8.电磁场规范对量子波函数影响

我们知道在理论力学里经典电磁场可以使用矢势和标势定义

$$\vec{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\qquad\vec{B}=\nabla\times\vec{A}$$

这意味着如果我们把标势和矢势做一个如下的变换，那么电场和磁场是不会有区别的

$$A'=A+\nabla\Lambda\qquad\phi'=\phi-\frac{\partial\Lambda}{c\partial t}$$

也就是，其实矢势和标势的选择具有一定的自由度，这个自由度就是上面的任意标势Λ，因此人们常用库仑规范来选择便于沟通交流的不引起歧义的矢势和标势。

但是在量子力学里，矢势和标势是坐标算符的函数，其作用于波函数取出坐标然后放到函数里输出值，那么上述的规范变换，会不会有影响？也就是，规范变换本质上改变了哈密顿量，在经典力学里可以证明正则方程下后续的系统演化不受影响，但是在量子力学里，规范变化改变了哈密顿算符，后续波函数的演化会不会受影响？我们需要证明这个问题，即波函数要不要要进行一个变换，如果要，那变换的形式是什么？首先写出薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t}=H|\alpha\rangle\qquad H=\frac{1}{2\mu}\left(P-\frac{q}{c}\vec{A}\right)^2+q\phi.$$

下面我们考虑新旧变换下的波函数用算符g联系，如果波函数完全不受规范变化的影响，那么我们的目标就是证明g在任意规范下的表现形式都是单位算符$g=I$即可，如果波函数受影响，那我们的目标是找出g受规范影响的具体形式。但在此之前我们重述一下算符g的幺正性质，按照波函数变换的定义，其定义自然是:

$$g|\alpha\rangle=|\alpha'\rangle\qquad\langle\alpha'|g^\dagger=\langle\alpha'|$$

无论新旧波函数肯定是满足归一性的，因此

$$\langle\alpha|g^\dagger g|\alpha\rangle=\langle\alpha'|\alpha'\rangle=1=\langle\alpha|\alpha\rangle$$

由于上述变换对任意的$|\alpha\rangle$都满足，根据算符的基本性质，因此$g^\dagger g$必定是单位算符，也就是g是幺正算符。

下面我们考虑新旧表象的坐标算符，因为坐标算符显然不受规范变换影响，因此新旧坐标算符是同一个，我们有

$$\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle=\langle\alpha'|\vec{x}|\alpha'\rangle=\langle\alpha|g^\dagger\vec{x}g|\alpha\rangle$$

同样上述变换对任意的$|\alpha\rangle$都满足，因此必定有

$$\vec{x} = g^\dagger \vec{x} g$$

然后我们考虑新旧表象的机械动量算符，其显含矢势，当然受矢势的形式的影响，因此我们得老老实实地写出来

$$\langle\alpha|\Pi|\alpha\rangle = \langle\alpha|g^\dagger \Pi' g|\alpha\rangle$$

其中Π变为Π'指的就是新旧机械动量算符，同样由于变换对$|\alpha\rangle$是任意的，我们要满足

$$\vec{P} - \frac{q\vec{A}}{c} = g^\dagger(\vec{P} - \frac{q\vec{A}}{c} - \frac{q}{c}\nabla\Lambda)g$$

现在，关于g的具体形式，我们还没啥头绪，但是我们已经可以断言，g不会是单位算符，这个理由是什么呢？因为，如果是单位算符，那么上面坐标算符满足的变换关系，是成立的，这没问题，然而这里机械动量算符，却会发现多出来的$\nabla\Lambda$这一项是无法消去的。也就是确实不是单位算符，那么现在问题是求具体的形式，一个问题是g作为一个算符，会是坐标算符$\hat{x}$的函数吗，还是正则动量算符$\hat{p}$的函数，还是规范变换因子Λ的函数?如果我们能确定这个问题，那么对于求解具体形式是很有帮助的。

但是在课上，老师的方案是直接给出了g的形式，然后证明这个形式是符合要求的。笔者想要一种从基础原理出发，假设g是算符的函数，然后通过上述的限制条件推导该函数的具体形式，但是笔者的理论知识并不多，因此下面的推导感觉也不是很严格，不够“优美”，但是笔者还是给出一种思路。

