第一讲

1. 复习测量原理

对于算符 Ω ，在量子态 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 之间的矩阵元 $\langle\beta|\Omega|\alpha\rangle$ 有如下性质：

- $\langle\beta|\Omega|\alpha\rangle = \langle\beta|\cdot\Omega|\alpha\rangle = \langle\beta|\Omega\cdot|\alpha\rangle = (\Omega^\dagger|\beta\rangle)^\dagger\cdot|\alpha\rangle$
- 若 Ω 为厄米算符（即 $\Omega^\dagger=\Omega$ ），则 $\langle\beta|\Omega|\alpha\rangle = (\Omega|\beta\rangle)^\dagger\cdot|\alpha\rangle = \langle\beta|\Omega^\dagger\cdot|\alpha\rangle$ 。

测量原理指出，任意量子态 $|\alpha\rangle$ 可以表示为一组正交归一基 $|q_i\rangle$ 的线性组合，即 $|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N c_i|q_i\rangle$ ，测量时得到本征值 q_i 的概率为 $|c_i|^2$ 。

对于某个可观测量 o ，其期望值 $\langle o\rangle = \langle\alpha|o|\alpha\rangle = \sum_{i,j}\langle\alpha|q_j\rangle\langle q_j|o|q_i\rangle\langle q_i|\alpha\rangle$ ，进一步化简为 $\langle o\rangle = \sum_{i,j}c_j^* c_i q_i\langle q_j|q_i\rangle = \sum_i |c_i|^2 q_i$ 。

此外，在经典力学中，动力学变量 $Q(p,q)$ 随时间的变化满足泊松括号$\{Q,H\}$:

$$\frac{dQ(p,q)}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial q}\frac{dq}{dt} + \frac{\partial Q}{\partial p}\frac{dp}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial q}\cdot\dot{q} + \frac{\partial Q}{\partial p}\cdot\dot{p} = \frac{\partial Q}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial Q}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}$$

而在量子力学中，算符 Ω 随时间的变化为

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\Omega,H] = \frac{1}{i\hbar}(\Omega H - H\Omega)$$

在海森堡绘景中，态矢不随时间变化（ $\frac{d|\alpha\rangle}{dt}=0$ ）；在薛定谔绘景中，态矢随时间变化满足 $\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t} = H|\beta\rangle$ ，虽然两者描述方式不同，但对于可观测量的期望值结果,可以证明是一致的。 下面证明不管是在海森堡绘景下，还是在薛定谔绘景下，上述算符的变化都可以用对易关系来描述。

2. 复习算符时间演化

- **海森堡绘景**：在量子力学里，海森堡绘景和薛定谔绘景通过时间演化算符 $U(t)$ 相联系。设 $|\psi_S(t)\rangle$ 是薛定谔绘景下的态矢，$|\psi_H\rangle$ 是海森堡绘景下的态矢，Ω_S 是薛定谔绘景下的算符，$\Omega_H(t)$ 是海森堡绘景下的算符，则有：
  $|\psi_H\rangle = U^\dagger(t)|\psi_S(t)\rangle$，$\Omega_H(t) = U^\dagger(t)\Omega_S U(t)$
  其中时间演化算符 $U(t)$ 满足薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t} = HU(t)$，其共轭形式为 $-i\hbar\frac{\partial U^\dagger(t)}{\partial t} = U^\dagger(t)H$（当然, H 是厄米算符，即 $H^\dagger = H$）。
- 算符的期望值随时间的变化为

$$\frac{d\langle Q\rangle}{dt}=\frac{d\langle\alpha|Q|\alpha\rangle}{dt}=\frac{d\langle\alpha|}{dt}Q|\alpha\rangle+\langle\alpha|\frac{dQ}{dt}|\alpha\rangle+\langle\alpha|Q\frac{d|\alpha\rangle}{dt}$$

利用海森堡绘景态矢量是固定的，不随时间变化，因此三项求导只剩下对算符的求导。我们把这里的算符从海森堡形式用时间演化算符展开成薛定谔绘景算符的形式。对 $Q_H(t)=U^\dagger(t)Q_SU(t)$ 关于时间 t 求导，根据求导的乘积法则 $\frac{d(ABC)}{dt}=\frac{dA}{dt}BC+A\frac{dB}{dt}C+AB\frac{dC}{dt}$，这里 $A=U^\dagger(t)$，$B=Q_S$（Q_S 不显含时间，即 $\frac{dQ_S}{dt}=0$），$C=U(t)$，可得：

$$\frac{dQ_H(t)}{dt}=\frac{\partial U^\dagger(t)}{\partial t}Q_SU(t)+U^\dagger(t)\frac{\partial Q_S}{\partial t}U(t)+U^\dagger(t)Q_S\frac{\partial U(t)}{\partial t}$$

由于薛定谔算符是不含时间的，因此$\frac{\partial Q_S}{\partial t}=0$，则：

$$\frac{dQ_H(t)}{dt}=\frac{\partial U^\dagger(t)}{\partial t}Q_SU(t)+U^\dagger(t)Q_S\frac{\partial U(t)}{\partial t}$$

将 $i\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t}=HU(t)$ 和 $-i\hbar\frac{\partial U^\dagger(t)}{\partial t}=U^\dagger(t)H$ 代入上式：

$$\begin{aligned}\frac{dQ_H(t)}{dt}&=\frac{-1}{i\hbar}U^\dagger(t)HQ_SU(t)+\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)Q_SHU(t)\\&=\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)(Q_SH-HQ_S)U(t)\\&=\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)Q_SHU(t)-U^\dagger(t)HQ_SU(t)\\&=\frac{1}{i\hbar}U^\dagger(t)Q_SU(t)U^\dagger(t)HU(t)-U^\dagger(t)HU(t)U^\dagger(t)Q_SU(t)\\&=\frac{1}{i\hbar}Q_HH-HQ_H\end{aligned}$$

这里倒数第二行用到了插入单位算符$I=U^\dagger U$。最后一行用到将薛定谔算符换成海森堡算符，并且注意时间演化算符显然与哈密顿算符H对易，因此$U^\dagger(t)HU(t)=H$,于是，下面代回去算符期望值公式，得到:

$$\frac{d\langle\alpha\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha|[Q,H]|\alpha\rangle$$

这里再次强调定义，其中 $Q^{(H)}=U^\dagger Q^{(S)}U$ 为海森堡绘景下的算符（ U 是时间演化算符，满足 $|\alpha,t\rangle=U|\alpha,0\rangle$ 且 $U^\dagger U=1$ ）

- 这个式子刚好就是第一节测量理论里，理论力学泊松括号修改为对易关系的形式；这某种意义上说明了理论力学到量子力学，似乎存在着哈密顿量对应哈密顿算符、泊松括号对应算符对易关系的联系。

- **薛定谔绘景**：态矢随时间变化,而算符不随时间显式变化,事实上这个应该是入门时最先学的绘景,显然对时间的求导现在剩下两项

$$\frac{d\langle Q\rangle_S}{dt}=\frac{d\langle\alpha|}{dt}Q|\alpha\rangle+\langle\alpha|Q\frac{d|\alpha\rangle}{dt}$$

考虑最原始的薛定谔方程，其形式用右矢和左矢量表示为

$$H|\alpha\rangle=i\hbar\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t}\qquad\langle\alpha|H^\dagger=-i\hbar\frac{\partial\langle\alpha|}{\partial t}$$

其中哈密顿算符H由于一般我们认为是能量的本征算符，当然是厄密的，故

$$H|\alpha\rangle=i\hbar\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t}\qquad\langle\alpha|H=-i\hbar\frac{\partial\langle\alpha|}{\partial t}$$

由于态矢量一般我们认为是一个随时间演化的函数，它的演化只与时间t这一个变量有关，因此偏导和求导dt没有区别,于是上面我直接把左右矢代回去，可以得到

$$\begin{aligned}\frac{d\langle Q\rangle_S}{dt}&=\frac{-1}{i\hbar}\langle\alpha|HQ|\alpha\rangle+\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha|QH|\alpha\rangle\\&=\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha|(QH-HQ)|\alpha\rangle\\&=\frac{1}{i\hbar}\langle\alpha|[Q,H]|\alpha\rangle\end{aligned}$$

3. 复习不同表象

离散谱 H 表象下

设 $|\alpha\rangle=\sum_j c_j|a_j\rangle$ ，则 $\langle a_i|\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t}=\langle a_i|H|\alpha\rangle$中， 将$|\alpha\rangle$展开，对时间求导链式法则，利用基矢量不随时间变化的性质，系数关系得到

$$i\hbar\cdot\dot{c}_i=\sum_j H_{ij}c_j$$

或者张量的形式

$$i\hbar\dot{c}^i=\sum_j H^i_jc^j$$

连续谱 r 表象下

$|\alpha\rangle=\int dr|r\rangle\langle r|\alpha\rangle=\int dra(r)|r\rangle$ 。需要注意的是，不要漏了右矢$|r\rangle$和积分变量dr. 显然对于连续谱的位置r有正交关系$\langle r'|r''\rangle=\delta(x'-x'')$ 。下面我们考虑

$$i\hbar\frac{\partial|\alpha\rangle}{\partial t}=H|\alpha\rangle$$
$$i\hbar\int dr\frac{\partial a(r)|r\rangle}{\partial t}=H\int dra(r)|r\rangle$$

第一行第二行是左右两侧都用连续表象展开的结果，下面我们进一步考虑第二行等式右侧的表述，将哈密顿换个地方，之后插入单位算符:

$$H\int dra(r)|r\rangle=\int drH|r\rangle a(r)=\iint drdr'|r'\rangle\langle r'|H|r\rangle a(r)$$

于是往回代入，得到：

$$i\hbar\int dr\frac{\partial a(r)|r\rangle}{\partial t}=\iint drdr'|r'\rangle\langle r'|H|r\rangle a(r)$$

式子右边是r'上的分量，我们希望式子左边也是这样的分量，于是插入单位算符$I=\int dr'|r'\rangle\langle' r|$(当然这一步本质上其实就是取投影)，利用正交性结果为：

$$i\hbar\int dr'\frac{\partial a(r')}{\partial t}|r'\rangle=\iint drdr'|r'\rangle\langle r'|H|r\rangle a(r)$$

那么两边关于r'的分量现在是一样的，现在提取出分量来，不需要取dr'积分了，得到系数关系为:

$$i\hbar\frac{\partial a(r')}{\partial t}=\int dr\langle r'|H(x,p)|r\rangle a(r)=\hat{H}a(r)$$

这里将哈密顿算符H的函数变量显示写了出来，其与正则坐标和动量有关；随后我们可以定义对于坐标表象的哈密顿算符

$$\hat{H}=\langle r'|H(x,p)|r\rangle$$

于是仿照之前离散表象的系数演化公式，即张量求和约定的形式，本质上这里就会变成一个积分号

$$i\hbar\dot{a}(r') = \int dr\hat{H}a(r)$$

这里的分量$a(r)$，也称为坐标表象波函数，而哈密顿量正是我们之前在初等量子力学一开始学过的哈密顿算符，在坐标表象下有:

$$\hat{H} = \langle r'|H(x,p)|r\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r)\right]\delta(r'-r)$$

读者如果无法认可这里突然出现的狄拉克函数，或者说认为我们之前根本没有推导过动量和坐标算符的具体形式(尽管初等量子力学里直接给出了)，这里不可以这么写，那么这种想法是对的。这个问题我们将在下一节讨论，或者读者可以参考喀兴林老师的《高等量子力学》的第一二章。

把狄拉克函数积分掉，最终的方程为:

$$i\hbar\frac{\partial a(r')}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r'}^2 + V(r')\right)a(r')$$

这就是坐标波函数含时薛定谔方程。下面我们开始补充证明为什么算符$\hat{p}$以及$\hat{x}$会出现狄拉克函数以及为什么有偏导产生。

第二讲

4. 正则量子化

在喀兴林老师的《高等量子力学》里第二章开头给出了五条基本假设，其中，基本假设三：在量子力学中，从经典力学的哈密顿量 $H(p,q)$ 过渡到量子力学的算符形式 $H(\hat{p},\hat{q})$ ，其中，坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 满足对易关系 $[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar$ 。这里的对易关系，就是一个假设。下面我们慢慢利用这个假设推导$\hat{p}$算符的坐标表象形式为偏导。这部分内容大部分摘自原书籍。

基于动量算符$\hat{P}$我们构造一个新的指数算符为$Q^\dagger(\xi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\xi P}$

