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial t^2} = \frac{U \rho_0}{m} \nabla^2 \delta \rho$$

即得到了声子色散

$$\omega = \sqrt{\frac{U \rho_0}{m}} k$$

声速得到为  $c = \sqrt{\frac{U \rho_0}{m}}$ ，是一个低能的线性 gapless 激发（从而无色散）。这与 U(1) 对称性是联系起来的。

最后我们来说一下超流与临界速度。这个临界速度就和我们 BCS 里面的临界磁场有点像：超过这个速度，超流就不再是超流了。考虑一个质量为  $m_0$ ，速度  $\mathbf{v}_i$  的杂质，在与某处于 BEC 态的物体相互作用。如果有摩擦，也就是说，这个杂质被散射到某一速度  $\mathbf{v}_f$  了，我们可以在初始 BEC 质心系写能动量守恒

$$m_0 \mathbf{v}_i + \mathbf{q} = m_0 \mathbf{v}_f, \quad \frac{m_0 \mathbf{v}_i^2}{2} = \frac{m_0 \mathbf{v}_f^2}{2} + c|\mathbf{q}|$$

得到

$$\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q} - c|\mathbf{q}| = \frac{\mathbf{q}^2}{2m} \quad (11.51)$$

可见右边等式大于 0，如果  $\mathbf{v}_i < c$ ，则左边无法满足也为正，即无法发生散射，也就是真正意义的『超流』（不会产生摩擦作用），这个临界速度也就是声速  $c$ 。

## Bibliography

- [J. J. Sakurai(2011)] J. N. J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, 2nd ed., edited by L. Kenny (Addison-Wesley, 2011).
- [Nielsen and Chuang(2010)] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information* (Cambridge university press, 2010).
- [Araki and Lieb(1970)] H. Araki and E. H. Lieb, *Communications in Mathematical Physics* **18**, 160 (1970).
- [Zeng *et al.*(2015)] Zeng, Chen, Zhou, and Wen] B. Zeng, X. Chen, D.-L. Zhou, and X.-G. Wen, ArXiv e-prints (2015), [arXiv:1508.02595](https://arxiv.org/abs/1508.02595) [cond-mat.str-el] .
- [Auerbach(2012)] A. Auerbach, *Interacting electrons and quantum magnetism* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [Avignone *et al.*(2008)] Avignone, Elliott, and Engel] F. T. Avignone, S. R. Elliott, and J. Engel, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 481 (2008).
- [Elliott and Franz(2015)] S. R. Elliott and M. Franz, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 137 (2015).

VOODOOCHARISMA'S DRAFT





VOODOOCHARISMA'S DRAFT

其实反而不知道在这部分些什么了。说实话这个讲义是一个冲动之下完成的东西，没想到收获了一点关注。在一个与世隔绝的一个月，我完成了这部分的主要内容（大概 3-4 章），如果有可能的话我真希望这个讲义能起到我预期的效果，有很多人因为看了这个讲义，对量子力学的基本理论有了相对来说清晰一点的认识，不再局限于波动力学的框架，同时能对一些专题有一定了解。当然，这只是一个很草率的讲义，有很多不足的地方我也希望能够得到广大朋友们的斧正。

平心而论，完成这本书我还是很激动的，毕竟从来没有写过 100 页以上的东西，而且是如此一个有意义的讲义了。所以就原谅我过于追求形式上的正式吧。毕竟这个结语基本上什么有用的东西都没说。

至于为什么说基本上什么有用的东西都没说，是因为接下来我要说一点关于这本讲义的问题。首先是对称性那一章，我直接沿用了 Sakurai 的部分，所以对前后的联系看起来有点囿。不过在后续的版本中会完成修正的。

这本讲义的成书顺序也很有趣，我先决定了在基本概念里面要包含哪些章节：基本概念、全同粒子、动力学演化、微扰、角动量、对称性、散射。然后我完成了基本概念的框架，之后一直在写角动量。写了一半角动量的一般理论之后，我把对称性拷贝了过来，之后致力于写全同粒子。所以我的思路一直是穿插着混淆的，这个可能会造成一定阅读困难。不过相信我，这在之后的版本中会逐步的转化为一种阅读上的优势。

另外，由于在写作期间品鉴了另一本原本没看过的量子场论讲义，对相对论性量子力学、场论之间的联系进行了重温，所以又写了一章专题——相对论性量子力学。