基础量子力学

squid

update : 2022 年 1 月 18 日

目录

1 状态的描述 **3**

1.1 量子态 . . . 3

1.2 左矢 . . . 3

1.3 厄密共轭 . . . 3

1.4 观测量 . . . 3

1.5 本征分解与表象 . . . 3

1.6 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{P}$ 算符、波函数、正则量子化 . . . 3

1.7 表象变换 . . . 4

1.8 测量，概率的进入 . . . 5

1.9 纯态、混合态、密度算符 . . . 6

1.10 投影算子与连续测量 . . . 6

1.11 Hilbert 空间的张量积 . . . 6

1.12 纠缠态 . . . 7

1.13 散射态 . . . 8

1.14 全同粒子 . . . 8

2 状态的演化 **9**

2.1 薛定谔绘景 . . . 9

2.2 海森堡绘景 . . . 10

2.3 相互作用绘景 . . . 11

2.4 相位差 . . . 11

2.5 绝热演化 . . . 12

3 波函数 **12**

3.1 波函数所受的限制 . . . 12

3.2 概率流 . . . 13

3.3 波函数的空间变换 . . . 14

3.4 波函数是“标量”吗？ . . . 16

3.5 规范变换 . . . 17

4 近似方法 **17**
4.1 变分法 18
4.2 微扰论 18

5 常见量子系统 **20**
5.1 对自旋的描述 (双值量子系统) 20
5.2 一维谐振子 21
5.3 角动量的处理 23
5.4 磁场中的带电粒子 25
5.5 氢原子的解 26
5.6 弹性散射 27

6 一些数学 **27**

"Mechanics" 一般翻作“力学”，而"dynamics" 通常翻作“动力学”。个人认为 dynamics 研究状态的演化，而 mechanics 除了演化外还包含了状态的描述。“四大力学”中既有 mechanics 又有 dynamics，量子力学属于 mechanics。所以要描述量子力学，至少要说清楚两个内容。

1 状态的描述

1.1 量子态

通常情况下，对测量结果进行选择，就认为是制备了由复 Hilbert 空间中的归一化的向量描述的量子态 $|\psi\rangle$。但不是所有量子态都需要归一化。

1.2 左矢

Hilbert 空间 $\mathcal{H}$ 上的线性泛函将 $\mathcal{H}$ 中的矢量映射到一个复数，它们构成 $\mathcal{H}$ 的对偶空间 $\mathcal{H}^\dagger$。Riesz 引理保证对偶空间中每个元素的在 $\mathcal{H}$ 上的作用都可以被 $\mathcal{H}$ 中唯一一个矢量以内积形式表示出来。用左矢 $\langle\phi|$ 表示线性泛函，用 $\langle\phi|\psi\rangle$ 表示内积，$|\phi\rangle$ 即表示与线性泛函 $\langle\phi|$ 唯一对应的 $\mathcal{H}$ 中的矢量。

1.3 厄密共轭

通常将 $X|\psi\rangle$ 简记为 $|X\psi\rangle$。算符 X 的厄密共轭 $X^\dagger$ 定义为满足 $\langle\phi|X\psi\rangle = \langle X^\dagger\phi|\psi\rangle = \langle\phi|X^\dagger\psi\rangle^*$ 关系的算子。在有限维情形下，容易验证，厄密共轭即为复共轭加转置。有了厄米共轭可以进一步定义厄密算子，它们是满足 $X = X^\dagger$ 的算子。而满足 $X = -X^\dagger$ 的算子称为反厄米算子。

1.4 观测量

观测量由复 Hilbert 空间中的厄密算子定义, 在有限维情形下, 表示为厄密矩阵。厄密保证其本征值为实数。反厄密算子的本征值为纯虚数，如厄密算子的对易子。证明如下：

$$X|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \quad \lambda = \langle\psi|X|\psi\rangle = \langle\psi|X^\dagger|\psi\rangle^* = \langle\psi|X|\psi\rangle^* = \lambda^*$$
$$X|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \quad \lambda = \langle\psi|X|\psi\rangle = \langle\psi|-X^\dagger|\psi\rangle^* = -\langle\psi|X|\psi\rangle^* = -\lambda^*$$

1.5 本征分解与表象

厄米算符的本征矢构成正交完备基。设 $|\alpha_i\rangle$ 是观测量 A 的属于本征值 a_i 的本征矢，任意矢量 $|\psi\rangle$ 可以选择 $\{|\alpha_i\rangle\}$ 为基展开，此时就说选择了 A 表象。A 可以表示为：$A = \sum_i a_i|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$，这称为 A 的本征分解形式。容易看出 A 在自身表象中为对角阵。一般情形下，矩阵在某组正交完备基下表示为：$U = \sum_{ij} u_{ij}|e_i\rangle\langle e_j|$。

1.6 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{P}$ 算符、波函数、正则量子化

用 $\boldsymbol{R}$ 表示位置算符，$\boldsymbol{R}|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle$，$\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$ 是位置表象，态矢可以按“位置”展开为：

$$|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r_0}\psi(\boldsymbol{r_0})|\boldsymbol{r_0}\rangle$$

其中 $\psi(r_0)$ 称为波函数，是态矢在 $|\boldsymbol{r_0}\rangle$ 上的系数。考虑位置表象基矢的物理内涵，作对应 $|\boldsymbol{r_0}\rangle \Leftrightarrow \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_0})$，则有如下对应关系：

$$|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r_0}\psi(\boldsymbol{r_0})|\boldsymbol{r_0}\rangle \Leftrightarrow \psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r_0}\psi(\boldsymbol{r_0})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_0})$$

现在我们就可以将态矢按照其他方式表示。注意到波函数可以作傅里叶展开，这对于态矢而言对应着在 $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ 动量表象下展开，物理内涵上对应于平面波。定义 $\boldsymbol{P}$ 为动量算符，$\boldsymbol{P}\,|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}\,|\boldsymbol{p}\rangle$，$|\boldsymbol{p_0}\rangle \Leftrightarrow (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p_0}\cdot\boldsymbol{r}} \Leftrightarrow \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p_0})$，态矢 (波函数) 可以按“平面波”展开为：

$$\begin{aligned}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p_0}\bar{\psi}(\boldsymbol{p_0})\,|\boldsymbol{p_0}\rangle &\Leftrightarrow \psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{p_0}\bar{\psi}(\boldsymbol{p_0})(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p_0}\cdot\boldsymbol{r}}\\ &\Leftrightarrow \bar{\psi}(\boldsymbol{p}) = \int d\boldsymbol{p_0}\bar{\psi}(\boldsymbol{p_0})\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p_0})\end{aligned}$$

实空间波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$、动量空间波函数 $\bar{\psi}(\boldsymbol{p})$ 是态矢在位置、动量表象下的展开系数。容易看出

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \int d\boldsymbol{r_0}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_0})(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}_0} = (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{P}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p}\,\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle\,\langle \boldsymbol{p}|\,\boldsymbol{P}\,|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p}(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{p}\bar{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{\hbar}{i}\nabla\,\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

即动量算符在位置表象下的作用为 $\frac{\hbar}{i}\nabla$。同理可得，位置算符在动量表象下的作用为 $-\frac{\hbar}{i}\nabla_p$，∇_p 表示动量空间的 $nabla$ 算子。由此得到对易关系：

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}|[R_i,P_j]|\psi\rangle &= x_i\,\langle \boldsymbol{r}|P_j|\psi\rangle - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}\,\langle \boldsymbol{r}|R_i|\psi\rangle\\ &= -i\hbar x_i\partial_j\psi(\boldsymbol{r}) + i\hbar\delta_{ij}\psi(\boldsymbol{r}) + i\hbar x_i\partial_j\psi(\boldsymbol{r}) = i\hbar\delta_{ij}\psi(\boldsymbol{r})\end{aligned}$$

也就是 $[R_i,P_j]=i\hbar\delta_{ij}$。将经典力学中的哈密顿量 $\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ 更换为哈密顿算符 $H(\boldsymbol{R},\boldsymbol{P},t)$，将泊松括号 $\{,\}$ 替换为狄拉克括号 $\frac{1}{i\hbar}[,]$，这就是正则量子化。而经典哈密顿量中对易的部分量子化后未必对易，此时要进行对称化：$\mathcal{H}=ab=ba,[A,B]\neq 0 \Longrightarrow H=\frac{1}{2}(AB+BA)$。但角动量不必如此，因为 $\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{P}$ 中不包含对易子非 0 的项。

1.7 表象变换

态矢在位置表象和动量表象下系数的变换即为波函数和动量空间波函数之间的傅里叶变换：

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{p}(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\bar{\psi}(\boldsymbol{p})$$
$$\bar{\psi}(\boldsymbol{p}) = \int d\boldsymbol{r}(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r})$$

有限维情形下，基的变换由酉矩阵描述（保持归一化模长）。$U=\sum_j|\beta_j\rangle\langle\alpha_j|$。在 A 表象下 U 的矩阵元 u_{ij} 为：$u_{ij}=\langle\alpha_i|\,U\,|\alpha_j\rangle=\langle\alpha_i|\beta_j\rangle$,$U=\sum_{ij}u_{ij}\,|\alpha_i\rangle\langle\alpha_j|$。故 $|\beta_j\rangle=\sum_i u_{ij}\,|\alpha_i\rangle$。写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix}|\beta_1\rangle & |\beta_2\rangle & \cdots|\beta_n\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}|\alpha_1\rangle & |\alpha_2\rangle & \cdots|\alpha_n\rangle\end{pmatrix}\begin{pmatrix}U\end{pmatrix}_A$$

$$\begin{pmatrix}\langle\beta_1|\\ \langle\beta_2|\\ \vdots\\ \langle\beta_n|\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}U^\dagger\end{pmatrix}_A\begin{pmatrix}\langle\alpha_1|\\ \langle\alpha_2|\\ \vdots\\ \langle\alpha_n|\end{pmatrix}$$

$$
\begin{aligned}
|\psi\rangle &= \begin{pmatrix} |\alpha_1\rangle & |\alpha_2\rangle & \cdots |\alpha_n\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} |\alpha_1\rangle & |\alpha_2\rangle & \cdots |\alpha_n\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} U^\dagger \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

最后一个等号表示矢量分量的变换。矩阵分量的变换也可类似写出：

$$
\begin{aligned}
X &= \begin{pmatrix} |\alpha_1\rangle & |\alpha_2\rangle & \cdots |\alpha_n\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} \langle\alpha_1| \\ \langle\alpha_2| \\ \vdots \\ \langle\alpha_n| \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} |\beta_1\rangle & |\beta_2\rangle & \cdots |\beta_n\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^\dagger \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} X \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} U \end{pmatrix}_A \begin{pmatrix} \langle\beta_1| \\ \langle\beta_2| \\ \vdots \\ \langle\beta_n| \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

1.8 测量，概率的进入

对 $|\psi\rangle$ 测量观测量 A，观测结果为 A 的某个本征值 a_i，相应的概率为 $p_i = |\langle\alpha_i|\psi\rangle|^2$。测量后系统处于 $|\alpha_i\rangle$ 态。观测量 A 的期望也可以写为：$\langle A\rangle_\psi = \sum_i a_i |\langle\alpha_i|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|A|\psi\rangle = Tr(A|\psi\rangle\langle\psi|)$。

若有另一个观测量 $B : [A, B] = 0$，则 A, B 可以同时对角化，即 A, B 有共同本征矢。测量 A 得到状态 $|\alpha_i\rangle$ 后，再测量 B，得到本征值 b_i，系统的 A 量子数仍为 α_i。若 $[A, B] \neq 0$，则测量 B 之后，系统状态不再是 A 的本征态。

事实上，若两个观测量 A, B 不对易，两者测量值的标准差乘积会满足一定关系，即不确定关系：

$$
\begin{aligned}
\sigma_A^2\sigma_B^2 &= \langle(A - \langle A\rangle \mathbb{1})^2\rangle \langle(B - \langle B\rangle \mathbb{1})^2\rangle \\
&= \langle(A - \langle A\rangle \mathbb{1})|(A - \langle A\rangle \mathbb{1})\rangle \langle(B - \langle B\rangle \mathbb{1})|(B - \langle B\rangle \mathbb{1})\rangle \\
&\geq |\langle(A - \langle A\rangle \mathbb{1})(B - \langle B\rangle \mathbb{1})\rangle|^2 \quad (Cauchy - Schwarz) \\
&= |\langle\frac{1}{2}\{A - \langle A\rangle \mathbb{1}, B - \langle B\rangle \mathbb{1}\} + \frac{1}{2}[A - \langle A\rangle \mathbb{1}, B - \langle B\rangle \mathbb{1}]\rangle|^2 \\
&\geq \frac{1}{4}|\langle[A - \langle A\rangle \mathbb{1}, B - \langle B\rangle \mathbb{1}]\rangle|^2 \\
&\quad (|real + imaginary|^2 \geq |imaginary|^2) \\
&= \frac{1}{4}|\langle[A, B]\rangle|^2
\end{aligned}
$$

$$
\Longrightarrow \sigma_A\sigma_B = \frac{1}{2}|\langle[A, B]\rangle|
$$

故对于位置算符和动量算符有 $\sigma_x\sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$。

1.9 纯态、混合态、密度算符

两个 Hilbert 空间的矢量叠加后仍为 Hilbert 空间的矢量，这里的“叠加”就是线性空间的加法。能被一个 Hilbert 空间的矢量描述的量子态称为纯态。想象中的无穷多个处于相同状态的量子系统构成纯态系综 ε。将若干个纯态按照经典概率混合，得到混合系综 $\varepsilon=\{p_i,\varepsilon_i\}$。混合态不能用 Hilbert 空间的矢量来描述，需要用到密度算符。要注意的是，一个密度算符可以对应多个混合系综。