1. - 首先我们考虑对易关系$[X, Q^\dagger(\xi)] = XQ^\dagger(\xi) - Q^\dagger(\xi)X$。
2. - 然后利用已知条件和算符的性质，现在来证明$[X, Q^\dagger(\xi)] = i\hbar\frac{\partial}{\partial P}Q^\dagger(\xi)$:
     - 我们对$Q^\dagger(\xi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\xi P}$进行泰勒展开：$e^{-\frac{i}{\hbar}\xi P} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi P)^n}{n!} = 1 - \frac{i}{\hbar}\xi P + \frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^2P^2}{2!} - \cdots$。
     - 计算$XQ^\dagger(\xi) - Q^\dagger(\xi)X$:
       - $XQ^\dagger(\xi) = X\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi P)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^n}{n!}XP^n$。

- $Q^\dagger(\xi)X=\sum_{n=0}^\infty\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^n}{n!}P^nX$。
- 对于XP^n-P^nX，利用$[X,P]=i\hbar$，通过数学归纳法可以证明$XP^n-P^nX=i\hbar nP^{n-1}$，这个证明在喀兴林老师的课本里有过程，读者自证也不难，或者在本笔记的第六节，里面再次用到这类公式时候会给出一个详细证明。
- 那么$XQ^\dagger(\xi)-Q^\dagger(\xi)X=\sum_{n=1}^\infty\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^n}{n!}(XP^n-P^nX)$。
- 把$XP^n-P^nX=i\hbar nP^{n-1}$代入上式：
  - $XQ^\dagger(\xi)-Q^\dagger(\xi)X=\sum_{n=1}^\infty\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^n}{n!}(i\hbar nP^{n-1})$。
  - 上面式子右侧其实已经看得出来是一个对P求导的结果，即$Q^\dagger(\xi)$关于P求导衍生式子:$i\hbar\frac{\partial Q^\dagger(\xi)}{\partial P}=\sum_{n=1}^\infty\frac{(-\frac{i}{\hbar}\xi)^n}{(n-1)!}(i\hbar)P^{n-1}$

3. 最后得到：
   - 由$[X,Q^\dagger(\xi)]=i\hbar\frac{\partial Q^\dagger(\xi)}{\partial P}=\xi Q^\dagger(\xi)$

在坐标表象$|x\rangle$上利用上述对易关系，得

$$\begin{aligned}XQ^\dagger(\xi)|x\rangle&=Q^\dagger(\xi)X|x\rangle+\xi Q^\dagger(\xi)|x\rangle\\&=(x+\xi)Q^\dagger(\xi)|x\rangle\end{aligned}$$

由此式可见，若$|x\rangle$是X的本征矢量，则$Q^\dagger(\xi)|x\rangle$也是本征矢量；若x是X的一个本征值，则$x+\xi$也是一个本征值。既然ξ为任意实数时上述推理均能成立，就可以得出结论：位置算符X的本征值可取一切实数。这一结论说明，在量子力学中粒子位置的可取值与经典力学中的情况并无不同。

此外也可以知道，X的一个本征矢量$|x\rangle$被算符$Q^\dagger(\xi)$作用后，可得出另一个本征矢量，其本征值为$x+\xi$：

$$Q^\dagger(\xi)|x\rangle=|x+\xi\rangle$$

$Q^\dagger(\xi)$的幺正性是显然的(但注意其不是厄米的)，因此$|x+\xi\rangle$也是归一化的。我们称$Q^\dagger(\xi)$为作用于位置本征矢量上的上升算符；由上式的左矢形式

$$\langle x|Q(\xi)=\langle x+\xi|$$

可知，算符$Q(\xi)$是左矢$\langle x|$的上升算符。

此外显然还有

$$\begin{aligned}Q(\xi)|x\rangle=|x-\xi\rangle\\\langle x|Q^\dagger(\xi)=\langle x-\xi|\end{aligned}$$

可见算符$Q(\xi)$是右矢$|x\rangle$的下降算符，而$Q^\dagger(\xi)$是左矢$\langle x|$的下降算符。

对于动量P也可以作类似的讨论。引入算符

$$T^\dagger(\pi) = e^{\frac{i}{\hbar}\pi X}, \quad T(\pi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\pi X}$$

式中π为一实数，则有

$$\begin{aligned} T^\dagger(\pi)|p\rangle = |p+\pi\rangle, \quad T(\pi)|p\rangle = |p-\pi\rangle \\ \langle p|T^\dagger(\pi) = \langle p-\pi|, \quad \langle p|T(\pi) = \langle p+\pi| \end{aligned}$$

下面，我们讨论坐标表象的位置算符X的形式。首先位置算符在自己的表象，也就是位置表象，当然是满足$\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle$。不过我们最好将算符改为矩阵元的形式，因为后续会用到，那么我们插入单位算符:

$$\int dx'|x'\rangle\langle x'|\hat{X}|x\rangle = x|x\rangle$$

用左矢$\langle x''|$作用到上式两边，得到：

$$\begin{aligned} \int dx'\langle x''|x'\rangle\langle x'|\hat{X}|x\rangle &= x\langle x''|x\rangle \\ \int dx'\delta(x''-x')\langle x'|\hat{X}|x\rangle &= x\delta(x''-x) \\ \langle x''|\hat{X}|x\rangle &= x\delta(x''-x) \end{aligned}$$

上面利用了坐标本征态的正交归一性，连续谱下的本征态的正交归一性正是用狄拉克函数的形式。因此我们得到了位置算符的矩阵元表示。这里的狄拉克函数也回答了上一节中，坐标相关算符$\hat{V}(x)$带有狄拉克函数的问题。下面我们回答动量算符的具体形式，既要回答其带狄拉克函数，又要回答其是偏导形式。

我们的目标是得到动量算符在坐标表象的具体形式，又因为根据本征态性质的假设，动量算符在自身的动量表象的形式毋庸置疑是已知的简单式子$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$，那么我们其实只要找到从动量表象到坐标表象的变换矩阵即可，也就是我们要求出$\langle x|p\rangle$，将其作用于坐标表象，然后对坐标积分，就会变成动量表象。为求动量本征矢量$|p\rangle$在位置表象的形式$\langle x|p\rangle$，令$|0_x\rangle = |x=0\rangle$表示算符$X$的本征值为零的本征矢量，$|0_p\rangle = |p=0\rangle$表示算符$P$的本征值为零的本征矢量：

$$
\begin{aligned}
\langle x|p\rangle &= \langle x|T^{\dagger}(p)|0_p\rangle = \langle x|e^{\frac{i}{\hbar}pX}|0_p\rangle \\
&= \langle x|e^{\frac{i}{\hbar}px}|0_p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}\langle x|0_p\rangle \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}px}\langle 0_x|Q(x)|0_p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}\langle 0_x|e^{\frac{i}{\hbar}xP}|0_p\rangle \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}px}\langle 0_x|0_p\rangle
\end{aligned}
$$

第一行用到动量上升算符的定义并且代入算符具体形式。第二行将其算符往左作用变为指数上本征值x，然后提取出本征值。第三行用到坐标上升算符的定义改写左矢，然后将算符作用于右矢，右矢此时动量p为0，因此得到本征值是$e^{\frac{i}{\hbar}x0}=1$，也就是得到了最后一行。我们继续想个办法求最后一行里内积部分，考虑动量本征态的正交归一性，即狄拉克函数:

$$
\begin{aligned}
\delta(p-p') = \langle p'|p\rangle &= \int \langle p'|x\rangle\langle x|p\rangle \mathrm{d}x \\
&= \int e^{-\frac{i}{\hbar}p'x}e^{\frac{i}{\hbar}px}|\langle 0_x|0_p\rangle|^2 \mathrm{d}x \\
&= |\langle 0_x|0_p\rangle|^2 \int e^{-\frac{i}{\hbar}(p'-p)x}\mathrm{d}x \\
&= |\langle 0_x|0_p\rangle|^2 2\pi\hbar\delta(p-p')
\end{aligned}
$$

第二行用到了上面证明过的内积结论直接代入，第三行提取无关项，第四行利用广义函数的定义，写成狄拉克函数的形式。最后，消去狄拉克函数最终得到:

$$
\langle 0_x|0_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}
$$

那么我们此时就得到了动量本征矢量和坐标本征矢量内积的结果：

$$
\langle x|p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}
$$

终于，前期准备差不多了，现在我们补充一下动量表象动量算符的矩阵元形式，这个式子跟之前推导坐标算符坐标表象矩阵元的过程没有区别，因此是显然的。

$$
\langle p'|\hat{P}|p\rangle = p\delta(p'-p)
$$

现在，我们将这个式子左边插入一个动量和坐标的内积，右边也插入一个内积，就可以得到坐标表象的动量算符:

$$
\begin{aligned}
P_{x'x} = \langle x'|P|x\rangle &= \iint \langle x'|p'\rangle \mathrm{d}p' \langle p'|P|p\rangle \mathrm{d}p \langle p|x\rangle \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint e^{\frac{i}{\hbar}p'x'} p\delta(p'-p) e^{-\frac{i}{\hbar}px} \mathrm{d}p' \mathrm{d}p \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{\frac{i}{\hbar}(x'-x)p} p \mathrm{d}p = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\right) 2\pi\hbar\delta(x'-x) \\
&= -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x'-x) \\
&= \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x'-x)
\end{aligned}
$$

第二行代入了动量算符矩阵元，第三行对狄拉克函数积分消元，随后利用狄拉克函数的定义改写指数函数，第四行简单合并同类项得到结果，第五行是换了个偏导变量。最终，这就证明了动量算符在坐标表象下是微分算符。并且这里的狄拉克函数，以及上面证明的坐标算符矩阵元的狄拉克函数，这就回答了上一节的问题。

在课上，教师展示了另外一种推法，但是笔者没看明白，觉得不太严格，其过程如下，同样对易关系:

$$
\begin{aligned}
\hat{x}\hat{p}\left|\psi\right\rangle &= (\hat{p}\hat{x} + [\hat{x},\hat{p}])\left|\psi\right\rangle \\
&= \hat{p}\hat{x}\left|\psi\right\rangle + i\hbar\left|\psi\right\rangle
\end{aligned}
$$

下一步移项:

$$
\begin{aligned}
(\hat{x}\hat{p} - i\hbar)\left|\psi\right\rangle &= \hat{p}\hat{x}\left|\psi\right\rangle \\
(\hat{x}\hat{p} - i\hbar\frac{\partial x}{\partial x})\left|\psi\right\rangle &= \hat{p}(x\left|\psi\right\rangle)
\end{aligned}
$$

然后就是注意到如果$\hat{p}$是微分算符，那么上面的式子是成立的。但是貌似这个不太像推导...也有可能笔者没有听清听懂。但是反正喀兴林老师的书也有另一套严格地证明，条条大路通罗马嘛，就没太大必要纠结了。

5.复习带电粒子在电磁场中运动

根据牛顿力学，带电粒子的运动方程为:

$$
m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E} + \frac{q}{c}\dot{\vec{r}} \times \vec{B}
$$

其对应的理论力学中，哈密顿量的形式在之前的课程中已经学过，为:

$$H=\frac{1}{2\mu}(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})^2+q\phi \qquad \vec{B}=\nabla\times\vec{A} \qquad \vec{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

我们简单检验一下由哈密顿量可以还原回牛顿第二定律，由正则方程

$$\dot{\vec{r}}=\frac{\partial H}{\partial\vec{p}}=\frac{1}{m}(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})$$

移项质量有:

$$m\dot{\vec{r}}=(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})$$

左右两边都是动量的量纲，实际上，我们常常把左边称为机械动量，记作$\vec{\Pi}$；右边的$\vec{p}$是正则动量，或者称广义动量。然后我们两边对时间求导:

$$m\ddot{\vec{r}}=\frac{d\vec{\Pi}}{dt}=\vec{F}=\dot{\vec{p}}-\frac{q}{c}\frac{d\vec{A}}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial\vec{r}}-\frac{q}{c}\frac{d\vec{A}}{dt}$$

最后一步用到正则方程。下面我们要求出两个偏导，就可以验证是否长得跟牛顿定律一样了。首先考虑正则方程项,慢慢来(如果太快，后面可能会因为指标缩并导致出错)，先简单考虑对r的分量x的求导

$$-\frac{\partial H}{\partial x}=-q\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{1}{m}(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})\cdot\frac{q}{c}\cdot\frac{\partial\vec{A}}{\partial x}=-q\frac{\partial\phi}{\partial x}+\dot{\vec{r}}\cdot\frac{q}{c}\cdot\frac{\partial\vec{A}}{\partial x}$$