首先根据变换算符与坐标算符的关系，关系式左乘g，根据g的幺正性，可以发现g应该与坐标算符是对易的，这至少证明了g肯定不是动量的函数，那么我们是把其写成坐标算符的函数还是写成Λ的函数?
由于之前讨论过，标势和矢势在这里的存在也是动量算符的一种形式，也是取坐标然后代入势里，因此如果写成坐标函数的形式是更通用的选择，这种假设自然地包含了Λ的可能性

$$g = e^{iS(\vec{x})/\hbar}$$

现在我们目标改为求S的具体形式。将g代入之前的机械动量算符需要满足的式子里，由于矢势作为坐标算符的函数，肯定跟g是对易的，因此这一项等式左右可以抵消，有:

$$\vec{P} = g^\dagger(\vec{P} - \frac{q}{c}\nabla\Lambda)g$$

我们发现等式左边只有正则动量算符，而g是坐标算符的函数，之前我们证明过动量算符与坐标算符函数的对易关系为求导，可以发挥作用，因此我们利用g的幺正性把g放到等号左边去,然后利用对易关系：

$$
\begin{aligned}
g\vec{P}g^\dagger &= (\vec{P} - \frac{q}{c}\nabla\Lambda) \\
gg^\dagger\vec{P} + e^{iS(\vec{x})/\hbar} i\hbar\nabla e^{-iS(\vec{x})/\hbar} &= \\
\vec{P} + e^{iS(\vec{x})/\hbar} e^{-iS(\vec{x})/\hbar}\nabla S(\vec{x}) &= \\
\vec{P} + \nabla S(\vec{x}) &=
\end{aligned}
$$

第二行用到对易关系，并且把g的具体形式放进去了。第三行就是求导结果,然后幺正算符抵消就得到了第四行。对比第一行右侧，很容易就发现S的形式求出来了。

$$
g = \exp\left(i\frac{q}{\hbar c}\Lambda(\vec{x})\right)
$$

课上老师的方案是直接给出这个形式，然后验证是成立的。因此笔者给出了一种似乎合理点的从头推的思路，希望是正确的吧。

最后强调一个性质，上述规范变换之后，尽管Π算符改变了，并且波函数表象也改变了$|\alpha\rangle' = g|\alpha\rangle$，但是我们的证明都是基于平均值,或者说物理量的观测值不变出发的，也就是$\langle\Pi\rangle = \langle\alpha|\Pi|\alpha\rangle$平均值在任何表象下都是不变的，这个假设应该是合理的，因为对电磁场的矢势和标势进行规范变换，不改变物理系统本身的性质。

作业一

2. 作业题二，本周的第二道作业题是这样的。量子力学里时间演化的跃迁概率，是用波函数的内积表示的，即未来时间的波函数跟现在时间的波函数的内积，如果时间演化算符用$U(t,t_0)$表示，给出海森堡和薛定谔绘景下的跃迁概率表达式.

那这个作业相当的“抄书”啊，因为时间演化的跃迁概率在很多的量子化学里都会研究，因为量子化学往往要跑动力学，必然是要用到很多的方法，常用的半经典动力学、混合量子经典动力学、或者是开销极大的路径积分啥的。

首先时间演化算符为什么长成这个指数的形式就懒得写了，千篇一律，关于这块哈密顿如果含时，还得转到路径积分讨论，可以看相关的教材。这里就直接按照$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}$来进行计算。设初始时刻$t_0$的态矢量为$|\psi(t_0)\rangle$，在时间$t$时演化为：

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

跃迁概率就是这个新波函数对原始时刻的波函数内积然后取模方，原始时刻的波函数我们用符号ϕ表示

$$
P_{\phi\to\psi}(t) = \left|\langle\phi|U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle\right|^2 .
$$

这个式子用的时候需要注意一下，要计算跃迁概率的话，应该要做四重积分，其中左右矢量各一次全空间积分，取模又是翻倍积分。因此这个含时演化确实是很高昂的计算开销。如果是量化计算的话，其中

想要拿到波函数又得做一次高精度电子结构计算，这个如果是DFT水平，就是应该是$O(n^4)$复杂度，如果是高级一些有额外任务需求的CASSCF，可能会到$O(n^6)$往上复杂度。

下面我们要在海森堡绘景求跃迁概率。这里注意，海森堡绘景态矢量是不动的，因此上面对态矢量取内积的方式在这里是不能用的。因此我们转而考虑投影算符的形式。

$$|\phi\rangle\langle\phi|_{H(t)} = U^\dagger(t,t_0)|\phi\rangle\langle\phi|U(t,t_0).$$

这里下标$H(t)$表示海森堡绘景的投影算符，没带下标的表示薛定谔绘景投影算符。二者的转化关系是显然学过的。
那显然啊，我们把末矢量投影到这个初矢量上，这不就是跃迁概率嘛

$$P_{\phi\to\psi}(t) = \langle\psi||\phi\rangle\langle\phi|_{H(t)}|\psi\rangle = \langle\psi|U^\dagger(t,t_0)|\phi\rangle\langle\phi|U(t,t_0)|\psi\rangle$$

这个式子跟之前薛定谔的一模一样，这样我们就证明了无论什么绘景，跃迁概率都是不变的。