混合系综 $\varepsilon=\{p_i,\varepsilon_i\}=\{p_i,\psi_i\}$ 的密度算符 ρ 定义为 $\rho=\sum_i p_i\psi_i$，其中 $\psi_i=|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$。其中 p_i 是各个纯态系综进行经典混合的概率，$\sum_i p_i=1$。定义中 $|\psi_i\rangle$ 不一定正交，但密度算符的迹还是 1，只需用任一组正交完备基作用上去：$Tr(\rho)=\sum_j\langle\phi_j|\rho|\phi_j\rangle=\sum_{ij}p_i\langle\psi_i|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\psi_i\rangle=\sum_i p_i=1$。另外容易验证密度算符是厄米和半正定的。

对于混合态，测量 A 得到 a_i 的概率为 $p_i=\sum_j p_j\langle\alpha_i|\psi_j|\alpha_i\rangle=\langle\alpha_i|\rho|\alpha_i\rangle$，可以写为 $Tr(\rho\Pi_i)$，其中 $\Pi_i=|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$ 为投影算子，$\Pi_i^2=\Pi_i$。测量 A 的期望写为 $\langle A\rangle=\sum_i p_ia_i=Tr(\sum_i\rho a_i\Pi_i)=Tr(\rho A)$。

1.10 投影算子与连续测量

一维投影算子满足 $\Pi_i=\Pi_i^\dagger,\Pi_i^2=\Pi_i,\Pi_i\Pi_j=\delta_{ij},\sum_i\Pi_i=\mathbb{1}$。还可以定义子空间的投影算子，$\sum_{i\in S}\Pi_i$。

对于对纯态的非选择测量 (假设观测量为 A)，测量前后密度算符的变化为 $\psi\to\sum_a\Pi_a^A\psi\Pi_a^A$。$A$ 的本征矢构成正交完备基，纯态 ψ 的密度矩阵用这组基展开一般有非对角项，但测量 A 后非对角项消失，这称为退相干。

后续测量 B 结果也类似，$\sum_a\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\to\sum_{a,b}\Pi_b^B\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\Pi_b^B$。

对于选择性测量，状态变化为 $\psi\to\frac{1}{p(a)}\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\to\frac{1}{p(a,b)}\Pi_b^B\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\Pi_b^B$，其中 $p(a)=Tr(\psi\Pi_a^A)=Tr(\Pi_a^A\psi\Pi_a^A)$，最后一个等号是因为 $\Pi_a^A\Pi_a^A=\Pi_a^A$ 以及迹的换序性质。类似有 $p(b|a)=\frac{1}{p(a)}Tr(\Pi_b^B\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\Pi_b^B)$，故联合概率 $p(a,b)$ 为 $p(a,b)=p(b|a)p(a)=Tr(\Pi_b^B\Pi_a^A\psi\Pi_a^A\Pi_b^B)$。

1.11 Hilbert 空间的张量积

若量子系统由多个可区分的子系统组成，那么相应的状态空间定义为多个子系统希尔伯特空间的张量积：$\mathcal{H}=\mathcal{H}^{A1}\otimes\mathcal{H}^{A2}\otimes\cdots$。此时的基向量为 $\{|e_{i_1}^1\rangle\otimes|e_{i_2}^2\rangle\otimes\cdots\}$。

若考虑每个子希尔伯特空间均为有限维空间，则每个态矢对应一个高阶张量（高维数组）。由于高维数组可以看为若干个维数打包与剩余维数打包作形成的二维数组，故可以多次做 SVD 分解。最终一个高阶张量可以化为若干个二阶和三阶张量缩并的形式，即矩阵乘积态。

当局限于两体问题时，这就是 Schmidt 分解：

$$
\begin{aligned}
|\psi\rangle_{AB}&=\sum_{j=1}^{d_A}\sum_{k=1}^{d_B}c_{jk}|j\rangle_A|k\rangle_B=\sum_{j=1}^{d_A}\sum_{k=1}^{d_B}\sum_{i=1}^{d}u_{ji}\lambda_iv_{ik}|j\rangle_A|k\rangle_B\\
&=\sum_{i=1}^{d}\lambda_i\left(\sum_{j=1}^{d_A}u_{ji}|j\rangle_A\right)\left(\sum_{k=1}^{d_B}v_{ik}|k\rangle_B\right)=\sum_{i=1}^{d}\lambda_i|i\rangle_A'|i\rangle_B'
\end{aligned}
$$

考虑算符的表示，以两体为例，此时张量积空间上的算符可以写为

$$
X=\sum_{ij\mu\nu}x_{i\mu,j\nu}|i\rangle\langle j|\otimes|\mu\rangle\langle\nu|
$$

此时的单体算符应写为 $A\otimes\mathbb{1},\mathbb{1}\otimes B$，并且他们是对易的：$[A,B]=[A\otimes\mathbb{1},\mathbb{1}\otimes B]=0$。完整的算符总可以分解为 $H=H^A\otimes\mathbb{1}^B+\mathbb{1}^A\otimes H^B+H^{\text{int}}$。

对张量积空间上的算符可以定义部分操作：

部分转置：Hilbert 空间 $\mathcal{H} = \mathcal{H}^A \otimes \mathcal{H}^B$ 上的矩阵 X 如前所示, 在 $\mathcal{H}^A$ 空间中的转置记作 X^{T_A}, 其形式是

$$X^{T_A} = \sum_{ij\mu\nu} x_{i\mu,j\nu} |j\mu\rangle\langle i\nu| = \sum_{ij\mu\nu} x_{i\mu,j\nu} |j\rangle\langle i| \otimes |\mu\rangle\langle\nu|$$

类似地，在 $\mathcal{H}^B$ 空间中的转置记作 X^{T_B}, 其形式是

$$X^{T_B} = \sum_{ij\mu\nu} x_{i\mu,j\nu} |i\nu\rangle\langle j\mu| = \sum_{ij\mu\nu} x_{i\mu,j\nu} |i\rangle\langle j| \otimes |\nu\rangle\langle\mu|$$

部分迹：对 X 在空间 $\mathcal{H}^B$ 中求迹, 得到一个 $\mathcal{H}^A$ 上的矩阵, 记作 X^A,

$$X^A = \mathrm{Tr}_B(X) = \sum_{ij\mu} x_{i\mu,j\mu} |i\rangle\langle j|$$

类似地, 对 X 在空间 $\mathcal{H}^A$ 中求迹, 得到一个 $\mathcal{H}^B$ 上的矩阵, 记作 X^B,

$$X^B = \mathrm{Tr}_A(X) = \sum_{i\mu\nu} x_{i\mu,i\nu} |\mu\rangle\langle\nu|$$

X^A 和 X^B 分别称为 X 在 $\mathcal{H}^A$ 和 $\mathcal{H}^B$ 上的约化矩阵。

关于部分迹，可以证明几个等式

$$\mathrm{Tr}_A(\mathrm{Tr}_B(X)) = \sum_{i\mu} x_{i\mu,i\mu} = \mathrm{Tr}_B(\mathrm{Tr}_A(X))$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}((A \otimes \mathbb{1})C) &= \mathrm{Tr}_A(\mathrm{Tr}_B((A \otimes \mathbb{1})C)) \\
&= \mathrm{Tr}_A(\sum_{\mu,\nu} \mathrm{Tr}_B \left[(A \otimes \mathbb{1}) \left(\mathscr{C}_{\mu\nu} \otimes |\mu\rangle\langle\nu|\right)\right]) \\
&= \mathrm{Tr}_A(\sum_{\mu,\nu} \mathrm{Tr}_B \left[A\mathscr{C}_{\mu\nu} \otimes |\mu\rangle\langle\nu|\right]) \\
&= \mathrm{Tr}_A(\sum_{\mu} A\mathscr{C}_{\mu\mu}) \\
&= \mathrm{Tr}_A(A \sum_{\mu} \mathscr{C}_{\mu\mu}) = \mathrm{Tr}_A(A\,\mathrm{Tr}_B(C))
\end{aligned}$$

1.12 纠缠态

两体直积空间上的密度算符为

$$\rho = \sum_{ij\mu\nu} \rho_{i\mu,j\nu} |i\mu\rangle\langle j\nu| = \sum_{ij\mu\nu} \rho_{i\mu,j\nu} |i\rangle\langle j| \otimes |\mu\rangle\langle\nu|$$

约化密度算符相应定义为 $\rho^B = \mathrm{Tr}_A(\rho)$, $\rho^A = \mathrm{Tr}_B(\rho)$。可以验证这样定义的约化密度算符满足密度算符的三个条件。一般来说 $\rho \neq \rho^A \otimes \rho^B$。

如果整体量子态是直积形式, 即 $|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |\varphi\rangle$, 那么局部量子态分别是是 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$，$\rho = \rho^A \otimes \rho^B$。如果整体量子态不是直积形式, 即处于纠缠态, 那么局部量子态是混合态。从整体上的纯态到局部上的混合态, 反映了这样的事实: 当子系统之间存在关联的时候, 如果孤立地看到某个子系统, 那么不能明确地描述这个子系统的状态。

1.13 散射态

散射听起来是一个含时的过程，但往往我们考虑一种“稳态”，对应于连续不断的粒子流遇到散射源发生散射。散射态不必归一化，在离散射源无穷远处为平面波，在某些情况下平面波的振幅模方比可以像光学中一样反映透射率、反射率，如 **3.2** 中的势垒散射。

1.14 全同粒子

全同粒子是这样一种东西，他们有相同的质量、相同的自旋 $\cdots$，在物理性质上不可分辨。但和质点不同，在这里有波函数的交叠，粒子是不可追踪的。此外，两者的多粒子状态空间也遵循不同的构造。将态矢写为：

$$|\psi\rangle = |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n)\rangle$$

其中 $\mathbf{x}_i$ 是第 i 个粒子的全部坐标。全同粒子不可区分，我们要求

$$\begin{aligned}&\langle\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n)|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n)\rangle\\ &= \langle\psi(\mathbf{x}_{\sigma(1)}, \mathbf{x}_{\sigma(2)}, \cdots, \mathbf{x}_{\sigma(n)})|\psi(\mathbf{x}_{\sigma(1)}, \mathbf{x}_{\sigma(2)}, \cdots, \mathbf{x}_{\sigma(n)})\rangle \quad \forall\sigma \in S_n\end{aligned}$$

于是两种态矢只能相差一个相位

$$|\psi(\mathbf{x}_{\sigma(1)}, \mathbf{x}_{\sigma(2)}, \cdots, \mathbf{x}_{\sigma(n)})\rangle = e^{i\gamma(\sigma)}\,|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n)\rangle$$

我们认为这种相位的变化与粒子编号无关（即作用到 $1, 2, \cdots, n$ 上和作用到 $\sigma(1), \sigma(2), \cdots, \sigma(n)$ 上的相位改变是相同的），那么从 σ 到 $e^{i\gamma(\sigma)}$ 的映射是同态，故这是置换群的一维表示。由置换群的结论，置换群的一维表示只有两种，一种是单位表示，$e^{i\gamma(\sigma)} = 1$，这对应于玻色子统计；另一种和置换的奇偶性有关，$e^{i\gamma(\sigma)} = \mathrm{sign}(\sigma)$，这对应于费米子统计。

对于费米子，可以由 Slater 行列式方便地给出满足置换关系的一个态。假设 $|\psi_1\rangle, \cdots, |\psi_N\rangle$ 是 N 个单粒子态,Slater 行列式给出

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}|\psi_1(\mathbf{x}_1)\rangle & |\psi_1(\mathbf{x}_2)\rangle & \cdots & |\psi_1(\mathbf{x}_N)\rangle\\ |\psi_2(\mathbf{x}_1)\rangle & |\psi_2(\mathbf{x}_2)\rangle & \cdots & |\psi_2(\mathbf{x}_N)\rangle\\ \vdots & & & \vdots\\ |\psi_N(\mathbf{x}_1)\rangle & |\psi_N(\mathbf{x}_2)\rangle & \cdots & |\psi_N(\mathbf{x}_N)\rangle\end{vmatrix}\\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\sigma\in S_N}\mathrm{sign}(\sigma)\left|\psi_{\sigma(1)}\right\rangle \otimes \left|\psi_{\sigma(2)}\right\rangle \otimes \ldots \otimes \left|\psi_{\sigma(N)}\right\rangle\end{aligned}$$

当然这只是满足置换关系的一种构造，并不是说态矢就是这样的。写出多体波函数

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n) = \langle\mathbf{x}_1| \otimes \langle\mathbf{x}_2| \otimes \cdots \otimes \langle\mathbf{x}_N|\,|\psi\rangle$$

假设有一组正交完备的单电子态 $\{\psi_i\}$，则多体波函数可以展开为

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n) = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_N} C_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N}\psi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1)\psi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_2)\cdots\psi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N)$$