最后一步用到了机械动量的代入。我们观察式子的求和符号，矢势$\vec{A}$实际上有三个分量A_x,A_y,A_z，这里对x的求导会带来三项，因此如果是对r的求导，会带来九项，这其实是张量外积，不是之前常用的梯度和旋度作用，这九项是要跟前面的机械动量点乘缩并的，那么究竟是矢势$\vec{A}$的分量A_x,A_y,A_z被缩并，还是坐标空间x,y,z被缩并?处理要是跳步了，就容易出错。

因此，我们强调一下原始哈密顿量的平方的本质，其实是内积操作，哈密顿量是一个标量

$$\sum_i(p_i-\frac{q}{c}A_i)(p^i-\frac{q}{c}A^i)$$

那么这个内积被求偏导，链式法则是不改变这种内积缩并的，最终偏导结果相当于标量被偏导，因此矢量分量由∇决定，因此偏导分量是不进行缩并的，有:

$$-\frac{\partial H}{\partial r_i} = -q\frac{\partial \phi}{\partial r_i} + \frac{q}{c}\sum_{k=1}^{3}\dot{r}_k\frac{\partial A^k}{\partial r_i}$$

如果考虑把$\vec{A}$写成逆变张量A^k,求导算子写成协变作用$(\nabla A)_i^k$,那么与机械动量的缩并就是把机械动量看成了协变张量 $\dot{r}_k(\nabla A)_i^k = \dot{r}_k\nabla_i A^k$

我们总是喜欢∇算子的，因此稍微给上式换一个表述：

$$-\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -q\nabla\phi + \frac{q}{c}\sum_i \vec{\dot{r}}_i(\nabla\vec{A}^i) \tag{1}$$

上面我们显式地写出了求和符号的求和指标，就是为了避免搞混缩并对象(后文会有对比)，或者干脆我们就换个顺序就没这个烦恼了,早该写成这样了。

$$-\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -q\nabla\phi + \frac{q}{c}\nabla(\vec{\dot{r}}\cdot\vec{A}) \tag{2}$$

下面我们考虑矢势时间全微分的项，首先矢势三个分量都是坐标的函数，坐标是时间的函数，因此要用到链式法则展开，有：

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \frac{\partial\vec{A}}{\partial\vec{r}}\frac{\partial\vec{r}}{\partial t} = \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \vec{\dot{r}}\cdot\nabla\vec{A} = \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \nabla\vec{A}\cdot\vec{\dot{r}}$$

上面最后一个等号要表达的物理意义本身是一样的，意思是先对矢势$\vec{A}$求梯度张量，再作用于机械动量，但是出于惯例，左边在流体力学、连续介质力学中经常使用。但是笔者更倾向于右边，因为更符合逆变张量$\vec{\dot{r}}$写作列向量放在矩阵$\nabla\vec{A}$右侧的约定，符合乘法法则。而在矩阵的语言里，如果采取流体力学常用的形式，写在左边，那么容易变成行向量的作用，那么缩并就反了。具体而言,我们期望的矩阵对列向量的缩并是：

$$((\nabla\vec{A})\cdot\vec{\dot{r}})^i = \partial_j A^i\dot{r}^j \tag{3}$$

因为链式法则展开前的矢势$\frac{d\vec{A}}{dt}$，该式子拥有的分量当然是对A_x, A_y而言的，因此期望的结果里A_x是不进行缩并的。另一方面，链式法则插入中间量r，这个r的分量，总是一个在分母偏导一个在分子偏导，是需要x, y, z一一对应的，因此是对坐标进行缩并的。综上所述，我们期望的缩并最好还是写成将r当成逆变张量的形式,放在式子的最右边。

但是啊，我们换个角度，流体力学介质力学里的表述，按照如下的先运算点积来看待，貌似是不会引起歧义的，因此也有可取之处，只要先运算点积就行。

$$\partial_j\dot{r}^j A^i = (\dot{r}\cdot\nabla)\vec{A} \tag{4}$$

但是万一我们先运算了张量积，后运算点积的时候,因为$\dot{r}$写在左边，当成行向量作为协变张量存在,那么就可能搞错了缩并对象，搞成了对A^j的缩并，于是现在变为：

$$\boxed{(\vec{\dot{r}} \cdot \nabla \vec{A})_i = \dot{r}_j \partial_i A^j}$$

这个式子跟之前的正则方程项的张量，式(1) 是一模一样的，正是因为我们搞混了缩并的对象导致的，取与之前式子(1)相减，这会直接导致下面这个不该成立的式子成立，错误原因在于理解错了下面第二项的缩并对象:

$$\boxed{\sum_i \vec{\dot{r}}_i (\nabla \vec{A}^i) - \vec{\dot{r}} \cdot \nabla \vec{A} = 0}$$

因为这个式子实际上不是零，而是是双叉乘公式的一种表述：

$$\sum_i A_i \mathbf{B} C^i - \mathbf{A} \cdot \mathbf{BC} = \mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C})$$

上面的第一项是式(1)，第二项是式子(4),正确的结果应该是

$$\sum_i \vec{\dot{r}}_i (\nabla \vec{A}^i) - (\vec{\dot{r}} \cdot \nabla) \vec{A} = \vec{\dot{r}} \times (\nabla \times \vec{A})$$

双叉乘公式还有另外一种更常用表述：

$$\mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C})$$

上面第一项是式(2),第二项是式(4),结果是完全一样的。

这里再次提一下式(1)(2)的联系，式(1)的优势是简单易得，只要把微分号放进原本张量内积符号里面就行；式(2)的优势是不容易引起混淆，很容易看出缩并对象。而式(3)(4)中，式(3)的优势是符合矩阵作用于列向量的写法顺序，式(4)的优势是符合惯用约定，同时只要先运算点积，不引起歧义，那么这个其实更容易看出缩并对象。

最后，我们把正则方程微分结果和矢势微分结果结合起来，注意正负号，利用双叉乘公式，可以得到:

$$m\ddot{\vec{r}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} - \frac{q}{c}\frac{d\vec{A}}{dt} = -q(\nabla\phi + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) + \frac{q}{c}\vec{\dot{r}} \times (\nabla \times \vec{A})$$

往回代入矢势和标势的定义，就验证了从哈密顿量能拿到牛顿定律，说明这个哈密顿量是正确的。

6.带电粒子电磁场运动量子化

有了哈密顿量，自然就可以进行量子化，显然我们可以写出 Schrödinger 方程和其算符：

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

在坐标表象下作用于坐标波函数的哈密顿算符形式为

$$\langle\vec{x}'|\hat{H}|\vec{x}\rangle=\left[\frac{1}{2\mu}\left(-i\hbar\nabla_{\vec{x}'}-\frac{q}{c}\vec{A}(\vec{x}')\right)^2+q\phi(\vec{x}')\right]\delta(\vec{x}'-\vec{x}).$$

即用把动量替换成了动量算符，坐标变成坐标算符。这就是正则量子化，一次量子化。其中矢势和标势的形式下面注意事项会讨论。作用于坐标波函数时候把积分$\int dx$用狄拉克函数消去，得到：

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{x}')}{\partial t}=\hat{H}\psi(\vec{x}')=\left[\frac{1}{2\mu}\left(-i\hbar\nabla_{\vec{x}'}-\frac{q}{c}\vec{A}(\vec{x}')\right)^2+q\phi(\vec{x}')\right]\psi(\vec{x}').$$

- 注意事项：
- i. 这里直接把理论力学的哈密顿量改为量子力学的哈密顿算符，修改了动量和坐标部分是没问题的。问题出在电磁场部分，也就是矢势$\vec{A}$和标势ϕ，尽管这两个也是坐标的函数，但是在标准的量子力学里，我们这里把他们视作外场，不需要进行量子化，不需要变成矢势算符。我们要做的只是，在经典力学里把坐标放到矢势标势里面，那么在量子力学里，把坐标算符放到矢势标势里面，也就是说，矢势和标势现在是坐标算符的函数，其可以泰勒展开为无数个坐标算符。如果要考虑电磁场量子化，也就是量子化电磁场（如 QED），这应该是超出了本课程要求的，对于量子化电磁场，deepseek给出的回答是
  - **量子场论扩展**：若需量子化电磁场（如 QED），则 $\vec{A}$ 需展开为光子算符的叠加：

    $$\vec{A}(\vec{x})=\sum_\lambda\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}\left(\epsilon_\lambda(\vec{k})a_\lambda(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}+\text{h.c.}\right),$$

    但此内容超出当前非相对论性量子力学的范畴。
  - 上面就是AI给出的量子化回答，笔者啥也看不懂。但总之在我们这课程里，把电磁场视为经典的，无需量子化，因此矢势的作用机制，其实就是简单的乘法机制。即取出波函数在这个点的概率密度，然后乘以矢势在这个点的取值即可。那么自然，矢势和标势的矩阵元是很容易仿照之前推导坐标算符动量算符矩阵元的过程推导出来的，并且更简单，因为他们作用于波函数直接相乘即可，那么拿到矩阵元之后，哈密顿矩阵元自然如上就有了。

- 作用上这似乎跟位置算符有点相似，因为二者都是给一个点取值用的。但是差别还是挺大，因为位置算符取出的是位置，这是粒子内禀属性，而矢势取出这个动作得到的是矢势函数本身的结果，这是外加电磁场的属性。另一方面，坐标算符对应坐标本征态，可以张成空间，但是矢势不是算符，没有可能张成空间。

- ii. 关于矢势和动量算符的对易关系。矢势本身虽然是经典的，但是之前我们也说了，其作用就是提取波函数的坐标代入场函数里给出各个分量的结果，那么尽管本质上不同于位置算符，但是其可以看作是位置算符的一种叠加形式，例如如果取标势的定义为$\phi(x)=x$，那么其作用于波函数的结果就是取出x，这就跟位置算符看上去没区别了，因此求对易关系起来跟位置是差不多的,直接照猫画虎注意一下分量的处理就行

  $$\vec{p}\cdot\vec{A}\psi=\sum_{i,j=1}^{3}p_i\cdot A_j\psi=\sum_{i,j=1}^{3}[(-i\hbar\nabla_i)\cdot A_j]\psi+A_j\cdot(-i\hbar\nabla_i)\psi$$

  那么对易关系结果，用矢量的表示为:

  $$\left[\vec{p},\vec{A}\right]=-i\hbar\nabla\cdot\vec{A}$$

  或者用简单点的标量表示:

  $$[p_i,A_j]=-i\hbar\nabla_i\cdot A_j\delta_{ij}$$

  - 有的同学可能不满意上面的一个“跳步”，即无法接受标势算符跟动量算符的对易关系是求导，下面我们来稍微严格一点地证明。类比一个变量为坐标的函数的泰勒展开，我们考虑一个变量为坐标算符的函数的泰勒展开

  - $$f(\hat{\vec{x}})=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(\vec{a})}{n!}(\hat{\vec{x}}-\vec{a})^n$$

    其中 $f^{(n)}(\vec{a})$ 是函数 f 在点 $\vec{a}$ 处的 n 阶导数，$(\hat{\vec{x}}-\vec{a})^n$ 表示坐标算符与常数向量 $\vec{a}$ 的差的 n 次幂。那么这个函数与动量的对易式子为

$$
\begin{aligned}
\left[p_i, f(\hat{\vec{x}})\right] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(\vec{a})}{n!} \left[p_i, (\hat{\vec{x}} - \vec{a})^n\right] \\
&= -i\hbar \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(\vec{a})}{(n-1)!} (\hat{x}_i - a_i)^{n-1} \\
&= -i\hbar \nabla_i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(\vec{a})}{n!} (\hat{x}_i - a_i)^n \\
&= -i\hbar \nabla_i f(\hat{\vec{x}})
\end{aligned}
$$

第一行到第二行用到了一个数学归纳法得出的结论，这个结论是纯数学的，证明见后面附文，有点无聊，于是用deepseek写的。但我们这个地方的处理，坐标算符采用矢量形式，因此注意一下用完对易关系后只剩下跟动量相同分量的部分了。第二行到第三行是等价的，因为第二行长得就像第三行的求导，于是根据定义就得到了第四行。那么如果对易式子里不再是动量算符的分量，结果也自然就是对应的具有三个分量的求导∇，这样就证明了标势和矢势的动量对易关系。

- 上面证明的是动量算符与坐标算符函数的对易关系，实际上还有一个对易关系是坐标算符与动量算符函数的对易关系，这个我们之前遇到过，在第四节是出现过一次的，其更一般的形式为$[X, Q(p)] = i\hbar\frac{\partial Q(p)}{\partial p}$，读者自证是不难的，而且这也很有意义，多练多算。

- iv. 不过我们又知道，矢势$\vec{A}$的选取具有很大的任意性，一般而言我们往往会采用库伦规范，使得额外满足条件$\nabla \cdot \vec{A} = 0$。那么在这种库伦规范的条件下，其自然就对易了

作业一

1. 有一道作业题是这样的，在经典电磁场里有几率守恒方程的形式为

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

这个守恒在各大基础教材都有证明。不过，这个方程在标准量子力学里，也就是上面提到的哈密顿和波函数里，也是成立的，这时其中的各项的含义如下

$$
\rho = \psi^* \psi \qquad \vec{j} = \frac{1}{2\mu}(\psi^* \vec{\Pi} \psi + \psi \vec{\Pi}^* \psi^*) \qquad \vec{\Pi} = -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\vec{A}
$$

作业就是证明这个式子成立。把时间求导换成哈密顿算符，直接展开大力出奇迹就行。下面我们给出答案，读者看答案前应该自己先做一遍。

首先时间偏导链式法则:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left(\psi^* \hat{H}\psi - \psi \hat{H}^* \psi^*\right).$$

这里注意链式法则应该是加法，但是复共轭的薛定谔方程会带来负号，因此符号不要搞错了。然后把哈密顿的形式代进入，注意标量部分的标势，肯定会减法抵消，而机械动量算符平方之后有四项，其中矢势平方项也会因为减法抵消，因此还剩下三项，即

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\mu i\hbar}\Big[-\hbar^2(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ +i\hbar q/c\Big(\psi^*(\nabla\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\nabla)\psi \\ +\psi(\nabla\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\nabla)\psi^*\Big)\Big]\end{aligned}$$

注意一下式子里的∇如果是在$\vec{A}$前面的，其会作用于整个$\vec{A}\psi$，现在式子有点复杂，我们不知道化简方向，因此转而先把概率流密度也展开看看

$$\vec{j} = \frac{1}{2\mu}\left[-i\hbar(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{q}{c}\psi^*\vec{A}\psi - \frac{q}{c}\psi\vec{A}\psi^*\right].$$

取散度时候要注意上面本质上都是乘积形式，因此要注意链式法则，我们先看前面一部分的散度结果：

$$\nabla\cdot\vec{j}_1 = \frac{1}{2\mu}\left[-i\hbar(\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi) - \nabla\cdot(\psi\nabla\psi^*))\right].$$

直接展开，因此

$$\nabla\cdot\vec{j}_1 = \frac{1}{2\mu}\left[-i\hbar(\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi + \psi^*\nabla^2\psi - \nabla\psi\cdot\nabla\psi^* - \psi\nabla^2\psi^*)\right].$$

注意到 $\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi = \nabla\psi\cdot\nabla\psi^*$这两项相消，得到：

$$\nabla\cdot\vec{j}_1 = \frac{1}{2\mu}\left[-i\hbar(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*)\right].$$

然后我们看看后面一部分散度

$$\nabla\cdot\vec{j}_2 = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{q}{c}(\nabla\cdot(\psi^*\vec{A}\psi) + \nabla\cdot(\psi\vec{A}\psi^*))\right].$$

同样也是链式法则展开，得到

$$\nabla \cdot \vec{j}_2 = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{q}{c}(\nabla\psi^* \cdot \vec{A}\psi + \psi^*\nabla\cdot(\vec{A}\psi) + \nabla\psi\cdot\vec{A}\psi^* + \psi\nabla\cdot(\vec{A}\psi^*))\right].$$

现在这个有点复杂，我们好像没啥思绪，但其实不是，因为我们已经距离成功很近了，这是因为上面第一部分的散度$\nabla \cdot \vec{j}_1$，已经形式上跟密度微分的第一项长得只差一个符号，这部分已经可以宣告结束了。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2\mu i\hbar}&\left[-\hbar^2(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*)\right.\\ &+i\hbar q/c\left(\psi^*(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi\right.\\ &\left.\left.+\psi(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi^*\right)\right]\end{aligned}$$

那么现在我们这第二部分的思四项，我们就需要凑成密度微分的第二项的取负即可。也就是要凑出来：

$$-\nabla\cdot\vec{j}_2 = \frac{q}{2c\mu}\left(\psi^*(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi + \psi(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi^*\right)$$

但是呢其实已经结果差不多出来了，系数部分已经满足我们就不看系数了，重新给$\nabla\cdot\vec{j}_2$的项排序

$$\begin{aligned}\psi^*\nabla\cdot(\vec{A}\psi) + \nabla\psi\cdot\vec{A}\psi^* + \psi\nabla\cdot(\vec{A}\psi^*) + \nabla\psi^*\cdot\vec{A}\psi =&\\ \psi^*(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi + \psi(\nabla\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\nabla)\psi^*&\end{aligned}$$

上面这个顺序，第一行$\nabla\cdot\vec{j}_2$的第一二三四个加号分别对应下面一行拆完括号的加号，这是因为点乘是可以换顺序的嘛，第一项对应是显然的，第二项对应是换了一下点乘前后，实际上是一个东西，第三第四项同理，是一样的。而下面一行正好就是之前要证明的密度微分里的项，于是证毕。

数学归纳法证明 $\left[p_i, x_j^n\right] = -ni\hbar x_j^{n-1}\delta_{ij}$

1. 基例：对于 $n=1$，

$$[p_i, x_j] = -i\hbar\delta_{ij}.$$

2. 归纳假设：假设对于 $n=k$，有

$$\left[p_i, x_j^k\right] = -ki\hbar x_j^{k-1}\delta_{ij}.$$

3. 归纳步骤：对于 $n = k+1$，

$$\begin{aligned} \left[p_i, x_j^{k+1}\right] &= \left[p_i, x_j \cdot x_j^k\right] \\ &= x_j \left[p_i, x_j^k\right] + \left[p_i, x_j\right] x_j^k \\ &= x_j(-ki\hbar x_j^{k-1}\delta_{ij}) + (-i\hbar\delta_{ij})x_j^k \\ &= -ki\hbar x_j^k\delta_{ij} - i\hbar x_j^k\delta_{ij} \\ &= -i\hbar(k+1)x_j^k\delta_{ij}. \end{aligned}$$

因此，归纳成立。值得一提的是读者也可以类似地证明$[p_i^n, x_j]$的结果

第三讲

7.海森堡绘景带电粒子量子化

上一节我们讨论的是薛定谔绘景下的量子化，拿到了波函数的演化公式。那么这一节很自然的，我们要讨论一下海森堡绘景下，毕竟态矢量不动，那么我们感兴趣的就是算符的演化公式

首先任意算符Q的海森堡绘景算符演化公式是:

$$\frac{dQ}{dt} = [Q, H] + \frac{\partial Q}{\partial t} \qquad H = \frac{1}{2\mu}\left(P - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\phi.$$

那么显然啊，这里的任意算符如果求的是哈密顿算符随时间的演化那当然没意义，因为我们的哈密顿算符显不含时间，肯定是不变的。或者说，哈密顿算符的演化公式，现在已经求出来了，答案是不演化。
好的那么下一步，我们看看体系还有哪些算符，第一个坐标算符$\hat{x}$，第二个经典标势ϕ，第三个正则动量算符$\hat{p}$，第四个机械动量“算符”$\hat{p} - \frac{qA}{c}$，第五个机械动量算符平方，除此之外就没了。

这里第二个标势不是算符，因为之前说过电磁场本身还是经典的。第三个机械动量被打上了引号，也是因为里面带的矢势也不是算符

下面求这些对易关系:第一个坐标算符，毋庸置疑对易关系很容易求出来，因为哈密顿里要么是动量算符，这对易关系的结果$i\hbar$是显然的，要么就是剩下的作为坐标的函数而存在的标势和矢势，显然是对易的，于是这一项很快就可以求出来，过程如下,第一步列出方程，坐标算符不显含时间是显然的

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[x_i, H] + \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[x_i, H]$$

然后哈密顿直接代进去，注意标势显然跟坐标算符对易，就不写这一项了。

$$\frac{dx_i}{dt}=\frac{1}{2i\hbar\mu}[x_i,\left(P-\frac{q}{c}\vec{A}\right)^2]$$

下面我们需要展开算符的平方

$$(\vec{P}-\frac{q\vec{A}}{c})^2=\sum_{i=1}^{3}(P_i-\frac{qA_i}{c})^2$$

直接往回套就是

$$\begin{aligned}\frac{dx_i}{dt}&=\frac{1}{2i\hbar\mu}[x_i,\sum_{j=1}^{3}(P_j-\frac{qA_j}{c})^2]\\&=\frac{1}{2i\hbar\mu}\sum_{j=1}^{3}[x_i,(P_j-\frac{qA_j}{c})](P_j-\frac{qA_j}{c})+(P_j-\frac{qA_j}{c})[x_i,(P_j-\frac{qA_j}{c})]\end{aligned}$$

这里第二行用了对易关系的性质，就是对易式里算符高次幂可以拆出一个放到对易前面和后面相乘再相加的形式，不熟练的同学或者没见过的同学自行证明一下下式即可，不过都学量子力学II了不至于没见过：

$$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$$

现在回到原本对易关系里，显然矢势$\vec{A}$是跟坐标算符对易的，任意的分量都是如此，因此直接不看了，只剩下关键的动量算符与坐标算符的对易关系,这都用了千百回了

$$[x_i,P_j]=i\hbar\delta_{ij}$$

于是原本对易关系里对j的求和显然保留跟i相同的一项，代入对易关系得到

$$\frac{dx_i}{dt}=\frac{1}{2i\hbar\mu}2i\hbar(P_i-\frac{qA_i}{c})=\frac{1}{\mu}(P_i-\frac{qA_i}{c})$$

上述求的是对分量的式子，因此对其他分量也完全一样，最后可以得到矢量的关系式。如果移项质量，得到下面的式子，那么式子左边就是机械动量

$$\mu\frac{d\vec{x}}{dt}=\vec{\Pi}=\vec{P}-\frac{q\vec{A}}{c}$$

从这个意义上，我们在海森堡绘景下从哈密顿出发，计算坐标算符的演化，结果得到了机械动量的定义

下面求其他算符的演化，之前提到的第二个算符是标势，这个跟刚才求得坐标算符没有本质区别，因为本身其也可以看作加大号的坐标算符，坐标算符是取出坐标就直接用，标势算符是取出坐标代入势场得到取值再乘回去，因此过程很无聊，利用一下上一节末尾给出的矢势与动量对易关系(该关系当然对标势也适用)，我们直接给出答案

$$\frac{d\phi}{dt}=\frac{1}{\mu}\sum_{i=1}^{3}(\nabla_i\phi)\cdot(P_i-\frac{qA_i}{c})=\frac{1}{\mu}(\nabla\phi)\cdot(\vec{P}-\frac{q\vec{A}}{c})$$

对于矢势，过程完全一样:

$$\frac{d\vec{A}}{dt}=\frac{1}{\mu}\sum_{i=1}^{3}(\nabla_iA_i)(P-\frac{qA}{c})=\frac{1}{\mu}(\nabla\cdot\vec{A})(\vec{P}-\frac{q\vec{A}}{c})$$

灰色部分已经被删除，这个部分旨在求正则动量的演化方程，本来想大力出奇迹
但是过程实在是太恶心，实际上不如求机械动量快，
因为机械动量可以利用二级结论进行叉乘的化简，
但是正则动量则不行，于是笔者投降了

接下来是之前提到的第三个第四个，正则动量算符和机械动量“算符”的演化方程。考虑到机械动量其中的一部分是正则
\[
\frac{d \vec{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{P},H] = \frac{1}{i\hbar} [\vec{P}, \sum_{i=1}^3 P_
\]
现在有点棘手，但也还好，首先对易第一项是动量直接不管，第五项利用之前的标势对易关系结论，改为求导就行，问

第二项：\(-\frac{qP_iA_i}{c}\)
\[
[P_j, -\frac{qP_iA_i}{c}] = -\frac{q}{c} [P_j, P_iA_i].
\]
利用对易关系 \([P_j, A_i] = -i\hbar \nabla_j A_i\)，有：
\[
[P_j, P_iA_i] = P_i [P_j, A_i] + [P_j, P_i] A_i = P_i (-i\hbar \nabla_j A_i) + 0 = -i\hbar P
\]
因此，
\[
[P_j, -\frac{qP_iA_i}{c}] = -\frac{q}{c} (-i\hbar P_i \nabla_j A_i) = \frac{i\hbar q}{c} P_i \na
\]