从而有

$$
\begin{aligned}
\psi(\mathbf{x}_{\sigma(1)},\mathbf{x}_{\sigma(2)},\cdots,\mathbf{x}_{\sigma(n)}) &= \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_N} C_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N}\psi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_{\sigma(1)})\psi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_{\sigma(2)})\cdots\psi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_{\sigma(N)})\\
&= \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_N} C_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N}\psi_{\alpha_{\sigma^{-1}(1)}}(\mathbf{x}_1)\psi_{\alpha_{\sigma^{-1}(2)}}(\mathbf{x}_2)\cdots\psi_{\alpha_{\sigma^{-1}(N)}}(\mathbf{x}_N)\\
&= \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_N} C_{\alpha_{\sigma(1)}\alpha_{\sigma(2)}\cdots\alpha_{\sigma(N)}}\psi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1)\psi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_2)\cdots\psi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N)\\
&= \mathrm{sign}(\sigma)\psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\cdots,\mathbf{x}_n)\\
&= \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_N} \mathrm{sign}(\sigma)C_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N}\psi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1)\psi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_2)\cdots\psi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N)\\
\Longrightarrow C_{\alpha_{\sigma(1)}\alpha_{\sigma(2)}\cdots\alpha_{\sigma(N)}} &= \mathrm{sign}(\sigma)C_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N}
\end{aligned}
$$

也就是说，费米子的多体波函数可以展开成一系列 Slater 行列式的和，各个行列式的区别是选取的 N 个单电子态不同。

对于玻色子，可以构造满足置换关系的态矢如下

$$|\psi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{\prod_m(\#m)!}\sqrt{N!}}\sum_{\sigma\in S_N}\left|\psi_{\sigma(1)}\right\rangle\otimes\left|\psi_{\sigma(2)}\right\rangle\otimes\ldots\otimes\left|\psi_{\sigma(N)}\right\rangle$$

其中 $\#m$ 表示 N 个单电子态 $\{|\psi_i\rangle\}$ 中 $|\psi_m\rangle$ 的重复次数，这一项是为了归一化。

2 状态的演化

2.1 薛定谔绘景

态矢的瞬时变化由薛定谔方程描述：$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$。当哈密顿算符 H 不含 t 时，量子态的演化可以归结为一个酉变换：$U(t)=e^{-iHt/\hbar}$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

若 H 含时且不同时刻的 H 对易，则酉变换可写为

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(t')dt'}$$

对于存在不同时刻的哈密顿量不对易的情况，态的演化可以由戴森序列形式地写出：

$$|\psi(t)\rangle = (\mathbb{T}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(\tau)d\tau})|\psi(0)\rangle$$

$$
\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle = &|\psi(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^t d\tau_1 H(\tau_1)|\psi(t_0)\rangle\\
&+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{t_0}^t d\tau_1\int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H(\tau_1)H(\tau_2)|\psi(t_0)\rangle\\
&+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3\int_{t_0}^t d\tau_1\int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2\int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_3 H(\tau_1)H(\tau_2)H(\tau_3)|\psi(t_0)\rangle+\ldots
\end{aligned}
$$

容易验证，对上式求导，确可得到薛定谔方程。

对薛定谔方程两边取厄密共轭得 $-i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|H$，由此得到密度算符的演化

$$i\hbar\frac{d}{dt}\psi(t) = i\hbar\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt}\langle\psi(t)| + i\hbar|\psi(t)\rangle\frac{d\langle\psi(t)|}{dt} = [H,\psi(t)]$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\rho(t) = [H, \rho(t)]$$

若哈密顿量不含时，则密度算符的演化为 $\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t)$。这个结果可以直接写出，因为演化是一阶方程，而这个解显然满足初值和演化方程。

由密度算符随时间的演化可以得到观测量期望随时间的演化：

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle A\rangle &= \frac{d}{dt}Tr(\rho(t)A) = Tr(\frac{d\rho(t)}{dt}A + \rho(t)\frac{\partial A}{\partial t}) \\
&= Tr(\frac{1}{i\hbar}[H, \rho(t)]A) + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}Tr(H\rho(t)A - \rho(t)HA) + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}Tr(\rho(t)AH - \rho(t)HA) + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}\langle[A, H]\rangle + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle
\end{aligned}$$

不含时哈密顿量的本征分解形式为 $H = \sum_i E_i |e_i\rangle\langle e_i|$，$E_i, |e_i\rangle$ 均为常量。此时时间演化算子也是对角形式 $U(t) = \sum_j e^{-iE_j t\hbar}|e_j\rangle\langle e_j|$。若初态 $|\psi(0)\rangle$ 是不含时哈密顿量的本征态，则时间演化算子作用到 $|\psi(0)\rangle$ 上效果仅增加一个相位：$U(t)|\psi(0)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle = e^{-iEt/\hbar}|\psi(0)\rangle$，这称为定态。

哈密顿量在其他表象展开时，薛定谔方程写为一阶线性方程组。

若哈密顿量不含时，$|\psi\rangle$ 是哈密顿量的本征态，则

$$\langle[A, H]\rangle_\psi = \langle\psi|AH - HA|\psi\rangle = E\langle\psi|A - A|\psi\rangle = 0$$

取 $A = \sum_i X_i P_i$，若哈密顿量为 $H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2m} + V(X)$，可以得到位力定理

$$\langle\psi|i\hbar\frac{\boldsymbol{P}^2}{m} - i\hbar\sum_i X_i\frac{\partial}{\partial x_i}V(\boldsymbol{X})|\psi\rangle = 2i\hbar\langle T\rangle_\psi - i\hbar\sum_i\left\langle X_i\frac{\partial}{\partial x_i}V(\boldsymbol{X})\right\rangle_\psi = 0$$

若 $V \sim r^\alpha(\alpha \neq 0)$，则 $\sum_i\left\langle X_i\frac{\partial}{\partial x_i}V(\boldsymbol{X})\right\rangle_\psi = \alpha\langle V(\boldsymbol{X})\rangle_\psi$。

故此时

$$2\langle T\rangle_\psi = \alpha\langle V\rangle_\psi, \langle T + V\rangle_\psi = E \Longrightarrow \langle T\rangle_\psi = \frac{\alpha E}{2+\alpha}, \langle V\rangle_\psi = \frac{2E}{2+\alpha}$$

2.2 海森堡绘景

在海森堡绘景中，随时间演化的是观测量：

$$\langle A\rangle(t) = \langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger(t)A(t)U(t)|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|A^H(t)|\psi(0)\rangle$$

从薛定谔方程有：

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

$$\Rightarrow i\hbar\frac{dU(t)}{dt} = H(t)U(t), -i\hbar\frac{dU^\dagger(t)}{dt} = U^\dagger(t)H(t)$$

由此可以推得海森堡运动方程：

$$\begin{aligned}\frac{dA^H(t)}{dt} &= -\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)H(t)A(t)U(t) + \frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)A(t)H(t)U(t) + U^\dagger(t)\frac{\partial A(t)}{\partial t}U(t) \\ &= \frac{1}{i\hbar}[A^H(t), H^H(t)] + (\frac{\partial A}{\partial t})^H\end{aligned}$$

显然若 $[A^H(t), H^H(t)] = 0$ 且 A 不显含时，则观测量 A 是守恒量。若哈密顿量 H 不含时，$U(t) = e^{-iHt/\hbar}$，$H^H = U^\dagger(t)HU(t) = H$。

在海森堡绘景下，有类似于哈密顿正则方程的表达式：

$$H = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2m} + V(\boldsymbol{R}), H^H = H$$

$$\frac{dX_i^H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[X_i^H(t), H] = \frac{1}{i\hbar}e^{iHt/\hbar}[X_i, \frac{1}{2m}P_i^2]e^{-iHt/\hbar} = \frac{P_i^H(t)}{m}$$

$$\frac{dP_i^H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[P_i^H(t), H] = \frac{1}{i\hbar}e^{iHt/\hbar}[P_i, V(\boldsymbol{R})]e^{-iHt/\hbar} = -\frac{\partial}{\partial x_i}V(\boldsymbol{R}^H(t))$$

2.3 相互作用绘景

相互作用绘景通常用于微扰计算中。若实际的哈密顿量可以写为 $H = H_0 + H_1(t)$，H_0 不含时且可解，H_1 可能含时，则可以考虑采用相互作用绘景。

在薛定谔绘景下，$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = (H_0+H_1(t))|\psi(t)\rangle$，现定义相互作用绘景下的态矢 $|\psi(t)\rangle^I = e^{iH_0t/\hbar}|\psi(t)\rangle$，则由薛定谔方程有

$$H_0e^{-iH_0t/\hbar}|\psi(t)\rangle^I + e^{-iH_0t/\hbar}i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle^I = i\hbar\frac{d}{dt}(e^{-iH_0t/\hbar}|\psi(t)\rangle^I) = (H_0 + H_1(t))(e^{-iH_0t/\hbar}|\psi(t)\rangle^I)$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle^I = H_1(t)|\psi(t)\rangle^I$$

相互作用绘景下的算符为 $A^I = e^{iH_0t/\hbar}Ae^{-iH_0t/\hbar}$，显然 $H_0^I = H_0$。算符的时间导数即为：

$$\frac{d}{dt}A^I = \frac{i}{\hbar}(H_0A^I - A^IH_0) = \frac{1}{i\hbar}[A^I, H_0]$$

2.4 相位差

两个量子态的相位差定义为 $\gamma = arg\langle\psi_1|\psi_2\rangle$，$arg$ 指取辐角。动力学相位 γ_d 指的是系统的动力学演化造成的相位改变，无穷小动力学相位定义为 $d\gamma_d = arg\langle\psi(t)|\psi(t+dt)\rangle = arg(1 + \langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle dt)$。注意到态矢的模为定值，可以发现 $\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle dt$ 是纯虚数：

$$\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle + \langle\dot{\psi}(t)|\psi(t)\rangle = 0$$

从而 $d\gamma_d = -i\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle dt$，也就是 $\dot{\gamma_d} = -i\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle$。积分即得动力学相位：

$$\gamma_d(\tau) = -i\int_0^\tau\langle\psi(t)|\dot{\psi}(t)\rangle = -\frac{1}{\hbar}\int_0^\tau\langle\psi(t)|H(t)|\psi(t)\rangle dt = -\frac{1}{\hbar}\int_0^\tau E(t)dt$$

总的相位差不总是等于总的动力学相，两个相位的差定义为几何相 $\gamma_g(\tau) = \gamma(\tau) - \gamma_d(\tau)$。

2.5 绝热演化

外部条件缓慢变化的过程定义为绝热过程。绝热过程就是说外部条件变化的特征时间要远大于系统自身演化的特征时间。绝热定理指出：如果粒子开始时处在 H^i 的第 n 阶本征态，它将演化到 H^f 的第 n 阶本征态。非简并情形的讨论如下：

设演化后的态为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_n\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right)\right] |n(\boldsymbol{R}(t))\rangle$$

其中 $|n(\boldsymbol{R}(t))\rangle$ 为 t 时刻的瞬时本征矢。将其代入演化方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_n(t)\rangle = H(\boldsymbol{R}(t))|\psi_n(t)\rangle$，并左乘上 $\langle n(\boldsymbol{R}(t))|$，消去两边相等的项，即有

$$\dot{c}_n(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_n\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right)\right] = -\sum_m c_m(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_m\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right)\right] \langle n(\boldsymbol{R}(t))|\frac{\partial}{\partial t}|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle$$

$$\dot{c}_n(t) = -\sum_m c_m(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' (E_n\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right) - E_m\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right))\right] \langle n(\boldsymbol{R}(t))|\frac{\partial}{\partial t}|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle$$

当 $m \neq n$ 时，$\langle n(\boldsymbol{R}(t))|H(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle = 0$，$\langle n(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle = 0$ 对时间求导得到

$$\langle\dot{n}(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle + n(\boldsymbol{R}(t))|\dot{m}(\boldsymbol{R}(t))\rangle = 0$$

$$\langle\dot{n}(\boldsymbol{R}(t))|H(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle + \langle n(\boldsymbol{R}(t))|\dot{H}(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle + \langle n(\boldsymbol{R}(t))|H(\boldsymbol{R}(t))|\dot{m}(\boldsymbol{R}(t))\rangle = 0$$

于是得到

$$\langle n(\boldsymbol{R}(t))|\frac{\partial}{\partial t}|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle = \frac{1}{E_m - E_n}\langle n(\boldsymbol{R}(t))|\dot{H}(\boldsymbol{R}(t))|m(\boldsymbol{R}(t))\rangle$$

若认为哈密顿量的编化极为缓慢，则这一项近似为零。故仅考虑 $m = n$ 的项

$$\dot{c}_n(t) = -c_n(t)\langle n(\boldsymbol{R}(t))|\frac{\partial}{\partial t}|n(\boldsymbol{R}(t))\rangle = ic_n(t)i\langle n(\boldsymbol{R}(t))|\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}|n(\boldsymbol{R}(t))\rangle\frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial t}$$

$$\frac{dc_n}{c_n} = i\mathcal{A}_n(\boldsymbol{R})d\boldsymbol{R}, \quad c_n(t) = c_n(0)e^{i\gamma_{gn}}$$

其中 $\mathcal{A}_n(\boldsymbol{R}) = i\left\langle n(\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}}\middle|n(\boldsymbol{R})\right\rangle$ 为实矢量，$\gamma_{gn} = \oint d\boldsymbol{R}\cdot\mathcal{A}_n(\boldsymbol{R})$ 为实数。

γ_{gn} 是在动力学相位上附加的相位，是几何相位，称为贝利相位。非简并绝热演化的态矢为

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\gamma_{gn}(t)} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_n\left(\boldsymbol{R}\left(t'\right)\right)\right] |n(\boldsymbol{R}(t))\rangle$$

3 波函数

位置表象是最常用的表象，波函数是位置基矢的系数，其模方反映了粒子出现在某处的概率。在位置表象下，薛定谔方程即为关于波函数的二阶偏微分方程。作为时空的函数，许多问题（如时空变换）通常在波函数框架下讨论。

3.1 波函数所受的限制

位置表象下，定态薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

通常势函数可以是不平滑的，故并不要求波函数二阶可微。数学上通过定义弱解来解决这个问题，即不直接要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足上述方程，而是让 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\int dx^3\psi(\boldsymbol{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\phi^*(\boldsymbol{r})+(V(\boldsymbol{r})-E)\phi^*(\boldsymbol{r})\right)=0$$

其中 $\phi(\boldsymbol{r})$ 是任意有紧致支集的平滑函数。通过分步积分可以看出此时

$$\int dx^3\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\psi(\boldsymbol{r})+(V(\boldsymbol{r})-E)\psi(\boldsymbol{r})\right)\phi^*(\boldsymbol{r})=0$$

实际遇到不平滑势（如 δ 势）时，通常在平滑的区间各自求解，在不平滑点上利用边界条件连接。

波函数未必二阶可微,但波函数本身却应当是连续的。假设波函数本身是不连续的,则 $\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\boldsymbol{r})\sim\delta(x_i)$，此时能量的期望值为

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle&\sim\int dx^3\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\psi(\boldsymbol{r}))\right)\psi^*(\boldsymbol{r})+\cdots\\&\sim\int dx^3\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial x_i}\psi^*(\boldsymbol{r})+\cdots\\&\sim\int dx^3\delta^2(x_i)\sim\infty\end{aligned}$$

这显然是不物理的，故波函数本身需连续。

在薛定谔方程的分区求解中，波函数连续以及波函数一阶导满足的条件通常作为连接条件出现。

3.2 概率流

考虑一个势垒散射问题，$V(x)=\begin{cases}V_0 & 0\le x\le a\\ 0 & x<0 \text{ or } x>a\end{cases}$，对于本征值 $E_0<V_0$ 的解，分区给出

$$\psi(x)=\begin{cases}c_0e^{ipx/\hbar}+c_1e^{-ipx/\hbar} & x\in(-\infty,0)\\ c_2e^{p_1x/\hbar}+c_3e^{-p_1x/\hbar} & x\in[0,a]\\ c_4e^{ipx/\hbar} & x\in(a,\infty)\end{cases}$$

其中 $p=\sqrt{2mE_0},p_1=\sqrt{2m(V_0-E_0)}$。最后一个区间考虑物理意义只有正向的波，即只有透射波。由于势函数跳变为有限大小，其连接条件为

$$\psi(0-)=\psi(0+),\psi(a-)=\psi(a+)$$

$$\psi'(0-)=\psi'(0+),\psi'(a-)=\psi'(a+)$$

可以解出

$$c_1=-\frac{\left(p^2+p_1^2\right)\left(e^{\frac{2ap_1}{\hbar}}-1\right)}{\left(p_1-ip\right)^2e^{\frac{2ap_1}{\hbar}+(p-ip_1)^2}c_0}$$

$$c_4=\frac{4ipp_1e^{\frac{a(p_1-ip)}{\hbar}}}{\left(p+ip_1\right)^2e^{\frac{2ap_1}{\hbar}}-\left(p-ip_1\right)^2}c_0$$

定义 $T=\frac{|c_4|^2}{|c_0|^2}, R=\frac{|c_1|^2}{|c_0|^2}$，可以得到

$$T=\frac{4E_0\left(V_0-E_0\right)}{4E_0\left(V_0-E_0\right)+V_0^2\sinh^2\left(\frac{a\sqrt{2m(V_0-E_0)}}{\hbar}\right)}$$

$$R=\frac{V_0^2\sinh^2\left(\frac{a\sqrt{2m(V_0-E_0)}}{\hbar}\right)}{4E_0\left(V_0-E_0\right)+V_0^2\sinh^2\left(\frac{a\sqrt{2m(V_0-E_0)}}{\hbar}\right)}$$

可以发现，$T+R=1$，即 T,R 具有透射率、反射率的物理意义，概率守恒，与光学类似。但对于势阶，$V(x)=\begin{cases}V_0 & 0\le x\\ 0 & x<0\end{cases}$，考虑 $E_0>V_0$ 的解，类似定义 T,R 可以发现此时 $T+R\neq 1$。这是因为此时不同区间平面波的“振幅”不再反映它的概率流。

概率流是满足如下关系的物理量：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}$$

其中，$\rho(\boldsymbol{r},t)$ 为概率密度。从薛定谔方程可以推导得到概率流的表达式：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)=\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\right)&\\ =\psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\frac{\hbar}{2mi}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_i^2}+\frac{1}{i\hbar}V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\right)&\\ +\left(+\frac{\hbar}{2mi}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2\psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_i^2}-\frac{1}{i\hbar}V(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r},t)\right)\psi(\boldsymbol{r},t)&\\ =\frac{\hbar}{2mi}\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial^2\psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_i^2}\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial^2\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_i^2}\right)&\\ =i\frac{\hbar}{2m}\sum_{i=1}^{3}\partial_i\left(\psi^*\partial_i\psi-\psi\partial_i\psi^*\right)=-\sum_{i=1}^{3}\partial_iJ_i&\end{aligned}$$

$$J_i=-i\frac{\hbar}{2m}\left(\psi^*\partial_i\psi-\psi\partial_i\psi^*\right)$$

3.3 波函数的空间变换

波函数作为空间坐标的函数，可以讨论其平移变换和转动变换。

平移变换为

$$T_{\boldsymbol{a}}\circ\psi=\psi(T_{\boldsymbol{a}}^{-1}\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a})=e^{-\boldsymbol{a}\cdot\nabla}\psi(\boldsymbol{r})=e^{-i\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{P}}{\hbar}}\psi(\boldsymbol{r})$$

故动量算符为空间平移变换生成元。

转动的描述有不同的参数化方法，对于角位移参数，转动元素而可以写为 $R=e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\boldsymbol{X}}$，其中 $\boldsymbol{X}$ 为

$$X_1=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix},\quad X_2=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&0&0\\-1&0&0\end{pmatrix},\quad X_3=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}$$

$\boldsymbol{\phi}$ 为矢量，$R=e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\boldsymbol{X}}$ 表示绕 $\hat{\boldsymbol{\phi}}$ 方向逆时针转动 ϕ 角度。作用到波函数上，$R\circ\psi=\psi(R^{-1}\boldsymbol{r})$。计算函数空间的无穷小生成元

$$\hat{X}_1=\left.\frac{\partial}{\partial\phi_x}\hat{R}(\boldsymbol{\phi})\right|_{\boldsymbol{\phi}=0}$$

$$
\begin{aligned}
\hat{X}_1 f(\boldsymbol{r}) &= \frac{\partial}{\partial \phi_x}\hat{R}(\phi) f(\boldsymbol{r})\bigg|_{\phi=0} = \frac{\partial}{\partial \phi_x} f\left(R^{-1}(\phi)\boldsymbol{r}\right)\bigg|_{\phi=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \theta} f(R(-\theta,0,0)\boldsymbol{r})\bigg|_{\theta=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial \theta} f(x, y\cos\theta + z\sin\theta, y\sin\theta - z\cos\theta)\bigg|_{\theta=0} \\
&= \left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) f(x,y,z)
\end{aligned}
$$

类似可得

$$
\begin{aligned}
\hat{X}_1 &= -\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = -i\frac{L_1}{\hbar} \\
\hat{X}_2 &= -\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) = -i\frac{L_2}{\hbar} \\
\hat{X}_3 &= -\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\frac{L_3}{\hbar}
\end{aligned}
$$

故角动量算符时空间转动变换生成元。现考虑绕某一轴的有限大小的转动，显然满足

$$
\hat{R}(\phi_{x1} + \phi_{x2}) = \hat{R}(\phi_{x1})\hat{R}(\phi_{x2})
$$

故有

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \phi_{x2}}\hat{R}(\phi_{x1}+\phi_{x2})\bigg|_{\phi_{x2}=0} &= \hat{R}(\phi_{x1})\ \frac{\partial}{\partial \phi_{x2}}\hat{R}(\phi_{x2})\bigg|_{\phi_{x2}=0} = \hat{R}(\phi_{x1})\hat{X}_1 \\
\Longrightarrow \frac{\partial}{\partial \phi_x}\hat{R}(\phi_x)\bigg|_{\phi_x} &= \hat{R}(\phi_x)\hat{X}_1 \\
\hat{R}(\phi_x) &= e^{\phi_x \hat{X}_1}
\end{aligned}
$$

同理可得绕其他轴的有限大小转动为 $\hat{R}(\phi_y) = e^{\phi_y \hat{X}_2}, \hat{R}(\phi_z) = e^{\phi_z \hat{X}_3}$。对于绕 $\hat{\phi}$ 方向逆时针转动 ϕ 角度的情况，先用若干个 $\hat{R}(\phi_x), \hat{R}(\phi_y), \hat{R}(\phi_z)$ 将 z 轴转到 $\hat{\phi}$ 方向，再用若干个 $\hat{R}(\phi_x), \hat{R}(\phi_y), \hat{R}(\phi_z)$ 利用相似变换表达绕 $\hat{\phi}$ 方向逆时针转动 ϕ 角度。故若干个 $\hat{R}(\phi_x), \hat{R}(\phi_y), \hat{R}(\phi_z)$ 可以表达任意转动。容易看出相同 ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z 的若干个 $R(\phi_x), R(\phi_y), R(\phi_z)$ 也可以在坐标空间表达任意转动。

现考虑 $\hat{X}_i$ 的指数化 $\hat{R} = e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\hat{\boldsymbol{X}}}$，容易验证 $\hat{X}_i$ 和 X_i 满足相同的对易关系，故由 Campell-Baker-Hausdorff 公式可知，两者有相同的乘法结构。由于 $R = e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\boldsymbol{X}}$ 表达绕 $\hat{\phi}$ 方向逆时针转动 ϕ 角度，$R = e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\boldsymbol{X}}$ 可由若干个 $R(\phi_x), R(\phi_y), R(\phi_z)$ 相乘得到，故若干个 $\hat{R}(\phi_x), \hat{R}(\phi_y), \hat{R}(\phi_z)$ 相乘可以得到 $\hat{R} = e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\hat{\boldsymbol{X}}}$，在函数空间表达绕 $\hat{\phi}$ 方向逆时针转动 ϕ 角度，即

$$
R \circ \psi = e^{\boldsymbol{\phi}\cdot\hat{\boldsymbol{X}}}\psi(\boldsymbol{r}) = e^{-i\frac{\boldsymbol{\phi}\cdot\boldsymbol{L}}{\hbar}}\psi(\boldsymbol{r})
$$

转动的参数还有欧拉角参数，欧拉角参数把刚体转动表示成三个矩阵之积：1. 随体坐标系绕 z 轴逆时针转 α 角，$Oxyz \to Ox'y'z'$；2. 随体坐标系绕 y' 轴逆时针旋转 β 角，$Ox'y'z' \to Ox''y''z''$；3. 随体坐标系绕 Oz'' 逆时针旋转 γ 角

$$
R(\alpha,\beta,\gamma) = R_{z''}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha)
$$

$R_{z''}(\gamma), R_{y'}(\beta), R_z(\alpha)$ 是不同坐标系下的矩阵，不能直接相乘，需要相似变换

$$
\begin{aligned}
R_{z''}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) &= R_{y'}(\beta)R_{z'}(\gamma)R_{y'}^{-1}(\beta)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) \\
&= R_{y'}(\beta)R_{z'}(\gamma)R_z(\alpha) \\
&= R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z^{-1}(\alpha)R_z(\alpha)R_z(\gamma)R_z^{-1}(\alpha)R_z(\alpha) \\
&= R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)
\end{aligned}
$$

可以用角参数的形式写出欧拉角下的转动：

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=e^{-i\alpha L_3/\hbar}e^{-i\beta L_2/\hbar}e^{-i\gamma L_3/\hbar}$$

3.4 波函数是“标量”吗？

我们希望在不同的参考系（惯性系）中，物理定律具有相同的形式，即希望

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=H(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi'(\boldsymbol{r}',t')=H'(\boldsymbol{r}',t')\psi'(\boldsymbol{r}',t')$$

其中 $\psi'(\boldsymbol{r}',t')=\psi(\boldsymbol{r},t),H'(\boldsymbol{r}',t')=H(\boldsymbol{r},t)$。通常这是可以满足的，如时间平移：$t'=t+\tau,\quad x_i'=x_i$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi'(\boldsymbol{r}',t')=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=H(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)=H'(\boldsymbol{r}',t')\psi'(\boldsymbol{r}',t')$$

对于空间平移：$t'=t,\quad x_i'=x_i+a_i$，同样有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi'(\boldsymbol{r}',t')=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=H(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)=H'(\boldsymbol{r}',t')\psi'(\boldsymbol{r}',t')$$

对于空间转动：$t'=t,\quad \mathbf{x}'=R\mathbf{x}$，依然可以进行相同的推论，因为此时仍有 $\frac{\partial}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t'}$ 成立。

但在一些情况下这无法满足，如推动：$t'=t,\quad x_i'=x_i+v_it$，此时逆变换为 $t=t',\quad x_i=x_i'-v_it'$，从而

$$\frac{\partial}{\partial t'}=\frac{\partial}{\partial t}-\sum_i v_i\frac{\partial}{\partial x_i},\quad \frac{\partial}{\partial x_i'}=\frac{\partial}{\partial x_i}$$