第三项：\(-\frac{qA_iP_i}{c}\)
\[
[P_j, -\frac{qA_iP_i}{c}] = -\frac{q}{c} [P_j, A_iP_i].
\]
利用对易关系 \([P_j, A_i] = -i\hbar \nabla_j A_i\)，有：
\[
[P_j, A_iP_i] = A_i [P_j, P_i] + [P_j, A_i] P_i = 0 + (-i\hbar \nabla_j A_i) P_i = -i\hbar (
\]
因此，
\[
[P_j, -\frac{qA_iP_i}{c}] = -\frac{q}{c} (-i\hbar (\nabla_j A_i) P_i) = \frac{i\hbar q}{c} (\nab
\]

第四项：\(\frac{q^2 A_iA_i}{c^2}\)
\[
[P_j, \frac{q^2 A_iA_i}{c^2}] = \frac{q^2}{c^2} [P_j, A_iA_i].
\]
利用对易关系 \([P_j, A_i] = -i\hbar \nabla_j A_i\)，有：
\[
[P_j, A_iA_i] = A_i [P_j, A_i] + [P_j, A_i] A_i = A_i (-i\hbar \nabla_j A_i) + (-i\hbar \nab
\]
因此，
\[
[P_j, \frac{q^2 A_iA_i}{c^2}] = \frac{q^2}{c^2} (-i\hbar (A_i \nabla_j A_i + (\nabla_j A_i) A_i)
\]

受不了了，直接投降，我们还是按照老师上课讲的走

推荐的是求机械动量的对易关系时候利用拆幂，我们先证一个二级结论，其中$\vec{B}=\nabla\times\vec{A}$

$$[\Pi_i,\Pi_j]=\mathrm{i}\hbar\frac{q}{c}\epsilon_{ijk}B_k$$

以$[\Pi_1,\Pi_2]$为例：

$$\begin{aligned}[\Pi_1,\Pi_2]&=[P_1-\frac{q}{c}A_1,P_2-\frac{q}{c}A_2]\\&=[P_1,P_2]-[P_1,\frac{q}{c}A_2]-[\frac{q}{c}A_1,P_2]+[\frac{q}{c}A_1,\frac{q}{c}A_2]\\&=-[P_1,\frac{q}{c}A_2]-[\frac{q}{c}A_1,P_2]\end{aligned}$$

利用$[P,f(X)]=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial f(X)}{\partial X}$结论,值得一提的是之前是不依赖于表象的利用数学归纳法的结论和算符泰勒展开证明的，但这个也可以依赖于坐标表象证明，比较无聊，笔者就不证了：

$$[\Pi_1,\Pi_2]=\mathrm{i}\hbar\frac{q}{c}\frac{\partial A_2}{\partial X_1}-\mathrm{i}\hbar\frac{q}{c}\frac{\partial A_1}{\partial X_2}=\mathrm{i}\hbar\frac{q}{c}(\nabla\times\vec{A})_3$$

上面利用了叉乘的定义，使得看起来简洁了很多。同理$[\Pi_i,\Pi_j]=\mathrm{i}\hbar\frac{q}{c}\epsilon_{ijk}B_k$得证。

那么下面我们来面对完全的哈密顿的机械动量算符的对易，注意机械动量里正则动量不显含时间，然而矢势是可能显含时间的，不要漏了:

$$\frac{d\vec{\Pi}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\vec{\Pi},H]=\frac{1}{2i\hbar\mu}[\vec{\Pi},\sum_{i=1}^{3}\Pi_i\Pi_i]+\frac{1}{i\hbar}[\vec{\Pi},q\phi]-\frac{q}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

其中标势显然是利用对易关系很容易得到的，而前面的乘积对易项会麻烦些，利用对易关系拆幂的性质$[A,BC]=B[A,C]+[A,B]C$，我们有

$$\frac{d\vec{\Pi}}{dt}=\frac{1}{2i\hbar\mu}\left(\sum_{i=1}^{3}\Pi_i[\vec{\Pi},\Pi_i]+[\vec{\Pi},\Pi_i]\Pi_i\right)-q\nabla\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

注意这里分量有点多也很杂，因此我们慢慢考虑，先看被时间微分的第一个分量

$$\frac{d\Pi_1}{dt}=\frac{1}{2i\hbar\mu}\left(\sum_{i=1}^{3}\Pi_i[\Pi_1,\Pi_i]+[\Pi_1,\Pi_i]\Pi_i\right)-q\nabla_1\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial A_1}{\partial t}$$

那么之前证明的二级结论就用上了,依次计算$i=1,2,3$的情况,注意叉乘正负号，得到

$$\begin{aligned}\frac{d\Pi_1}{dt}&=\frac{1}{2i\hbar\mu}\frac{i\hbar q}{c}\left[(\Pi_2B_3+B_3\Pi_2)-(\Pi_3B_2+B_2\Pi_3)\right]-q\nabla_1\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial A_1}{\partial t}\\&=\frac{1}{2\mu}\frac{q}{c}\left[(\vec{\Pi}\times\vec{B})_1-(\vec{B}\times\vec{\Pi})_1\right]-q\nabla_1\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial A_1}{\partial t}\end{aligned}$$

其中到第二行合并了一下系数，然后利用了一下叉乘的定义。现在发现式子左右只剩下相同的分量，因此很显然其他分量同理，于是对于矢量$\vec{\Pi}$可以得到:

$$\frac{d\vec{\Pi}}{dt}=\frac{1}{2\mu}\frac{q}{c}\left[(\vec{\Pi}\times\vec{B})-(\vec{B}\times\vec{\Pi})\right]-q\nabla\phi-\frac{q}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

这就是我们最终得到的机械动量算符的海森堡绘景下的演化方程，至于要求正则动量算符的演化，那可能只需要把二级结论改为证明$[P_i,\Pi_j]$就行，但是叉乘化简什么的估计就用不了了，那肯定就过程有点复杂了，不过可能也还好。肯定比笔者一开始灰色删除部分大力出奇迹要好。下面我们讨论一下机械动量算符演化的物理意义，我们发现利用电场的定义可以将方程进一步改写,并且我们给质量挪个位置

$$\frac{d\vec{\Pi}}{dt}=\frac{1}{2}\frac{q}{c}\left[(\vec{\Pi}\times\frac{\vec{B}}{\mu})-(\frac{\vec{B}}{\mu}\times\vec{\Pi})\right]+q\vec{E}$$

现在这个公式，左边是机械动量算符的演化方程，右边这个形式，长的像什么?观察一下经典粒子的电磁场牛顿第二定律

$$\vec{F}=m\dot{\vec{v}}=\frac{q}{c}\left[(\vec{v}\times\frac{\vec{B}}{\mu})\right]+q\vec{E}=\frac{q}{2c}\left[(\vec{v}\times\frac{\vec{B}}{\mu})-(\frac{\vec{B}}{\mu}\times\vec{v})\right]+q\vec{E}$$

忽略光速c，这只是单位制导致的。我们发现中括号里面就是洛伦兹力，外则是电场力，等式最左端就是粒子受力，这整个就是牛顿第二定律!
不过对于粒子，叉乘可以再掰开成两瓣，利用一下叉乘换顺序变负号的效果，可以得到跟上面机械动量算符演化的几乎一模一样的形式，这说明，我们似乎在海森堡绘景下导出了牛顿第二定律。
当然了，量子力学里，算符不对易，因此叉乘的换序是不可进行的，也因此不能进一步合并了，但是显然的宏观极限下，对易式可以忽略，此时叉乘可以换序，那么方程就跟宏观牛顿第二定律没有任何区别了。

下面我们求一下磁场跟机械动量的对易结果

以下内容待检查正确性

磁场 $\vec{B}$ 与机械动量 $\vec{\Pi}$ 的对易关系

磁场算符以分量的形式写出：$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$（分量形式：$B_i = \epsilon_{ijk}\partial_j A_k$）

我们将要用到的基本对易关系：

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [p_i, A_j] = -i\hbar\frac{\partial A_j}{\partial x_i}, \quad [A_i, A_j] = 0, \quad [\partial_i, f] = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

准备完成，现在展开对易子：

$$[B_i, \Pi_j] = \left[\epsilon_{i\alpha\beta}\partial_\alpha A_\beta,\, p_j - \frac{q}{c}A_j\right] = \epsilon_{i\alpha\beta}\left[\partial_\alpha A_\beta,\, p_j\right] - \frac{q}{c}\epsilon_{i\alpha\beta}\left[\partial_\alpha A_\beta,\, A_j\right]$$

(a) **计算第一项**：$\epsilon_{i\alpha\beta}[\partial_\alpha A_\beta, p_j]$

注意这里$\partial_\alpha A_\beta$是先进行了算符的乘积运算，因此利用 $[fg, h] = f[g, h] + [f, h]g$ 和 $[p_j, f] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial x_j}$：

$$[\partial_\alpha A_\beta, p_j] = \partial_\alpha[A_\beta, p_j] + [\partial_\alpha, p_j]A_\beta = \partial_\alpha\left(i\hbar\frac{\partial A_\beta}{\partial x_j}\right) + 0 \times A_\beta$$

由于微分是可交换的，$\frac{\partial}{\partial x_j}\partial_\alpha = \partial_\alpha\frac{\partial}{\partial x_j}$，因此上面后一项对易置零，于是现在我们有：

$$[\partial_\alpha A_\beta, p_j] = i\hbar\partial_\alpha\frac{\partial A_\beta}{\partial x_j}$$

代入回去：

$$\epsilon_{i\alpha\beta}[\partial_\alpha A_\beta, p_j] = i\hbar\epsilon_{i\alpha\beta}\frac{\partial^2 A_\beta}{\partial x_\alpha \partial x_j} = i\hbar\frac{\partial}{\partial x_j}(\epsilon_{i\alpha\beta}\partial_\alpha A_\beta) = i\hbar\frac{\partial B_i}{\partial x_j}$$

(b) **计算第二项**：$\epsilon_{i\alpha\beta}[\partial_\alpha A_\beta, A_j]$

利用 $[\partial_\alpha f, g] = \partial_\alpha[f, g] + [\partial_\alpha, g]f$：

$$[\partial_\alpha A_\beta, A_j] = \partial_\alpha[A_\beta, A_j] + [\partial_\alpha, A_j]A_\beta = 0 + \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_\alpha}\right)A_\beta$$

代入第二项：

$$\epsilon_{i\alpha\beta}[\partial_\alpha A_\beta, A_j] = \epsilon_{i\alpha\beta}\frac{\partial A_j}{\partial x_\alpha}A_\beta$$

于是**最终结果**

$$[B_i, \Pi_j] = i\hbar\frac{\partial B_i}{\partial x_j} - \frac{q}{c}\epsilon_{i\alpha\beta}\frac{\partial A_j}{\partial x_\alpha}A_\beta$$

结果包含 $\frac{\partial A_j}{\partial x_\alpha}$，表明对易关系依赖于 **矢势 $\vec{A}$ 的空间变化**。

或者总结一下写成矢量对易的形式

$$\boxed{[\vec{B}, \Pi_j] = i\hbar\frac{\partial \vec{B}}{\partial x_j} + \frac{q}{c}\vec{A} \times \nabla A_j}$$

$$\boxed{[\vec{B}, \vec{\Pi}] = i\hbar\nabla \otimes \vec{B} + \frac{q}{c}\vec{A} \times (\nabla \otimes \vec{A})}$$

其中用到了梯度的定义

- **梯度张量 $\nabla \otimes \vec{A}$**:
  $\nabla \otimes \vec{A}$ 是矢势 $\vec{A}$ 的梯度张量（二阶张量），其分量为：

$$(\nabla \otimes \vec{A})_{ij} = \frac{\partial A_j}{\partial x_i}$$

- $\nabla \otimes \vec{B}$ 和 $\nabla \otimes \vec{A}$ 分别表示磁场和矢势的梯度张量（二阶张量）。
- $\vec{A} \times (\nabla \otimes \vec{A})$ 表示对每个分量 A_j 构造叉乘 $\vec{A} \times \nabla A_j$ 的矢量组合。