假设哈密顿量为 $H=\frac{\boldsymbol{P}^2}{2m}+V(\boldsymbol{R})$，则

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi'\left(\boldsymbol{r}',t\right)&=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)-i\hbar v_i\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\boldsymbol{r},t)\\
&=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\psi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)-i\hbar v_i\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\boldsymbol{r},t)\\
&=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_i'^2}\psi\left(\boldsymbol{r}',t'\right)+V'\left(\boldsymbol{r}'\right)\psi\left(\boldsymbol{r}',t'\right)-i\hbar v_i\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\boldsymbol{r},t)\\
&\neq-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_i'^2}\psi\left(\boldsymbol{r}',t\right)+V'\left(\boldsymbol{r}'\right)\psi\left(\boldsymbol{r}',t'\right)
\end{aligned}$$

上面定义 $\psi'(\boldsymbol{r}',t')=\psi(\boldsymbol{r},t)$ 相当于把波函数当成标量函数，但我们知道单独一个波函数，它的相位具有任意性。波函数的模方才是具有物理意义的“标量”，故考虑给 $\psi'(\boldsymbol{r}',t')$ 加上一个相位

$$\psi'(\boldsymbol{r}',t')=\exp\left[i\frac{m\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}t}{\hbar}\right]\psi(\boldsymbol{r},t)$$

可以验证，此时 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi'(\boldsymbol{r}',t')=H'(\boldsymbol{r}',t')\psi'(\boldsymbol{r}',t')$ 成立。

3.5 规范变换

当磁场存在时，正则量子化给出哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}-qA_i(\boldsymbol{r},t)\right)^2+q\phi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r},t)$$

由于规范自由度的存在，磁矢势、电势的选取具有任意性

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\to\boldsymbol{A}+\nabla\chi(\boldsymbol{r},t),\quad \phi(\boldsymbol{r},t)\to\phi-\frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t)$$

令 $\psi'(\boldsymbol{r},t)=\exp\left[i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)\right]\psi(\boldsymbol{r},t)$，此时

$$\begin{aligned}H'\psi'(\boldsymbol{r},t)=&\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}-qA_i(\boldsymbol{r},t)-q\frac{\partial}{\partial x_i}\chi(\boldsymbol{r},t)\right)^2\psi'(\boldsymbol{r},t)\\&+\left(q\phi(\boldsymbol{r},t)-q\frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r},t)\right)\psi'(\boldsymbol{r},t)\end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned}&\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}-qA_i(\boldsymbol{r},t)-q\frac{\partial}{\partial x_i}\chi(\boldsymbol{r},t)\right)e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}\psi(\boldsymbol{r},t)\\&=e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}-qA_i(\boldsymbol{r},t)\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\end{aligned}$$

可以得到

$$\begin{aligned}H'\psi'(\boldsymbol{r},t)=&e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}-qA_i(\boldsymbol{r},t)\right)^2\psi(\boldsymbol{r},t)\\&+e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}\left(q\phi(\boldsymbol{r},t)-q\frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r},t)\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\\=&e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)-\psi(\boldsymbol{r},t)e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\boldsymbol{r},t)}q\frac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t)\\=&i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\boldsymbol{r},t)\end{aligned}$$

也即这样选取的哈密顿量与态矢所满足的方程是规范不变的。波函数的改变仅在相位因子表达了这样一个事实，粒子在某处出现的概率是一种“观测量”，它与所选规范无关。

用类似的方法也可以发现，若 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是无磁矢势哈密顿量 H 的解：

$$\left(\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\right)^2+q\phi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r},t)\right)\psi(\boldsymbol{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

则 $\exp\left[i\frac{q}{\hbar}\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\right]\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是有磁矢势哈密顿量的解。注意，指数项的线积分只有在所选区域内散度为零（磁场为 0）才成立（否则依赖于路径）。

4 近似方法

多数情况下，实际物理问题难以严格求解，这时需要用到近似处理。

4.1 变分法

变分法的使用基于这样两个事实：1. 哈密顿量本征矢是泛函 $J=\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ 的稳定点

$$
\begin{aligned}
J[\psi+\delta\psi]-J[\psi]&=\frac{\langle\psi|H|\delta\psi\rangle+\langle\delta\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi\mid\psi\rangle}\\
&\quad-\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{(\langle\psi\mid\psi\rangle)^2}(\langle\delta\psi\mid\psi\rangle+\langle\psi\mid\delta\psi\rangle)+O\left((\delta\psi)^2\right)\\
&=O\left((\delta\psi)^2\right)
\end{aligned}
$$

2. 任意态矢代入 J 得到的值都大于基态能量 E_0

$$
J[\psi]=\frac{\sum_{i=0}^{\infty}|c_i|^2E_i}{\sum_{i=0}^{\infty}|c_i|^2}=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{|c_i|^2}{\sum_{j=0}^{\infty}|c_j|^2}E_i\geq E_0
$$

只要求出泛函极小值点就能求出基态 $|\psi_0\rangle$，而进一步将搜索范围改为 $\{|\phi\rangle\,|\,\langle\psi|\phi\rangle=0,\phi\in\mathcal{H}\}$ 就能进一步得到第一激发态。但这样做的难度和直接解薛定谔方程的难度是一样的，不过在这种情况下可以缩小搜索范围来近似求解。

Ritz 方法将搜索范围限制在一组正交基 $\{|\phi_i\rangle\}$ 上，此时泛函写为

$$
\tilde{J}[\psi]=\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}a_i^*a_j\left\langle\phi_i|H|\phi_j\right\rangle}{\sum_{i=1}^{n}|a_i|^2}
$$

$\left\langle\phi_i|H|\phi_j\right\rangle$ 是一个矩阵的矩阵元。求这个矩阵的正交归一化本征矢，并在这个新的表象下展开 $|\psi\rangle$ 和上述矩阵，容易看出，上述矩阵的最小本征值即为近似的基态能量，对应本征矢即为基态。其余本征值也对应着其他能量。

另外还有试探函数法是将搜索范围限定在具有连续参数的某一形式的函数中，将泛函极值转化为多元函数极值问题。

4.2 微扰论

假设不含时哈密顿量 H_0 容易解出，相应本征矢为 $\{|\psi_i\rangle\}$，此时考虑哈密顿量的微小扰动 $H=H_0+\lambda H_1$，λ 为小量，求此时的本征矢 $|\psi_i(\lambda)\rangle$。

先考虑 $\{|\psi_i\rangle\}$ 无简并的情况，假设 $|\psi_i(\lambda)\rangle$ 可以展开为

$$
|\psi_i(\lambda)\rangle=d(\lambda)\,|\psi_i\rangle+\sum_{j\neq i}c_j(\lambda)\,|\psi_j\rangle
$$

$$
d(\lambda)=1+d^{(2)}\lambda^2+\cdots
$$

$$
c_j(\lambda)=c_j^{(1)}\lambda+c_j^{(2)}\lambda^2+\cdots
$$

$d(\lambda)$ 的展开式中不包含 λ 的一次项是考虑到 $\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle=0$（这要求 $d^{(1)}+d^{(1)*}=0$），简单起见，假设 $d^{(1)}=0$。实际上可以发现，一阶二阶能量微扰与 $d^{(1)}$ 的取值无关。

在新的定态方程 $(H_0+\lambda H_1)\,|\psi_i(\lambda)\rangle=E_i(\lambda)\,|\psi_i(\lambda)\rangle$ 两端比较相同次数 λ 的系数并用 $|\psi_i\rangle,|\psi_j\rangle$ 作用上去，可以得到

$$
E_i^{(1)}=\langle\psi_i\,|H_1|\,\psi_i\rangle
$$

$$|\psi_i(\lambda)\rangle = |\psi_i\rangle + \lambda \sum_{j\neq i} \frac{\langle\psi_j|H_1|\psi_i\rangle}{E_i - E_j} |\psi_j\rangle + O\left(\lambda^2\right)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{j\neq i} \frac{|\langle\psi_j|H_1|\psi_i\rangle|^2}{E_i - E_j}$$

对于 $\{|\psi_i\rangle\}$ 有简并的情况，假设 $|\psi_i(\lambda)\rangle$ 可以展开为

$$\begin{aligned}
|\psi_i(\lambda)\rangle &= \sum_\beta d_\beta(\lambda) \left|\psi_{i,\beta}\right\rangle + \sum_{j\neq i} c_j(\lambda) \left|\psi_j\right\rangle \\
d_\beta(\lambda) &= d_\beta^{(0)} + d_\beta^{(1)}\lambda + d_\beta^{(2)}\lambda^2 + \ldots \\
c_j(\lambda) &= c_j^{(1)}\lambda + c_j^{(2)}\lambda^2 + \ldots \\
E_i(\lambda) &= E_i + E_i^{(1)}\lambda + E_i^{(2)}\lambda^2 + \ldots
\end{aligned}$$

可以得到一阶能量需满足的关系

$$\langle\psi_{i,\alpha}|H_1|\psi_{i,\beta}\rangle\, d_\beta^{(0)} = E_i^{(1)} d_\alpha^{(0)}$$

这是一个本征方程，可以从中解出一阶微扰能量。

要注意的是，上面的讨论均作了一个假设：微扰后的能量、态矢可以展开为 λ 的级数。这不一定成立。

对于含时的微扰 $V(t)$，可以用某正交完备基在每一时刻展开，系数是时间的函数。再用类似于上面的推导得到不同阶数的波函数修正。也可以在相互作用表象下由戴森序列得到形式解

$$\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle^I = &\; |\psi(t_0)\rangle^I + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^t d\tau_1 V^I(\tau_1)\,|\psi(t_0)\rangle^I \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 V^I(\tau_1)\, V^I(\tau_2)\,|\psi(t_0)\rangle^I \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_3 V^I(\tau_1)\, V^I(\tau_2)\, V^I(\tau_3)\,|\psi(t_0)\rangle^I + \ldots
\end{aligned}$$

通常取上式的前两项来讨论跃迁概率。假设系统初态是 $|\psi_i(t_0)\rangle$，记 $|\phi_j(t)\rangle = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}|\psi_j(t_0)\rangle$，跃迁振幅 $A_{i\to j}$ 为

$$\begin{aligned}
A_{i\to j} &= \left\langle\phi_j(t) \mid \psi_i(t)\right\rangle \\
&= \left\langle\phi_j(t)\left|e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}\right|\psi(t)_i\right\rangle^I \\
&= \left\langle\psi_j(t_0) \mid \psi(t)_i\right\rangle^I \\
&= \left\langle\psi_j(t_0) \mid \psi_i(t_0)\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^t d\tau \left\langle\psi_j(t_0)\left|V^I(\tau)\right|\psi_i(t_0)\right\rangle + \ldots \\
&\approx \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^t d\tau \left\langle\psi_j(t_0)\left|V(\tau)\right|\psi_i(t_0)\right\rangle e^{i(E_j-E_i)(\tau-t_0)/\hbar} \quad (i\neq j)
\end{aligned}$$

相应的跃迁概率 $P(t)_{i\to j} = |A_{i\to j}|^2$。

考虑一个特殊的势 $V(t)=\begin{cases}V & x\in[-T,T]\\ 0 & x<-T\ or\ x>T\end{cases}$，上面的结果给出

$$
\begin{aligned}
A_{i\to j}(T)&=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi_j|V|\psi_i\right\rangle\int_{-T}^{T}d\tau e^{i\left(E_j-E_i\right)\tau/\hbar}\\
&=\frac{2}{i}\left\langle\psi_j|V|\psi_i\right\rangle\frac{\sin\left(\left(E_j-E_i\right)T/\hbar\right)}{E_j-E_i}\\
P_{i\to j}(T)&=4\left|\left\langle\psi_j|V|\psi_i\right\rangle\right|^2\frac{\sin^2\left(\left(E_j-E_i\right)T/\hbar\right)}{\left(E_j-E_i\right)^2}
\end{aligned}
$$

当 $T\to\infty$，$\frac{\sin^2(xT)}{x^2}\sim\pi T\delta(x)$（$x$ 非零时振荡非常快，泛函性质为 δ 函数，从负无穷到正无穷的积分可以由迪利克雷积分导出），此时跃迁概率及跃迁速率 $\Gamma_{i\to j}$ 为

$$
P_{i\to j}(T)=\frac{4\pi}{\hbar}T\left|\left\langle\psi_j|V|\psi_i\right\rangle\right|^2\delta(E_j-E_i)
$$

$$
\Gamma_{i\to j}=\frac{P_{i\to j}(T)}{2T}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle\psi_j|V|\psi_i\right\rangle\right|^2\delta(E_j-E_i)
$$

即费米黄金规则。对于连续谱，通常考虑的是 $E_i\to(E_i-\epsilon/2,E_i+\epsilon/2)$，此时

$$
\Gamma_{i\to[E_i]}=\int_{E_i-\epsilon/2}^{E_i+\epsilon/2}dE\rho(E)\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\psi_E|V|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E-E_i)=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle\psi_f|V|\psi_i\right\rangle\right|^2\rho(E_i)
$$

对于可能存在的简并，上面假设了能量相同的末态 $\frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle\psi_f|V|\psi_i\right\rangle\right|^2$ 的值相同。

5 常见量子系统

量子力学中有许多有代表性的系统，每种系统与一些特殊的方法相关。如自旋的描述中有布洛赫矢量，一维谐振子有升降算符，角动量处理有角动量升降算符和直积表示的约化，匀强磁场中的带电粒子有“谐振子”和“角动量”，氢原子问题中有渐近试探解，弹性散射中有无穷小虚数求格林函数推迟解超前解。

5.1 对自旋的描述 (双值量子系统)