显然规范的选取对上述对易关系有影响的

经典极限（$\hbar \to 0$）下

- **第一项**：$i\hbar\nabla \otimes \vec{B}$
  由于 $\hbar \to 0$，这一项直接消失，不贡献任何经典效应。
- **第二项**：$\frac{q}{c}\vec{A} \times (\nabla \otimes \vec{A})$
  这一项不显含 $\hbar$，因此在经典极限下仍可能保留。然而，经典物理中磁场 $\vec{B}$ 是外场，机械动量 $\vec{\Pi} = m\vec{v}$ 是粒子的可观测物理量，两者在经典框架下应可交换（即泊松括号为零）。
  矛盾的根源：
  这一矛盾源于量子力学中 $\vec{A}$ 的非唯一性（规范自由度），而经典物理中 $\vec{B}$ 是唯一物理量。因此，在经典极限下，需通过规范选择或物理约束消除 $\vec{A}$ 的非物理贡献。例如：
    - 若选择 **库仑规范**（$\nabla \cdot \vec{A} = 0$），且磁场均匀，则 $\vec{A} \times (\nabla \otimes \vec{A})$ 可能被抵消。
    - 若磁场为零（$\vec{A} = 0$），则第二项自然消失。

$$\boxed{[\vec{B}, \vec{\Pi}] = \begin{cases} 0, & \text{若 } \vec{B} = 0 \text{（无磁场）}, \\ \frac{q}{c}\vec{A} \times (\nabla \otimes \vec{A}), & \text{若 } \vec{B} \text{ 均匀且 } \vec{A} \neq 0. \end{cases}}$$

在经典极限下，第一项消失，但第二项仍需通过规范选择或物理约束进一步分析。

这似乎不是笔者想要的结果.....因为笔者认为经典极限下可以直接上述的对易关系归零，但是现在却出现了矢势选取带来的非零对易结果。AI叽里咕噜说一堆，表示经典近似下最开始的磁场和机械动量的对易就变成泊松括号，直接成立允许交换，因此后续的都不用说了。再不然就是建议从Wigner 函数与相空间分布出发计算相空间分布函数 $W(\vec{x},\vec{p})$，使得其演化方程在 $\hbar \to 0$ 下退化为经典李维方程，泊松括号自然出现。笔者不是很能接受这个结果，但是为什么上述的分析，无法严格证明经典极限下对易子为零呢?

以上内容待检查正确性

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

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

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。

第四讲

9.电磁场规范不改变薛定谔方程

符合直觉的是，电磁场规范变换下波函数发生变换，但是新表象的波函数当然是符合薛定谔方程的，但我们需要证明一下，也就是要证明规范变换下也满足方程

$$i\hbar\frac{\partial|\alpha'\rangle}{\partial t}=H'|\alpha'\rangle$$

我们考虑在坐标表象下进行证明：$\langle x'|\alpha'\rangle=\langle x'|g|\alpha\rangle=e^{\frac{iq\Lambda(x',t)}{\hbar c}}\psi_\alpha(x')$

即此时的薛定谔方程是

$$
i\hbar\frac{\partial\psi_{\alpha'}(x',t)}{\partial t}=H'\psi_{\alpha'}(x',t)=H'e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha(x,t)
$$

这里注意一下标记，打了撇的α是新表象，没打撇的是旧表象，二者都要被展开到坐标表象x'里。

对左边时间偏导链式法则，注意Λ也是含时的，可以得到：

$$
i\hbar\left(\frac{iq}{\hbar c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t}\right)e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha(x',t)+i\hbar e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\frac{\partial\psi_\alpha}{\partial t}
$$

下面在考虑式子右边哈密顿算符对波函数的作用之前，我们考虑机械动量的作用，这是有益的，因为哈密顿算符比这复杂多了，我们打算由简入繁：

$$
\begin{aligned}
&(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A}')(e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha)\\
&=(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A}-\frac{q}{c}\nabla\Lambda)(e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha)\\
&=(\frac{q}{c}\nabla\Lambda)\psi_{\alpha'}+e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}(-i\hbar\nabla)\psi_\alpha-(\frac{q\vec{A}}{c})\psi_{\alpha'}-(\frac{q}{c}\nabla\Lambda)\psi_{\alpha'}\\
&=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}(-i\hbar\nabla-\frac{q\vec{A}}{c})\psi_\alpha
\end{aligned}
$$

上面第二行代入了规范变换的定义，第三行链式法则展开，其中一二项都是源于坐标偏导，第三第四项乘出来了没动，此时发现有两项可以抵消，于是得到第四行。我们发现这个式子似乎结果就是，如果把$g=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}$看作一个相位因子，那么就是把这个提到算符前面了而已，因此我们可以大胆猜测，机械动量算符的平方作用于波函数，结果是小括号变为平方而已，实际上确实是这样，因此就不证了，我们直接给结论

$$
(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A}')^2(e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha)=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}(-i\hbar\nabla-\frac{q\vec{A}}{c})^2\psi_\alpha
$$

那么要考虑哈密顿算符对波函数的作用，上面已经求了很重要的机械动量平方部分，下面我们看看标矢部分会变成怎样

$$
q\phi'\psi_{\alpha'}=q(\phi-\frac{\partial\Lambda}{c\partial t})\left[e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha\right]=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}q(\phi-\frac{\partial\Lambda}{c\partial t})\psi_\alpha
$$

其中也是，先用了新旧标势的定义，然后显然标势不会作用于相位因子，直接把g提前即可，那么我们的哈密顿算符的作用就写出来了

$$
H'\psi_{\alpha'}=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\left[(-i\hbar\nabla-\frac{q\vec{A}}{c})^2+q\phi\right]\psi_\alpha-\frac{q}{c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t}\psi_{\alpha'}
$$

这是薛定谔方程的右边，这该如何跟一开始给出的薛定谔方程左边时间部分相等呢？答案是借助一下规范变换旧表象的薛定谔方程，其定义是：

$$i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha(x',t)}{\partial t}=H\psi_\alpha(x',t)$$

这里的α是没打撇的，这个式子可以对新薛定谔方程的项进行替换，于是替换结果

$$H'\psi_{\alpha'}=i\hbar e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\frac{\partial\psi_\alpha}{\partial t}-\frac{q}{c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t}\psi_{\alpha'}$$

现在观察这两项，这正是之前新表象薛定谔方程左边时间求导部分的内容，于是证毕。

笔者有一个新的想法，或许我们可以不依赖于坐标表象，我们新表象的薛定谔方程，由于表象变换算符是酉算符，即幺正算符，因此可以进行单位算符的插入

$$i\hbar\frac{\partial|\alpha'\rangle}{\partial t}=i\hbar\frac{\partial(g|\alpha\rangle)}{\partial t}=H'|\alpha'\rangle=gg^\dagger H'g|\alpha\rangle$$

上面第一个等号是用了新表象的定义，第四个等号利用定义的同时插入了单位算符。这里棘手的是，算g因为Λ有关，这个玩意作为一个外场可能是跟时间相关的，因此不能直接提取，要链式法则。

$$i\hbar g\frac{\partial(|\alpha\rangle)}{\partial t}+i\hbar\frac{\partial g}{\partial t}|\alpha\rangle=gH|\alpha\rangle+i\hbar\frac{\partial g}{\partial t}|\alpha\rangle=gg^\dagger H'g|\alpha\rangle$$

第一个等号用到了旧表象的薛定谔方程定义，现在我们的目标是证明其跟最后一块内容相等我们考虑同时左乘$g^\dagger$，就是要证明

$$H|\alpha\rangle+g^\dagger i\hbar\frac{\partial g}{\partial t}|\alpha\rangle=g^\dagger H'g|\alpha\rangle$$

由于要对于任意的$|\alpha\rangle$使得式子成立，因此等式左边两侧的算符是相同的，也就是要证明算符等式

$$H+g^\dagger i\hbar\frac{\partial g}{\partial t}=g^\dagger H'g$$

后续应该就是按部就班的了，因为哈密顿算符跟g的对易关系上一节求过，也用过好多次，因此结论肯定是得证，具体过程会不会卡壳，笔者就懒得想了。

作业二

好吧上面提到的这个不依赖于坐标表象进行证明：$\langle x'|\alpha'\rangle = \langle x'|g|\alpha\rangle = e^{\frac{iq\Lambda(x',t)}{\hbar c}}\psi_\alpha(x')$

这居然是一道作业题，本来笔者懒得算了，这下不得不算了。

首先当然是把这跟时间求导部分拆了，不好看；由于g求导出来会出来常数，又因为其是幺正算符，因此固然可以推导出如下的结果。

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{iq}{\hbar c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t}g \implies g^\dagger\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{iq}{\hbar c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t}.$$

于是原方程化简为：

$$H - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t} = g^\dagger H' g$$

下一面我们很自然的想到展开等式右边的新哈密顿算符

$$g^\dagger H' g = g^\dagger\left(\frac{1}{2m}\Pi^2 + q\phi'\right)g = g^\dagger\left(\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}'\right)^2 + q\phi'\right)g$$

我们似乎不是很好处理上面的算符，因为机械动量算符是平方，尽管原则上可以慢慢求出来跟g的对易关系，直接大力出奇迹，把里边的平方展开，慢慢处理对易关系就行,但是有没有更简单的办法呢，答案是有的，利用上一节的一个结论，机械动量的测量期望值在新旧表象下不变，其表示为

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

那么新表象哈密顿就满足如下推导

$$
\begin{aligned}
H' &= \frac{1}{2m}(\mathbf{\Pi}')^2 + q\phi' \\
&= \frac{1}{2m}(g\mathbf{\Pi}g^\dagger)^2 + q\left(\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t}\right) \\
&= \frac{1}{2m}(g\mathbf{\Pi}g^\dagger)^2 + q\phi - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\
&= \frac{1}{2m}g\mathbf{\Pi}g^\dagger g\mathbf{\Pi}g^\dagger + q\phi - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\
&= g\left(\frac{1}{2m}\mathbf{\Pi}^2 + q\phi\right)g^\dagger - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\
&= gHg^\dagger - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t}.
\end{aligned}
$$

第一行是新哈密顿定义，第二行用了机械动量的表象变换，第三行拆了个括号，第四行把平方拆开，随后利用幺正算符性质得到第五行。此时发现第五行正可以利用旧哈密顿的定义。观察这跟式子，这跟我们要证明的式子一模一样，于是原式证毕。

值得注意的是，有些同学们发现，哈密顿算符本征值是能量，那么能量在新旧表象下的期望值当然是不变的啊，也就是自然满足

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

可是这是不对的，因为上面我们已经证明的结论是

$$
\langle\alpha'|H'|\alpha'\rangle = \langle\alpha|g^\dagger H' g|\alpha\rangle = \langle\alpha|H|\alpha\rangle - \frac{q}{c}\frac{\partial \Lambda}{\partial t}.
$$

不难发现差了一个时间偏导。固然只有一个结论是正确的，那么哪个对了哪个错了，又是为什么呢？显然我们作业需要证明的是正确的，但是为什么能量的期望要相差一个时间偏导呢？而这个时间偏导还偏偏依赖于时间，为什么呢？

这个可以这么理解，Λ随时间变化，相当于系统处于一个随时间变化的“电磁参考系”中。这种参考系的改变当然会导致能量的表观变化，因为就像规定标势零点不一样，那么自然电势能不一样了，这类似于经典力学中非惯性参考系引入的惯性力，如果没有考虑到惯性力，那么系统能量就会发生变化，为了考虑惯性力的作用，就相当于在上面的电磁场能量期望值中引入了Λ时间偏导来保证能量守恒。

后面在第十二节，会提到规范变换的Λ相当于对标势的零点进行变换。因此这个上述的想法确实是比较合理的解释。

10.规范变换下几率密度流不变

显然，波函数的概率密度$|\rho|^2=|\rho'|^2$在规范变换下是不变的，因为波函数只是相位改变了而已

那么$\vec{j}=\frac{1}{2\mu}(\psi_\alpha^*\vec{p}\psi_\alpha+\psi_\alpha\vec{p}\psi_\alpha^*)$(这里写成机械动量算符的形式会好一些) 会在规范变换下改变吗?