$\mathbb{C}^2$ 中的归一化向量可以以 S_z 的本征矢 $|0\rangle\,(|z+\rangle),|1\rangle\,(|z-\rangle)$ 为基底展开：$|\psi\rangle=c_0|0\rangle+c_1|1\rangle,|c_0|^2+|c_1|^2=1$。$|\psi\rangle$ 共 3 个自由度，其态矢及相应密度矩阵可以写为

$$
|\psi\rangle=e^{i\gamma}\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\phi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\phi}{2}}\end{pmatrix}\quad\psi=\begin{pmatrix}\cos^2\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi}\\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi} & \sin^2\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}
$$

密度矩阵此时作为二维复矩阵，可以由单位阵和泡利阵展开：

$$
\psi=\frac{1}{2}(\mathbb{1}+\sigma_x\sin\theta\cos\phi+\sigma_y\sin\theta\sin\phi+\sigma_z\cos\theta)=\frac{\mathbb{1}+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}}{2}=\frac{\mathbb{1}+\sigma_n}{2}
$$

其中泡利阵为：

$$
\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\quad\sigma_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\quad\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}
$$

对于自旋，$\boldsymbol{n}$ 有明确的物理意义：测量 $\boldsymbol{n}$ 方向的自旋 $S_n = \frac{\hbar}{2}\sigma_n$，本征态为 $|n+\rangle, |n-\rangle$，密度矩阵 $|n+\rangle\langle n+|$ 即为 $\frac{\mathbb{1}+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}}{2}$。同时有 $|n-\rangle\langle n-| = \frac{\mathbb{1}-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}}{2}$。

对于混合态，$\rho = \sum_i p_i\psi_i = \frac{1}{2}[\mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma}\cdot(\sum_i p_i\boldsymbol{n}_i)] = \frac{1}{2}(1+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})$。$\boldsymbol{n}_i$ 是末端在单位球面上的矢量，$\boldsymbol{r} = \sum_i p_i\boldsymbol{n}_i$ 是末端在球内的矢量。一般的混合态均可写为 $\frac{1}{2}(1+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})$ 的形式，$\boldsymbol{r}$ 称为 Bloch 矢量。纯态的 Bloch 矢量模为 1，混合态的 Bloch 矢量模小于 1。由泡利阵的性质 $Tr(\sigma_i) = 0, \sigma_i\sigma_i = \mathbb{1}$ 可得 $r_x = Tr(\rho\sigma_x), r_y = Tr(\rho\sigma_y), r_z = Tr(\rho\sigma_z)$。

由泡利矩阵的对易关系：$\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z = -\sigma_y\sigma_x, \sigma_y\sigma_z = i\sigma_x = -\sigma_z\sigma_y$, $\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y = -\sigma_x\sigma_z$，可得 $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_1)(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_2) = \mathbb{1}\boldsymbol{n}_1\cdot\boldsymbol{n}_2 + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{n}_1\times\boldsymbol{n}_2)$，此时两个 C^2 上态矢的内积可以表示为

$$
\begin{aligned}
|\langle\psi_1|\psi_2\rangle|^2 = Tr(\psi_1\psi_2) &= Tr(\frac{1}{2}(\mathbb{1}+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_1)\frac{1}{2}(\mathbb{1}+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_2)) \\
&= \frac{1}{2} + \frac{1}{4}Tr((\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_1)(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}_2)) \\
&= \frac{1}{2} + \frac{1}{4}Tr(\mathbb{1}\boldsymbol{n}_1\cdot\boldsymbol{n}_2 + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{n}_1\times\boldsymbol{n}_2)) \\
&= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{n}_1\cdot\boldsymbol{n}_2
\end{aligned}
$$

更一般的，$Tr(\rho_1\rho_2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{r}_1\cdot\boldsymbol{r}_2$。

又由于测量 $\boldsymbol{m}$ 方向自旋 σ_m 对应的投影算子 $|m\pm\rangle\langle m\pm| = \frac{\mathbb{1}\pm\sigma_m}{2}$，故测量结果的概率分布可直接写出：

$$
p(\sigma_m = \pm1) = Tr(\rho\,|m\pm\rangle\langle m\pm|) = Tr(\rho\frac{\mathbb{1}\pm\sigma_m}{2}) = \frac{1}{2}(1\pm\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{m})
$$

$$
\begin{aligned}
r_x &= p(\sigma_x = +1) - p(\sigma_x = -1) \\
r_y &= p(\sigma_y = +1) - p(\sigma_y = -1) \\
r_z &= p(\sigma_z = +1) - p(\sigma_z = -1)
\end{aligned}
$$

C^2 上的酉矩阵构成 SU(2) 群，由于 SU(2) 群和 SO(3) 群的关系，酉矩阵对密度矩阵 ρ 的变换可以表现为对 Bloch 矢量的转动。变换矩阵通常写为如下形式：

$$
U(\boldsymbol{n},\beta) = e^{-i\frac{\beta}{2}\sigma_n} \overset{\sigma_n^2=\mathbb{1}}{=} \mathbb{1}\cos\frac{\beta}{2} - i\sigma_n\sin\frac{\beta}{2}
$$

$U(\boldsymbol{n},\beta)$ 对 ρ 的变换 $U(\boldsymbol{n},\beta)\rho U^\dagger(\boldsymbol{n},\beta) = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + R(\boldsymbol{n},\beta)\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\sigma})$，$R(\boldsymbol{n},\beta)$ 表示绕着 $\boldsymbol{n}$ 轴逆时针转动 β 角度的转动操作。

实际的量子态的变换 $U(\boldsymbol{n},\beta)$ 可以通过哈密顿量中的磁场来实现。

5.2 一维谐振子

一维谐振子的哈密顿量为 $H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2X^2$，现作变量代换 $X = \frac{\sqrt{\hbar}Q}{\sqrt{m\omega}}$，$P = \sqrt{m\omega\hbar}K$ 可得 $H = \frac{\hbar\omega}{2}(Q^2+K^2)$，对易子变为 $[Q,K] = i$。

在 Q 表象下写出定态方程：

$$
\left(-\frac{\partial^2}{\partial q^2} + q^2\right)\psi_n(q) = \frac{2E_n}{\hbar\omega}\psi_n(q)
$$

这个方程的解是 $\psi(q) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}\sqrt{2^n n!}}e^{-q^2/2}H_n(q)$，其中 H_n 是厄米多项式。本征值为 $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$。将坐标变回到 x，可得

$$
\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)
$$

除了强解方程外，对于一维谐振子还有代数方法。定义升降算符如下：

$$a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(Q+iK), \quad a^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(Q-iK)$$

此时对易关系和哈密顿量为为

$$\left[a, a^\dagger\right] = 1, \quad Q \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger + a\right), \quad K \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger - a\right)$$

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

其中 $N = a^\dagger a$ 为占据数算符，$N^\dagger = N$，$\langle\psi|N|\psi\rangle = |a|\psi\rangle|^2 \geq 0$，从而 N 的本征值为正数 $N|n\rangle = n|n\rangle, n \geq 0$。又由对易关系可得

$$[N, a] = -a, [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

从而有

$$Na^\dagger|n\rangle = (n+1)a^\dagger|n\rangle \quad Na|n\rangle = (n-1)a|n\rangle$$

容易看出，若 n 可以不是整数，那么不断用 a 作用上去将得到负的本征值，与之前所述不符。故 n 只能为整数。n 的最小值为 0。由于哈密顿量为 $H = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right)$，故 $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$。$a, a^\dagger$ 的作用可以写为（可以选定相位使得此式成立）

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

此时其他物理量的期望可以由上两式得到：

$$\langle n|X|n\rangle \propto \langle n|Q|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle n\left|\left(a^\dagger + a\right)\right|n\right\rangle = 0$$

$$\langle n|P|n\rangle \propto \langle n|K|n\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}\left\langle n\left|\left(a^\dagger - a\right)\right|n\right\rangle = 0$$

$$\left\langle n\left|X^2\right|n\right\rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left\langle n\left|Q^2\right|n\right\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\left\langle n\left|\left(a^\dagger + a\right)^2\right|n\right\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1)$$

$$\left\langle n\left|P^2\right|n\right\rangle = m\hbar\omega\left\langle n\left|K^2\right|n\right\rangle = -\frac{m\hbar\omega}{2}\left\langle n\left|\left(a^\dagger - a\right)^2\right|n\right\rangle = \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1)$$

基态波函数可以由 $a|0\rangle = 0$ 来确定，也即

$$(q + \frac{\partial}{\partial q})\psi_0(q) = 0$$

这是一个一阶方程，容易得到唯一的归一化解为 $\psi_0(q) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}e^{-q^2/2}$，此时由升算符得到

$$\begin{aligned}\psi_n(q) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)^n \psi_0(q) = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}}\left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)^n e^{-q^2/2} \\ &= \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}}e^{q^2/2}(-1)^n\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^n e^{-q^2} = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}}e^{-q^2/2}H_n(q)\end{aligned}$$

倒数第二个等号用到了一种化简技巧。由于

$$\left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)e^{q^2/2} = 0$$

故可以讲被求导函数分为 $e^{q^2/2}$ 与另一部分的乘积。q 作用到两部分的任意一部分上，导数作用到两部分上，q 和导数一起作用到 $e^{q^2/2}$ 上结果为 0，所以剩下只有另一部分的导数项，也即

$$\left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)e^{q^2/2}f(q) = qe^{q^2/2}f(q) - qe^{q^2/2}f(q) - e^{q^2/2}\frac{\partial}{\partial q}f(q) = e^{q^2/2}\left(-\frac{\partial}{\partial q}\right)f(q)$$

5.3 角动量的处理

现讨论角动量的本征矢。角动量算符满足 $[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$。定义角动量平方算符或卡西米尔算子 $L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$，满足 $[L^2, L_i] = 0$，故有共同本征矢。考虑 L^2 的有限维不可约表示空间，本征值为 $\hbar^2\alpha$，由于 L_3 的存在，本征子空间内每个本征态可写为 $|\alpha, m\rangle$，其中 $m\hbar$ 为 L_3 的本征值。

定义升降算符

$$L_+ = L_1 + iL_2, \quad L_- = L_1 - iL_2$$

$$[L_3, L_+] = \hbar L_+, [L_3, L_-] = -\hbar L_-, [L_+, L_-] = 2\hbar L_3$$

可得 $L_+ |\alpha, m\rangle \sim |\alpha, m+1\rangle$。由于考虑的是有限维空间，必然存在最大的 $\tilde{m}$ 使得 $L_+ |\alpha, \tilde{m}\rangle = 0$。同理，必存在最小的 m' 使得 $L_- |\alpha, m'\rangle = 0$。又由于

$$\begin{aligned} L_-L_+|\alpha, \tilde{m}\rangle &= \left(L_1^2 + L_2^2 + i\left(L_1L_2 - L_2L_1\right)\right)|l, \tilde{m}\rangle = \left(L^2 - L_3^2 - \hbar L_3\right)|\alpha, \tilde{m}\rangle \\ &= \hbar^2\left(\alpha - \tilde{m}^2 - \tilde{m}\right)|\alpha, \tilde{m}\rangle \end{aligned}$$

$$L_+L_- |\alpha, m'\rangle = \hbar^2(\alpha - m'^2 + m')|\alpha, m'\rangle$$

$$\Longrightarrow \alpha = \tilde{m}(1+\tilde{m}) = m'(m'-1) \Longrightarrow m' = \tilde{m} + 1 \ or \ m' = -\tilde{m}$$

由于 $\tilde{m}$ 为最大的 m，故只能 $m' = -\tilde{m}$。从而 $2\tilde{m}$ 为整数，$\tilde{m}$ 为整数或半整数。但考虑到绕 z 轴的转动变换不改变态矢

$$e^{-2\pi i L_z/\hbar}|\alpha, \tilde{m}\rangle = e^{-2\pi i\tilde{m}}|\alpha, \tilde{m}\rangle$$

故 $\tilde{m}$ 应为整数。记 l 为这个整数，态矢可写为 $|l, m\rangle, m = -l, -l+1, \cdots, l$。

这里要注意一个问题，态矢除了 l, m 之外是否还需要其他索引指标？事实上，由李群的一些结论可以推知，不可约表示空间内的 $|l, m\rangle$ 都是非简并的。

设态矢是归一化的 $\langle l', m' \mid l, m\rangle = \delta_{l'}\delta_{m'm}$，由于 $L_+|l, m\rangle = C|l, m+1\rangle$，可以得到

$$\langle l, m\,|L_-L_+|\,l, m\rangle = \hbar^2\left(l(l+1) - m^2 - m\right)$$

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

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

可以认为这里也是定义了态矢的相位。于是有

$$|j, m\rangle = \frac{1}{\hbar^m}\left(\prod_{i=0}^{m-1}\sqrt{\frac{1}{(l+i+1)(l-i)}}\right)L_+^m|j, 0\rangle = \frac{1}{\hbar^m}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}L_+^m|j, 0\rangle, \quad l \geq m > 0$$

$$|j, -m\rangle = \frac{1}{\hbar^m}\left(\prod_{i=0}^{-m+1}\sqrt{\frac{1}{(l+i+1)(l-i)}}\right)L_-^m|j, 0\rangle = \frac{1}{\hbar^m}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}L_-^m|j, 0\rangle, \quad l \geq m > 0$$

在球坐标下写出各角动量算符

$$L_1 = i\hbar e^{i\phi}\left(\sin(\phi)\tfrac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\cos\phi\tfrac{\partial}{\partial\phi}\right), \quad L_2 = i\hbar e^{i\phi}\left(-\cos(\phi)\tfrac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\sin\phi\tfrac{\partial}{\partial\phi}\right)$$
$$L_3 = -i\hbar\tfrac{\partial}{\partial\phi}$$

$$L^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

$$L_+ = \hbar e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \quad L_- = \hbar e^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

令 $|l,0\rangle = Y_l^0(\theta,\phi)$，$L_3Y_l^0(\theta,\phi) = 0$。故

$$L^2Y_l^0(\theta,\phi) \Longrightarrow \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y_l^0(\theta,\phi) = l(l+1)Y_l^0(\theta,\phi)$$

方程的解为勒让德多项式。考虑到归一化

$$Y_l^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta)$$

作变量代换 $q = \cos\theta$，则

$$L_+ = \hbar e^{i\phi}\left(-\sqrt{1-q^2}\frac{\partial}{\partial q} + i\frac{q}{\sqrt{1-q^2}}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

注意到

$$\left(-\sqrt{1-q^2}\frac{\partial}{\partial q} + i\frac{q}{\sqrt{1-q^2}}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)e^{i\phi}\sqrt{1-q^2} = 0$$

于是可以将被求导部分提取出这个因子。具体计算如下所示

$$\begin{aligned}
L_+^mF(q) &= L_+^{m-1}\hbar e^{i\phi}\left(-\sqrt{1-q^2}\frac{\partial}{\partial q} + i\frac{q}{\sqrt{1-q^2}}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)F(q) \\
&= L_+^{m-1}\hbar e^{i\phi}\left(-\sqrt{1-q^2}\frac{\partial}{\partial q}\right)F(q) \\
&= \hbar L_+^{m-2}L_+e^{i\phi}\sqrt{1-q^2}\left(-\frac{\partial}{\partial q}\right)F(q) \\
&= \hbar L_+^{m-2}e^{i2\phi}\sqrt{1-q^2}^2\left(-\frac{\partial}{\partial q}\right)^2F(q) \\
&= \hbar^m(-1)^me^{im\phi}\left(1-q^2\right)^{m/2}\frac{d^n}{dq^n}F(q)
\end{aligned}$$

连带勒让德多项式为

$$P_l^m(q) \equiv \left(1-q^2\right)^{m/2}\frac{d^m}{dq^n}P_l(q)$$

从而有

$$\begin{aligned}
Y_l^m(\theta,\phi) &= \frac{1}{\hbar^m}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}L_+^mY_l^0(\theta,\phi) \\
&= (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}e^{im\phi}P_l^m(\cos\theta), \quad m \geq 0
\end{aligned}$$

又由于 $L_+ = -L_-^\dagger$，从而

$$\begin{aligned}
Y_l^{-m}(\theta,\phi) &= \frac{1}{\hbar^m}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}L_-^mY_l^0(\theta,\phi) = (-1)^m\frac{1}{\hbar^m}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}})\left(L_+^mY_l^0(\theta,\phi)\right)^* \\
&= (-1)^mY_l^m(\theta,\phi)^*, \quad m > 0
\end{aligned}$$

欧拉角参数下的转动群元素为

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\alpha L_3/\hbar}e^{-i\beta L_2/\hbar}e^{-i\gamma L_3/\hbar}$$

矩阵元为

$$\langle lm'|R(\alpha,\beta,\gamma)|lm\rangle \equiv D^l_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im'\alpha-im\gamma}d^l_{m',m}(\beta)$$

$D^l_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$ 称为维格纳 D 矩阵。

$\{|l,m\rangle, m=-l,-l+1,\cdots,l\}$ 张成的空间是转动群的不可约表示空间，转动群的表示为 D 矩阵。对于希尔伯特空间的直积，转动群的表示相应地变为直积表示。转动群的直积表示等价于不可约表示的直和表示，由特征标理论，l_1 对应的表示和 l_2 对应的表示直积后等价于 $|l_1-l_2|, |l_1-l_2|+1,\cdots,l_1+l_2$ 对应的表示的直和。

角动量耦合前后是表象的变换，是直积表象和耦合表象之间的变换

$$|l_1l_2LM\rangle = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1}\sum_{m_2=-l_1}^{l_1}\left(\langle l_1,m_1,l_2,m_2 \mid l_1l_2LM\rangle\right)|l_1,m_1\rangle\otimes|l_2,m_2\rangle$$

其中，系数 $\langle l_1,m_1,l_2,m_2 \mid l_1l_2LM\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数，通常可查表得到。对于某些简单的情形，如 $M=\pm(l_1+l_2)$，CG 系数可直接由升降算子给出。

5.4 磁场中的带电粒子

对于匀强磁场 $\boldsymbol{B}$，选取磁场方向为 z 轴方向。磁矢势的选取具有任意性，当选取如下规范时

$$A_1 = -\frac{B}{2}x_2 \quad A_2 = \frac{B}{2}x_1 \quad A_3 = 0$$

哈密顿量写为

$$H = \frac{1}{2m}(p_1+q\frac{B}{2}x_2)^2 + \frac{1}{2m}(p_2-q\frac{B}{2}x_1)^2 + \frac{1}{2m}p_3^2$$

令 $\omega=\frac{qB}{m}$，定义

$$v_1 = \frac{p_1}{m}+\frac{\omega}{2}x_2, \quad v_2 = \frac{p_2}{m}-\frac{\omega}{2}x_1, \quad [v_1,v_2] = i\frac{\hbar\omega}{m}$$

此时哈密顿量变为

$$H = \frac{m}{2}v_1^2+\frac{m}{2}v_2^2+\frac{1}{2m}p_3^2$$

这之后模仿谐振子，令 $\tilde{v}_i = \frac{m}{\hbar\omega}v_i$，定义升降算符，

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{v}_1+i\tilde{v}_2), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{v}_1-i\tilde{v}_2)$$

可得到能谱为 $E=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})+\frac{p_3^2}{2m}$。但与一维谐振子不同的是，此时 $a|0,p_3\rangle=0$ 是一个偏微分方程，解不唯一，存在简并。

将哈密顿量重新写为

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2+p_2^2)+\frac{m\omega^2}{8}(x_1^2+x_2^2)-\frac{\omega}{2}L_3+\frac{1}{2m}p_3^2$$

$$[H,L_3]=0, \quad [L_3,p_3], \quad [H,p_3]=0$$

故 $L_3|n,\mu,p_3\rangle = \hbar\mu|n,\mu,p_3\rangle$。这时模仿角动量的处理，希望找到此种情况下的角动量升降算符

$$[H,Q_\pm]=0, \quad [p_3,Q_\pm]=0 \quad [L_3,Q_+]=\hbar Q_+, \quad [L_3,Q_-]=-\hbar Q_-$$

$$Q_- = Q_+^\dagger \quad [Q_-,Q_+]=1$$

假设 $Q_\pm$ 满足如下形式

$$Q_\pm = c_{1\pm}x_1 + c_{2\pm}p_1 + c_{3\pm}x_2 + c_{4\pm}p_2$$

可以得到

$$Q_+ = \frac{1}{2\sqrt{2}l_B}\left(x_1 - i\frac{2}{m\omega}p_1 + ix_2 + \frac{2}{m\omega}p_2\right)$$
$$Q_- = \frac{1}{2\sqrt{2}l_B}\left(x_1 + i\frac{2}{m\omega}p_1 - ix_2 + \frac{2}{m\omega}p_2\right)$$

其中 $l_B = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$。由于

$$Q_-Q_+ = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{p_3^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{\hbar}L_3 + \frac{1}{2}$$
$$Q_+Q_- = Q_-Q_+ - 1 = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{p_3^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{\hbar}L_3 - \frac{1}{2}$$

可得

$$\langle n,\mu,p_3|\,Q_-Q_+\,|n,\mu,p_3\rangle = n+1+\mu \Longrightarrow Q_+\,|n,\mu,p_3\rangle = \sqrt{n+1+\mu}\,|n,\mu+1,p_3\rangle$$
$$\langle n,\mu,p_3|\,Q_+Q_-\,|n,\mu,p_3\rangle = n+\mu \Longrightarrow Q_-\,|n,\mu,p_3\rangle = \sqrt{n+\mu}\,|n,\mu-1,p_3\rangle$$

由 Q_- 的作用可以看出：$Q_-\,|n,-n,p_3\rangle = 0$，故 μ 的取值范围为

$$\mu = -n, -n+1, \cdots$$

基态满足 $a\,|0,0,p_3\rangle = 0, L_3\,|0,0,p_3\rangle = 0$，写出微分方程，利用复变量代换可以发现基态有唯一解

$$\psi_{0,0,p_3} = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar\pi}}\exp\left(-\frac{x_1^2+x_2^2}{4l_B^2}\right)\right)\times\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_3x_3/\hbar}$$

故此时任意态矢确可写为 $|n,\mu,p_3\rangle$。注意到 L_3 和 $a, a^\dagger$ 的关系：

$$[L_3, a] = \hbar a, \quad [L_3, a^\dagger] = -\hbar a^\dagger$$

可得

$$a^\dagger\,|n,\mu,p_3\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1,\mu-1,p_3\rangle\,, a\,|n,\mu,p_3\rangle = \sqrt{n}\,|n-1,\mu+1,p_3\rangle$$

5.5 氢原子的解

氢原子的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}$$

其中 $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p+m_e}$ 为约化质量。显然，这个哈密顿量是转动不变的，$[H, L_i] = 0$,$[H, L^2] = 0$，故哈密顿量的某个本征子空间的基矢可以选取为 L^2, L_z 的本征矢：

$$\psi(\boldsymbol{r}) = f(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

将该形式代入定态方程，得到径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\left(r^2 f'\right)' + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}f - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}f = Ef$$

作变量代换

$$r=\frac{\hbar}{\sqrt{-8\mu E}}\rho,\quad \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}=\frac{\hbar\sqrt{-2E}}{\sqrt{\mu}}\lambda$$

方程变为

$$f''(\rho)+\frac{2}{\rho}f'(\rho)+\left(\frac{\lambda}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}\right)f(\rho)=0$$

当 $\rho\to\infty$，方程为 $f''(\rho)=\frac{1}{4}f(\rho)$：$f(\rho)=e^{-\rho/2}$；当 $\rho\to 0$，方程为 $\rho^2 f''(\rho)+2\rho f'(\rho)-l(l+1)f(\rho)=0$：$f(\rho)=\rho^l$。故考虑渐近解

$$f(\rho)=\rho^l e^{-\rho/2}L(\rho)$$

则方程为

$$\rho L''(\rho)+(2l-\rho+2)L'(\rho)+(\lambda-l-1)L(\rho)=0$$

当 $\lambda-l-1=n'=0,1,2,\cdots$ 时，方程有解 $L_{n'}^{2l+1}(\rho)$，L_n^α 是连带拉盖尔多项式 $L_n^\alpha(x)=\frac{e^x x^{-\alpha}}{n!}\frac{d^n}{dx^n}(x^{n+\alpha}e^{-x})$。$\lambda$ 的取值限制给出能量量子化：

$$E=-\frac{\mu q^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2(l+n'+1)^2}=-\frac{\mu q^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2 n^2}=-Ry\frac{1}{n^2}=-\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 n^2 a_0},\quad n=l+1,l+2,\cdots$$

其中 Ry 为里伯德常量，其中 $a_0=\frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{\mu q^2}$ 为玻尔半径。

将径向解代入 $\psi(\boldsymbol{r})$ 并归一化，可以得到

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(l+n)!}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-\frac{r}{na_0}}L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)Y_l^m(\theta,\phi)$$

这里要注意，由于量纲的变化，$f(r)$ 归一化条件为 $\int\cdots r^2dr=1$，$f(\rho)$ 归一化条件为 $\int\cdots\rho^2d\rho=(\frac{2}{na_0})^3$。

由于势能 $V(r)\sim r^{-1}$，$\alpha=-1$，可以直接从位力定理得出

$$\langle T\rangle=\frac{-E}{2-1}=-E,\langle V\rangle=\frac{2E}{2-1}=2E=-\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a_0}=-\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\langle\frac{1}{r}\rangle$$

$$\Longrightarrow\langle\frac{1}{r}\rangle=\frac{1}{n^2a_0}$$

5.6 弹性散射

见传播子与散射小结。

6 一些数学

1: $AB+BA=0\Longrightarrow e^AB=Be^{-A}$，展开易证。

2: $Ae^BA^{-1}=e^{ABA^{-1}}$，展开易证。

3: Baker-Hausdorff：$e^ABe^{-A}=B+\frac{1}{1!}[A,B]+\frac{1}{2!}[A,[A,B]]+\frac{1}{3!}[A,[A,[A,B]]]\cdots$

令 $f(t)=e^{At}Be^{-At}$，则 $\frac{d}{dt}f(t)=e^{At}[A,B]e^{-At}$，$\frac{d^2}{dt^2}f(t)=e^{At}[A,[A,B]]e^{-At}$，由 $f(t)$ 展开式再取 $t=1$ 即得。

4: Glauber：$[A,[A,B]]=[B,[A,B]]=0\Longrightarrow e^{A+B}=e^{-\frac{1}{2}[A,B]}e^Ae^B$

令 $f(t)=e^{At}e^{Bt}$，则 $\frac{d}{dt}f(t)=Ae^{At}e^{Bt}+(e^{At}Be^{-At})e^{At}e^{Bt}$，代入 3 中的公式，得 $\frac{d}{dt}f(t)=(A+B+[A,B]t)f(t)$，从而 $f(t)=e^{(A+B)t+\frac{1}{2}[A,B]t^2}$，取 $t=1$ 即得证。由于对易，公式右侧可换序。

5: Cambpell-Baker-Hausdorf 公式：$e^Ae^B=e^{A+B+\frac{1}{12}[A-B,[A,B]]+\cdots}$，即结果仅由对易关系决定。证明较为复杂...