为了证明，首先我们把波函数改写成幅角和模的形式$\psi_\alpha=\rho^{\frac{1}{2}}e^{\frac{iS}{\hbar}}$
这样的好处是，规范变换下的波函数由于模是一样的，仅有相位不一样，因此上面波函数的差异就可以用S来描述了，就不用算符g了。那么这种表示下

$$\vec{j}=\frac{1}{2\mu}\left[\psi_\alpha^*(-i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A})\psi_\alpha+\psi_\alpha(i\hbar\nabla-\frac{q}{c}\vec{A})\psi_\alpha^*\right]=\frac{\rho}{\mu}(\nabla S-\frac{q\vec{A}}{c})$$

上面这个式子等号怎么来的呢，其实本质上是大力出奇迹，直接把波函数幅角模的定义丢进去，注意链式法则。

$$\begin{aligned}\vec{j}=&\frac{1}{2\mu}\left[\rho^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{iS}{\hbar}}\left(-i\hbar(\nabla\rho^{\frac{1}{2}})e^{\frac{iS}{\hbar}}+\rho^{\frac{1}{2}}e^{\frac{iS}{\hbar}}\nabla S-\frac{q}{c}\vec{A}(\rho^{\frac{1}{2}}e^{\frac{iS}{\hbar}})\right)\right.\\&\left.+\rho^{\frac{1}{2}}e^{\frac{iS}{\hbar}}\left(i\hbar(\nabla\rho^{\frac{1}{2}})e^{-\frac{iS}{\hbar}}-\rho^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{iS}{\hbar}}\nabla S-\frac{q}{c}\vec{A}(\rho^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{iS}{\hbar}})\right)\right]\\&=\frac{1}{2\mu}\left[2\rho\nabla S-2\frac{q}{c}\rho\vec{A}\right]\\&=\frac{\rho}{\mu}(\nabla S-\frac{q}{c}\vec{A})\end{aligned}$$

上面链式法则抵消掉了$\nabla\rho^{\frac{1}{2}}$的项，而因为相位带了一个i导致相减变为相加合并了，然后标势部分直接合并即可，就得到了最终结果。那么假设我们现在进行规范变换，那么新表象的几率密度流，显然其中的$S,\vec{A}$的定义是发生变换的，那么$\vec{j}'$表示为

$$\vec{j}'=\frac{\rho}{\mu}(\nabla S+\frac{q}{c}\nabla\Lambda-\frac{q\nabla\Lambda}{c}-\frac{q\vec{A}}{c})=\vec{j}$$

这里S相位，源于$|\psi_{\alpha'}|=|e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi_\alpha|$的相位因此多出来一项(第二项)，然后又因为规范变换$\vec{A}\to\vec{A}+\nabla\Lambda$又多出来一项（第三项），然后发现两个抵消掉了，因此就证明了几率密度流不变。

还有一种证法是从坐标表象出发的，仍然将$|\alpha\rangle\to|\alpha'\rangle$看作$g=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}$相位变换，那么$\langle x\rangle=\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle=\langle\alpha'|\vec{x}|\alpha'\rangle$的成立是基于测量原理的，但是回过头来我们可以稍微在坐标表象进一步验证一下

$$\langle\alpha'|\vec{x}|\alpha'\rangle=\int d^3x'\ \psi_{\alpha'}^*(x')x'\psi_{\alpha'}(x')=\int d^3x'\ \psi_\alpha(x')x'\psi_\alpha(x')=\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle$$

其中最中间的等号直接把相位提取出来，由于坐标算符不影响相位，因此相位$e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}e^{-\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}$直接抵消了。于是证毕。

但上面这个不是关键，关键的是下面这个，机械动量的测量期望在旧表象下的坐标表象表示可以用不带撇的α波函数ψ_α表示

$$
\begin{aligned}
\frac{\langle\alpha|\vec{\Pi}|\alpha\rangle}{\mu} &= \frac{1}{\mu}\int d^3x'\psi_\alpha^*(x')(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})\psi_\alpha(x') \\
&= \frac{1}{2\mu}\int d^3x'\left[\psi_\alpha^*(x')(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})\psi_\alpha(x')+\psi_\alpha(x')(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})^*\psi_\alpha^*(x')\right] \\
&= \int d^3x'\ \vec{j}
\end{aligned}
$$

上面第一行用了坐标波函数的定义，这个就没啥好说的了。第二行是源于把第一行主动分为两半，因为第二行的两部分由于动量算符本身是厄密算符，因此两部分是完全等价的，只是换了个写法。但是这换一个写法，我们就发现中括号内是几率密度流的定义，就得到了第三行。也就是说，这个式子意味着几率密度流的全空间积分等于速度。由于之前说过换表象，不会影响动量测量值的改变，那么自然几率密度流是不变的了。或者倒过来，如果我们采用之前证明的结论$\vec{j}=\vec{j}'$，也可以知道$\langle\vec{\pi}\rangle=\langle\vec{\pi}'\rangle$动量期望值是不变的。

11.一种元磁荷是元电荷的倍数的证明

首先让我们回忆一下最正常的麦克斯韦方程组

$$
\begin{aligned}
\nabla\cdot\vec{E} &= 4\pi\rho \\
\nabla\cdot\vec{B} &= 0 \\
\nabla\times\vec{E} &= -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \\
\nabla\times\vec{B} &= \frac{4\pi}{c}\vec{j}+\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}
\end{aligned}
$$

上面式子虽然正确，但是我们不难发现式子不对称，关于$\vec{E}$和$\vec{B}$不对称，不好看，因此，假设类比电荷，如果有磁荷ρ_m存在，那么：

$$
\begin{aligned}
\nabla\cdot\vec{E} &= 4\pi\rho \\
\nabla\cdot\vec{B} &= 4\pi\rho_m \\
\nabla\times\vec{E} &= -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\vec{j}_m \\
\nabla\times\vec{B} &= \frac{4\pi}{c}\vec{j}+\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}
\end{aligned}
$$

忽略项正负号带来的差异，因为上课的时候老师没有具体管正负号，总之这样比较对称、好看——尽管磁荷实际不存在(迄今为止没有发现)。但是假设是存在的，那么我们可以证明 $e_m=\frac{\hbar c}{2e}\cdot n$，即磁单极是电荷单位倍数。

下面开始证明：

假设某元磁荷在原点，根据定义其磁场为

$$
\vec{B}=\frac{e_m}{r^2}\hat{r}=\nabla\times\vec{A}
$$

由于磁场总是可以表示为矢势，因此我们可以想个办法找到 $\vec{A}=\frac{e_m(1-\cos\theta)}{r\sin\theta}\hat{\phi}$，这个矢势场是绕 xy 面转圈的。如何找的我们可以不用管，我们先验证一下其确实可以叉乘得到旋度也就是磁场$\vec{B}$：

在球坐标下：

$$
\begin{aligned}
\nabla\times\vec{A}=&\frac{1}{r\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}(A_\phi\sin\theta)-\frac{\partial A_\theta}{\partial\phi}\right]\hat{r} \\
&+\frac{1}{r}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial A_r}{\partial\phi}-\frac{\partial}{\partial r}(rA_\phi)\right]\hat{\theta} \\
&+\frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}(rA_\theta)-\frac{\partial A_r}{\partial\theta}\right]\hat{\phi}
\end{aligned}
$$

这里很多项因为$\vec{A}$没有对应的分量立即变为0，最终计算出来就是我们要的磁场，证毕。

但是啊，我们发现了一个问题，此时考虑麦克斯韦方程组，会有

$$
\nabla\cdot\vec{B}=\nabla\cdot(\nabla\times\vec{A})=4\pi\rho_m
$$

可有一个数学结论是，任意一个矢量先被∇算符叉乘再点乘是必定为0的，也就是

$$
\nabla\cdot(\nabla\times\vec{A})=0
$$

必定成立。可是上面麦克斯韦方程组结果不是0，这是怎么回事，有矛盾？

这个原因是，实际上这里 $\vec{A}$ 不是良函数，有奇点，在 $\theta \to \pi$ 时，显然无穷大。我们得解决一下这个问题，于是我们定义一个新的矢势 $\vec{A}^{(II)} = -\frac{e_m(1+\cos\theta)}{r\sin\theta}\hat{\phi}$，这个矢势解决了 $\theta \to \pi$ 奇点问题，但倒过来，却在 $\theta \to 0$ 有问题。

因此一个很自然的思路是把真实的矢势结合上两个式使用，当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时一块用，两个加起来除以二即可，当$\theta \to \pi$ 时用 II，$\theta \to 0$ 时用 I。

显然不出意外，两个矢势之间由规范变换练习起来，$\vec{A}^{(II)} = \vec{A}^{(I)} + \nabla\Lambda$，我们应该是可以找到 Λ。

下面开始寻找，考虑矢势差：$\vec{A}^{(II)} - \vec{A}^{(I)} = \frac{-2e_m}{r\sin\theta}\hat{\phi}$

而 $\nabla\Lambda = \frac{\partial\Lambda}{\partial r}\hat{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial\Lambda}{\partial\theta}\hat{\theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\Lambda}{\partial\phi}\hat{\phi}$

显然，$\Lambda = -2e_m\phi$ 满足需求。

于是两种规范下的波函数的变换关系为

$$\psi^{(II)} = e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi^{(I)} = e^{\frac{-2iqe_m\phi}{\hbar c}}\psi^{(I)}$$

考虑波函数的单值性，以及周期边界条件必定要有绕着θ转一圈值不变：

$$\psi^{(I)}(r, \frac{\pi}{2}, 0) = \psi^{(I)}(r, \frac{\pi}{2}, 2\pi)$$

这个周期条件对$\psi^{(II)}$显然也成立，因此我们可以得到

$$\begin{aligned}
\psi^{(II)}(r, \frac{\pi}{2}, 2\pi) &= e^{\frac{-4ie_m\pi}{\hbar c}}\psi^{(I)}(r, \frac{\pi}{2}, 2\pi) \\
&= e^{\frac{-4ie_m\pi}{\hbar c}}\psi^{(I)}(r, \frac{\pi}{2}, 0) \\
&= e^{\frac{-4ie_m\pi}{\hbar c}}\psi^{(II)}(r, \frac{\pi}{2}, 0) \\
&= e^{\frac{-4ie_m\pi}{\hbar c}}\psi^{(II)}(r, \frac{\pi}{2}, 2\pi)
\end{aligned}$$

上面各个等号就是不断利用了周期条件和波函数变换而已，故有由最后一行和第一行比较，波函数要一样，那么相位必定相差整数倍的 2π，即要有 $\frac{2e_m}{\hbar c} = n \in \mathbb{Z}$

即 $e_m = n\frac{\hbar c}{2e}$，即磁单位是电荷单位倍数。此外，这个倍数的量级很好确认，考虑精细结构常数 $\frac{\hbar c}{e^2} \sim 137$，则 $e_m = \frac{\hbar c}{e^2} \cdot \frac{ne}{2} = 137 \cdot \frac{ne}{2}$ 也就是大概七十倍的量级。

第五讲

12.时间演化波函数的关系

对于以下变换：

$$\begin{cases} \vec{A} \to \vec{A}' = \vec{A} + \nabla A \\ \phi \to \phi' = \phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \\ \psi \to \psi' = e^{-i\frac{q\Lambda}{\hbar c}}\psi \end{cases}$$

我们熟知，改变电势零点，不会改变变量 $\vec{E}$，但是会带来总能量改变：

$$V = q\phi \quad \to \quad V' = q\phi + V_0 = q\phi'$$

观察规范变换的标势变化，可以为 $\Lambda = -\frac{cV_0}{q}t$ ，即规范变换涉及势能零点的变换，或更复杂的时候 $\Lambda = \int -\frac{cV_0(t)}{q}dt$。

下面考察能量本征态，对于哈密顿算符地变化：$H \to H' = H + V_0$

有 $H|E\rangle = E|E\rangle$ 和 $H'|E\rangle = (E + V_0)|E\rangle$

则 $t = 0$ 时，$|a'(0)\rangle = g|a\rangle = |a(0)\rangle$

$t > 0$ 时，$|a'(t)\rangle = g|a(t)\rangle = e^{-\frac{iV_0t}{\hbar}}|a(t)\rangle = e^{-\frac{iV_0t}{\hbar}}(e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|a(0)\rangle)$

那么将波函数都以零时刻的能量本征态展开：

$$|a'(0)\rangle = \sum_E c_E|E\rangle \quad, |a(t)\rangle = \sum_E c_E e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|E\rangle = \sum_E c_E e^{-\frac{iEt}{\hbar}}|E\rangle$$

$$|a'(t)\rangle = \sum_E c_E e^{-\frac{i(V_0+E)t}{\hbar}}|E\rangle$$

并且其中 $\frac{E}{\hbar} = \omega$ 一般是实验测得的频率，但是一般我们只能做到测量相对频率，而无法测到绝对频率，下面我们证明测量期望值仅与相对能量有关，而与零点选取无关。

考察期望值：

$$\begin{aligned} \langle Q\rangle = \langle a'(t)|Q|a'(t)\rangle &= \sum_{E,E'} c^\star_{E'}c_E e^{\frac{i(V_0+E')t}{\hbar}} e^{-\frac{i(V_0+E)t}{\hbar}}\langle E'|Q|E\rangle \\ &= \sum_{E'E'} c^\star_{E'}c_E e^{\frac{-i(E-E')t}{\hbar}}\langle E'|Q|E\rangle \end{aligned}$$