6: $[X_i,P_i]=i\hbar\Longrightarrow[V(\boldsymbol{R}),P_i]=i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}V(\boldsymbol{R})$，展开易证。

7: Rodrigues 公式：$f_n=\frac{c_n}{w(x)}\frac{d^n}{dx^n}\left(B(x)^nw(x)\right),\int dxf_n(x)f_m(x)w(x)=|f_n|^2\delta_{mn}$

	space	$w(x)$	$A(x)$	$B(x)$	diff. eq.	c_n
Legendre	$L^2[-1,1]$	1	0	x^2-1	$\left((x^2-1)P_n'\right)'-n(n+1)P_n=0$	$\frac{1}{2^nn!}$
Hermite	$L^2(-\infty,\infty)$	e^{-x^2}	$-2x$	1	$H_n''-2xH_n'+2nH_n=0$	$(-1)^n$
generalized Laguerre	$L^2[0,\infty)$	$e^{-x}x^\alpha$	$\alpha-x$	x	$xL_n^{\alpha\prime\prime}+(1+\alpha-x)L_n^{\alpha\prime}+nL_n^\alpha=0$	$\frac{1}{n!}$

其中 $\frac{w'(x)}{w(x)}=\frac{A(x)}{B(x)}$。$f_n$ 满足方程 $Bf_n''(x)+(A+B')f_n'(x)=\frac{1}{2}\lambda_nf_n(x)$，其中 $\lambda_n=n(2A'+(n+1)B'')$。

8: 正交多项式的模：

$$P_n^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_n(x),\int_{-1}^1P_l^mP_k^mdx=\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{kl}$$

$$L_n^\alpha=\frac{x^{-\alpha}e^x}{n!}\frac{d^n}{dx^n}(e^{-x}x^{n+\alpha}),\int_0^{+\infty}x^\alpha e^{-x}L_n^\alpha L_m^\alpha dx=\frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!}\delta_{mn}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}H_m(x)H_n(x)e^{-x^2}dx=n!2^n\sqrt{\pi}\delta_{mn}$$

9: $\left(q-\frac{\partial}{\partial q}\right)^ne^{-q^2/2}=e^{q^2/2}(-1)^n\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^ne^{-q^2}$，归纳可证

$$\begin{aligned}(q-\frac{\partial}{\partial q})\left(q-\frac{\partial}{\partial q}\right)^ne^{-q^2/2}&=qe^{q^2/2}(-1)^n\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^ne^{-q^2}-qe^{q^2/2}(-1)^n\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^ne^{-q^2}\\&\quad+e^{q^2/2}(-1)^{n+1}\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^{n+1}e^{-q^2}\\&=e^{q^2/2}(-1)^{n+1}\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^{n+1}e^{-q^2}\end{aligned}$$

10:

11: Clebsch-Gordan 系数表

34. CLEBSCH-GORDAN COEFFICIENTS, SPHERICAL HARMONICS, AND d FUNCTIONS

Note: A square-root sign is to be understood over *every* coefficient, *e.g.*, for −8/15 read $-\sqrt{8/15}$.

Notation:

		J	J	...
		M	M	...
m_1	m_2	Coefficients		
m_1	m_2			

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$$

$$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$$

$$Y_2^2 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$$

$$Y_\ell^{-m} = (-1)^m Y_\ell^{m*}$$

$$d^\ell_{m,0} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\, Y_\ell^m\, e^{-im\phi}$$

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M\rangle = (-1)^{J-j_1-j_2}\langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 J M\rangle$$

1/2×1/2

m_1	m_2	1		
		+1		
+1/2	+1/2	1		
		1	0	
		0	0	
+1/2	−1/2	1/2	1/2	
−1/2	+1/2	1/2	−1/2	
		1		
		−1		
−1/2	−1/2	1		

1×1/2

m_1	m_2	3/2	
		+3/2	
+1	+1/2	1	
		3/2	1/2
		+1/2	+1/2
+1	−1/2	1/3	2/3
0	+1/2	2/3	−1/3
		3/2	1/2
		−1/2	−1/2
0	−1/2	2/3	1/3
−1	+1/2	1/3	−2/3
		3/2	
		−3/2	
−1	−1/2	1	

2×1

m_1	m_2	3		
		+3		
+2	+1	1		
		3	2	
		+2	+2	
+2	0	1/3	2/3	
+1	+1	2/3	−1/3	
		3	2	1
		+1	+1	+1
+2	−1	1/15	1/3	3/5
+1	0	8/15	1/6	−3/10
0	+1	2/5	−1/2	1/10
		3	2	1
		0	0	0
+1	−1	1/5	1/2	3/10
0	0	3/5	0	−2/5
−1	+1	1/5	−1/2	3/10
		3	2	1
		−1	−1	−1
0	−1	2/5	1/2	1/10
−1	0	8/15	−1/6	−3/10
−2	+1	1/15	−1/3	3/5
		3	2	
		−2	−2	
−1	−1	2/3	1/3	
−2	0	1/3	−2/3	
		3		
		−3		
−2	−1	1		

1×1

m_1	m_2	2		
		+2		
+1	+1	1		
		2	1	
		+1	+1	
+1	0	1/2	1/2	
0	+1	1/2	−1/2	
		2	1	0
		0	0	0
+1	−1	1/6	1/2	1/3
0	0	2/3	0	−1/3
−1	+1	1/6	−1/2	1/3
		2	1	
		−1	−1	
0	−1	1/2	1/2	
−1	0	1/2	−1/2	
		2		
		−2		
−1	−1	1		

2×1/2

m_1	m_2	5/2	
		+5/2	
+2	+1/2	1	
		5/2	3/2
		+3/2	+3/2
+2	−1/2	1/5	4/5
+1	+1/2	4/5	−1/5
		5/2	3/2
		+1/2	+1/2
+1	−1/2	2/5	3/5
0	+1/2	3/5	−2/5
		5/2	3/2
		−1/2	−1/2
0	−1/2	3/5	2/5
−1	+1/2	2/5	−3/5
		5/2	3/2
		−3/2	−3/2
−1	−1/2	4/5	1/5
−2	+1/2	1/5	−4/5
		5/2	
		−5/2	
−2	−1/2	1	

3/2×1/2

m_1	m_2	2	
		+2	
+3/2	+1/2	1	
		2	1
		+1	+1
+3/2	−1/2	1/4	3/4
+1/2	+1/2	3/4	−1/4
		2	1
		0	0
+1/2	−1/2	1/2	1/2
−1/2	+1/2	1/2	−1/2
		2	1
		−1	−1
−1/2	−1/2	3/4	1/4
−3/2	+1/2	1/4	−3/4
		2	
		−2	
−3/2	−1/2	1	

3/2×1

m_1	m_2	5/2		
		+5/2		
+3/2	+1	1		
		5/2	3/2	
		+3/2	+3/2	
+3/2	0	2/5	3/5	
+1/2	+1	3/5	−2/5	
		5/2	3/2	1/2
		+1/2	+1/2	+1/2
+3/2	−1	1/10	2/5	1/2
+1/2	0	3/5	1/15	−1/3
−1/2	+1	3/10	−8/15	1/6
		5/2	3/2	1/2
		−1/2	−1/2	−1/2
+1/2	−1	3/10	8/15	1/6
−1/2	0	3/5	−1/15	−1/3
−3/2	+1	1/10	−2/5	1/2
		5/2	3/2	
		−3/2	−3/2	
−1/2	−1	3/5	2/5	
−3/2	0	2/5	−3/5	
		5/2		
		−5/2		
−3/2	−1	1		

$$d^j_{m',m} = (-1)^{m-m'} d^j_{m,m'} = d^j_{-m,-m'}$$

$$d^1_{0,0} = \cos\theta \qquad d^{1/2}_{1/2,1/2} = \cos\frac{\theta}{2} \qquad d^{1/2}_{1/2,-1/2} = -\sin\frac{\theta}{2}$$

$$d^1_{1,1} = \frac{1+\cos\theta}{2} \qquad d^1_{1,0} = -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \qquad d^1_{1,-1} = \frac{1-\cos\theta}{2}$$

3/2×3/2

m_1	m_2	3			
		+3			
+3/2	+3/2	1			
		3	2		
		+2	+2		
+3/2	+1/2	1/2	1/2		
+1/2	+3/2	1/2	−1/2		
		3	2	1	
		+1	+1	+1	
+3/2	−1/2	1/5	1/2	3/10	
+1/2	+1/2	3/5	0	−2/5	
−1/2	+3/2	1/5	−1/2	3/10	
		3	2	1	0
		0	0	0	0
+3/2	−3/2	1/20	1/4	9/20	1/4
+1/2	−1/2	9/20	1/4	−1/20	−1/4
−1/2	+1/2	9/20	−1/4	−1/20	1/4
−3/2	+3/2	1/20	−1/4	9/20	−1/4
		3	2	1	
		−1	−1	−1	
+1/2	−3/2	1/5	1/2	3/10	
−1/2	−1/2	3/5	0	−2/5	
−3/2	+1/2	1/5	−1/2	3/10	
		3	2		
		−2	−2		
−1/2	−3/2	1/2	1/2		
−3/2	−1/2	1/2	−1/2		
		3			
		−3			
−3/2	−3/2	1			

2×3/2

m_1	m_2	7/2			
		+7/2			
+2	+3/2	1			
		7/2	5/2		
		+5/2	+5/2		
+2	+1/2	3/7	4/7		
+1	+3/2	4/7	−3/7		
		7/2	5/2	3/2	
		+3/2	+3/2	+3/2	
+2	−1/2	1/7	16/35	2/5	
+1	+1/2	4/7	1/35	−2/5	
0	+3/2	2/7	−18/35	1/5	
		7/2	5/2	3/2	1/2
		+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
+2	−3/2	1/35	6/35	2/5	2/5
+1	−1/2	12/35	5/14	0	−3/10
0	+1/2	18/35	−3/35	−1/5	1/5
−1	+3/2	4/35	−27/70	2/5	−1/10
		7/2	5/2	3/2	1/2
		−1/2	−1/2	−1/2	−1/2
+1	−3/2	4/35	27/70	2/5	1/10
0	−1/2	18/35	3/35	−1/5	−1/5
−1	+1/2	12/35	−5/14	0	3/10
−2	+3/2	1/35	−6/35	2/5	−2/5
		7/2	5/2	3/2	
		−3/2	−3/2	−3/2	
0	−3/2	2/7	18/35	1/5	
−1	−1/2	4/7	−1/35	−2/5	
−2	+1/2	1/7	−16/35	2/5	
		7/2	5/2		
		−5/2	−5/2		
−1	−3/2	4/7	3/7		
−2	−1/2	3/7	−4/7		
		7/2			
		−7/2			
−2	−3/2	1			

2×2

m_1	m_2	4				
		+4				
+2	+2	1				
		4	3			
		+3	+3			
+2	+1	1/2	1/2			
+1	+2	1/2	−1/2			
		4	3	2		
		+2	+2	+2		
+2	0	3/14	1/2	2/7		
+1	+1	4/7	0	−3/7		
0	+2	3/14	−1/2	2/7		
		4	3	2	1	
		+1	+1	+1	+1	
+2	−1	1/14	3/10	3/7	1/5	
+1	0	3/7	1/5	−1/14	−3/10	
0	+1	3/7	−1/5	−1/14	3/10	
−1	+2	1/14	−3/10	3/7	−1/5	
		4	3	2	1	0
		0	0	0	0	0
+2	−2	1/70	1/10	2/7	2/5	1/5
+1	−1	8/35	2/5	1/14	−1/10	−1/5
0	0	18/35	0	−2/7	0	1/5
−1	+1	8/35	−2/5	1/14	1/10	−1/5
−2	+2	1/70	−1/10	2/7	−2/5	1/5
		4	3	2	1	
		−1	−1	−1	−1	
+1	−2	1/14	3/10	3/7	1/5	
0	−1	3/7	1/5	−1/14	−3/10	
−1	0	3/7	−1/5	−1/14	3/10	
−2	+1	1/14	−3/10	3/7	−1/5	
		4	3	2		
		−2	−2	−2		
0	−2	3/14	1/2	2/7		
−1	−1	4/7	0	−3/7		
−2	0	3/14	−1/2	2/7		
		4	3			
		−3	−3			
−1	−2	1/2	1/2			
−2	−1	1/2	−1/2			
		4				
		−4				
−2	−2	1				

$$d^{3/2}_{3/2,3/2} = \frac{1+\cos\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$d^{3/2}_{3/2,1/2} = -\sqrt{3}\,\frac{1+\cos\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}$$

$$d^{3/2}_{3/2,-1/2} = \sqrt{3}\,\frac{1-\cos\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$d^{3/2}_{3/2,-3/2} = -\frac{1-\cos\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}$$

$$d^{3/2}_{1/2,1/2} = \frac{3\cos\theta-1}{2}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$d^{3/2}_{1/2,-1/2} = -\frac{3\cos\theta+1}{2}\sin\frac{\theta}{2}$$

$$d^2_{2,2} = \left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2$$

$$d^2_{2,1} = -\frac{1+\cos\theta}{2}\sin\theta$$

$$d^2_{2,0} = \frac{\sqrt{6}}{4}\sin^2\theta$$

$$d^2_{2,-1} = -\frac{1-\cos\theta}{2}\sin\theta$$

$$d^2_{2,-2} = \left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^2$$

$$d^2_{1,1} = \frac{1+\cos\theta}{2}(2\cos\theta-1)$$

$$d^2_{1,0} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta$$

$$d^2_{1,-1} = \frac{1-\cos\theta}{2}(2\cos\theta+1)$$

$$d^2_{0,0} = \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$$