即与 V_0 无关，只有相对能量 $E=E'$才是重要的。因此，规范变换不影响测量结果。如果势能零点的随时间演化形式并不是线性的，即要进行积分操作，$\Lambda=\int -\frac{cV_0(t)}{q}dt$，尽管过程复杂点，但是上述的过程完全不会变化，最终结果不变。而能量本身的绝对值并没有意义，只是一个零点的选择问题，因此这就回答了之前第十节里我们提到的，规范变换下哈密顿算符期望值似乎发生了变换，意味着能量差了一个时间偏导的大小，对此，我们这一节的答案是，确实会相差，并且这个相差源自于标势零点的变化，不会对其他测量产生任何影响。

因此，我们稍微外推一下，可以认为，所有的对势场零点进行的变换都完全不影响结果吗？答案是有一些变换，尽管经典力学里，不会影响结果，但是在量子力学里，会带来新的影响。以及有一些外界条件，经典力学里不影响粒子，但是在量子力学里确实会影响波函数。

13. 法拉第笼思想实验与Aharonov-Bohn效应

法拉第笼实验：

这里缺一张图

如图所示，粒子先被分开为两束，经过法拉第笼，最后再汇总。
当不通电时，粒子的路程是一样的，因此相位当然相同，最后在面板上发生相干效应。
但是通电时，由于法拉第笼的屏蔽效应，我们知道笼内部是不存在电场的，因此如果这里的粒子是经典的电子，显然是不受任何影响的。但是法拉第笼的确会改变内部的电势。在图上，显然上半侧为电势正区域，下半为电势负区域。又考虑到粒子本身不受力，那么动量是不变的，因此路程还是一样，也就是走的路径花的时间带来的相位是一致的，现在问题来到电势带来的相位，是不一致的。

考虑波函数的含时演化

$$|a'(t)\rangle=\sum_E c_E e^{-\frac{i(V_0+E)t}{\hbar}}|E\rangle$$

粒子的能量部分E的确相同，但是势能 V_1 和 V_2是一正一负的，那么在波函数里，这两部分随时间的演化带来了相位差$\varphi=\frac{(V_1-V_2)}{\pi}\delta t$
调节电源电压使 V_1-V_2 变化，总的走完全程所用时间 δt 不变，但是可以改变 φ的大小控制相位差，这意味着电子可以被控制发生相干衍射还是相消衍射。

可正如之前所说，在经典力学里，显然电子不受任何影响，但是在这里量子力学里，确实是有影响的，一种合理的解释是这样的。经典粒子有确定位置，只知道当前所在的位置的信息，不知道其他地方的信息，因此对整个势场进行操作，是无效果的。但是量子力学可以周围的空间，那么对势场的操作，也就是上面的势能零点的变化一个正一个负V_1-V_2 ，被感知到了，因此作用到了相位上。

当然了，有的同学也发现了，这个例子并不是规范变换，而是改变了一些体系信息的，但规不规范其实并不重要，因为我们举这个例子的原因是，考察经典力学和量子力学的进一步区别。我们还有一个新的例子，Aharonov-Bohn(AB)效应。

考虑正在受到束缚正在圆环上进行圆周运动的粒子，其经典哈密顿量显然是

$$H=\frac{L_z^2}{2\mu R^2}=\frac{P_\varphi^2}{2\mu}$$

采用柱坐标，我们直接进行量子化，那么角动量算符可以写为 $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$，那么本征态函数也可以很容易找到，这都是之前学过的内容，我们直接给答案

$$H\left[\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\right]=\frac{(m\hbar)^2}{2\mu R^2}\left[\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\right]\quad m=0,\pm1\cdots$$

这是之前学过的结论。
然后我们简单说说m不同取值时的物理图像，$m=0$，显然代入回波函数，这是一个在圆环上均匀分布的图像。$m=\pm1$，这是一个周期震荡的图像，一个顺时针一个逆时针震荡。当m绝对值变大时也是类似地周期震荡，只是震荡频率变大了。

下面我们考虑在原点处外加一束均匀磁场，其磁通量是 $\Phi=\pi a^2B$ 并且满足 $a\ll R$（磁通管半径远小于圆环半径）
经典力学中显然，加不加磁场对粒子都一样，因为电荷所处在的地方$r=R$根本就不存在磁场，磁场仅存在于原点周围半径为a的一点点地方。
由于磁通量不适合量子化$\Phi=\pi a^2B$，我们可以将其改写为矢势的形式，由经典电动力学有

$$\vec{A}=\begin{cases}r\le a & \frac{B_0r}{2}\hat{e_\phi}\\ r>a & \frac{B_0a^2}{2r}\hat{e_\phi}\end{cases}$$

这里有两种推导出矢势的方法，因为不是很重要，但是对笔者而言没怎么做过电动力学的题目，因此推导我们放在附录。

下面关注 $r=R$ 时有 $|\vec{A}|=\frac{a^2B}{2R}$
则

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(P_\varphi-\frac{qA_\varphi}{c}\right)^2=\frac{-\hbar^2}{2\mu R}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{i\Phi}{\hbar c/q}\right)^2$$

上面仅是代入了柱坐标系的动量算符的具体形式，然后提取了个因子。要解本征方程 $H\psi=E\psi$，我们

可以直接猜解，仍猜 $e^{im\varphi}$的形式，发现刚好可以，于是得到

$$\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{i\Phi}{\hbar c/q}\right)^2 e^{im\varphi}=-\left(m-\frac{\Phi}{\hbar c/q}\right)^2 e^{im\varphi}$$

即本征值$E=\left(m-\frac{q\Phi}{\hbar c}\right)^2\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ 而原来在没有磁场束的时候的能量为 $E=\frac{m^2\hbar^2}{2\mu R^2}$
这说明有磁通量时，能量变了，尽管粒子似乎是不受影响，因为经典粒子在磁场外头，肯定不受洛伦兹力，不应该受到影响的。但是在量子力学里，的确发生了。我们进一步看看发生了什么类型的变化
考虑能级的变化，若 $\frac{q\Phi}{\hbar c}=\frac{1}{2}$

这里需要一副二次函数的能级图

即对能级的x轴进行了平移，能级分布发生变化，现在最低能级是简并的了。类似地对于更大的磁场，能级的平移更加剧烈。

不过要注意的是，磁场本身是不改变正则动量 P，而是只改变机械动量 $\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{i\Phi}{\hbar c}\right)$

一种解微分方程求矢势的方法

考虑磁场B和矢势A之间的关系由以下方程给出：

$$\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}$$

由于磁场是均匀的且沿z轴方向，我们可以假设矢势A也具有某种对称性。在柱坐标系中，矢势A通常只有方位角分量，即 A_ϕ

那么代入对应分量的∇算符的偏导，方程是

$$B=\frac{1}{r}\frac{\partial(rA_\phi)}{\partial r}$$

由于磁场B在$r<a$区域内是均匀的，我们可以设B = B_0（常数）。因此，上式变为：

$$B_0=\frac{1}{r}\frac{\partial(rA_\phi)}{\partial r}$$

解这个微分方程：

$$\frac{\partial(rA_\phi)}{\partial r}=B_0 r$$

积分得：

$$rA_\phi = \frac{B_0 r^2}{2} + C$$

其中C是积分常数。由于在$r = 0$时，A_ϕ应为有限值，故C=0。因此：

$$A_\phi = \frac{B_0 r}{2} \quad \text{对于} \quad r < a$$

在$r > a$的区域，磁场$B = 0$，因此：

$$\frac{\partial (rA_\phi)}{\partial r} = 0$$

这意味着：

$$rA_\phi = \text{常数}$$

设常数为D，则：

$$A_\phi = \frac{D}{r}$$

为了确定D，我们需要在$r = a$处匹配A_ϕ的值。在r=a处，A_ϕ应连续，因此：

$$\frac{B_0 a}{2} = \frac{D}{a}$$

解得：

$$D = \frac{B_0 a^2}{2}$$

因此，矢势A在$r > a$的区域为：

$$A_\phi = \frac{B_0 a^2}{2r}$$

环路积分求矢势的方法

根据斯托克斯定理，矢势A沿闭合路径C的环量等于通过该路径所包围的曲面的磁通量：

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi_B$$

其中，Φ_B 是通过曲面S的磁通量。

在本题中，磁场B仅在半径为a的区域内存在，且沿z轴方向均匀分布。我们需要计算在r > a的区域内的矢势A。

选择一个半径为r（r > a）的圆形路径C，路径C位于xy平面，中心在原点。由于矢势A在柱坐标系中只有方位角分量 A_ϕ，因此环积分可以表示为：

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_0^{2\pi} A_\phi(r)\, r\, d\phi = 2\pi r A_\phi(r)$$

根据斯托克斯定理，这个环量等于通过路径C所包围的曲面的磁通量。由于磁场B仅在r < a的区域存在，磁通量 Φ_B 为：

$$\Phi_B = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = B_0 \cdot \pi a^2$$

因此，我们有：

$$2\pi r A_\phi(r) = B_0 \pi a^2$$

解这个方程，得到矢势A的方位角分量：

$$A_\phi(r) = \frac{B_0 a^2}{2r}$$

选择一个半径为r（$r < a$）的圆形路径C，上述思路没有变化，最终的答案很容易发现r跑到了分子上，总之，我们也通过这种方法得到了答案。

第六讲

14. 一般的Aharonov-Bohn效应

此处一张螺线管路径示意图

如图，电子的运动路径附近有螺线管，但本身电子的路径被限制并不通过螺线管内部，那么对于上下两条路径的波函数的演化，利用矢势$\vec{A}$，我们虽然可以如下直接列出薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = H\psi = \frac{(\vec{P} - \frac{q\vec{A}}{c})^2}{2\mu} \psi(\vec{x}, t)$$

但是直接解这个方程不现实，可是我们又想要得到添加磁场后含时演化的结果，因此我们换个思路解决这个方程。

令 $\vec{A} = 0$ 时原方程的解为 $\psi'(\vec{x}, t)$，此时相当于没有外磁场，那么添加完磁场后方程的解相当于进行了一个规范变换 $\psi(\vec{x}, t) = g\psi'(\vec{x}, t) = e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}} \psi'(\vec{x}, t)$

其中变换系数 Λ 自然是需要满足关系式 $\vec{A}=0+\nabla\Lambda$的，那么我们对于给定的磁场，找到矢势，在上一节已经有结论了，现在问题是给定了矢势$\vec{A}$，我们该如何找到对应的变换系数Λ？
这里教师直接给出了答案，总之可以找到 $\Lambda=\int_0^{\vec{x}}\vec{A}\cdot d\vec{l}$，这个形式是可以证明 $\nabla\Lambda(\vec{x})=\vec{A}(\vec{x})$ 的，因为该积分由于不涉及旋度，故与路径无关，那么求偏导相当于取积分变量的值，按照如下的数学原理

- 偏导数的求导法则及积分上限函数的求导法则（若$F(x)=\int_a^x f(t)dt$，则$F'(x)=f(x)$）

那么直接求导完就发现$\nabla\Lambda(\vec{x})=\vec{A}(\vec{x})$，因此这就是我我们要的答案，我们就找到了这个函数。

于是这部分找变换系数结束，下面要把薛定谔方程右边的机械动量偏导平方展开，我们不妨先考虑一阶正则动量偏导部分：

$$\nabla\psi(\vec{x},t)=\nabla(e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi'(\vec{x},t))=\frac{iq}{\hbar c}\vec{A}\psi(\vec{x},t)+e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\nabla\psi'$$

上述只是简单用了一下前导后不导加后导前不导的链式法则而已，比较轻松，然后我们就会发现，考虑机械动量偏导

$$\vec{\Pi}\psi(\vec{x},t)=e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}i\hbar\nabla\psi'(\vec{x},t)$$

上面省略了矢势部分的抵消，因为机械动量表达式里的矢势，刚好会跟上面推导出来的正则动量里矢势差负号，于是直接抵消，最终只剩下了我们想要的——很简单的结果。这也意味着如果再来一遍机械动量的偏导，很容易验证结果不过是把系数$-i\hbar$再来一次罢了，

$$\vec{\Pi}^2\psi(\vec{x},t)=-\hbar^2e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\nabla^2\psi'(\vec{x},t)$$

于是这样就考虑完毕了，然后我们考虑薛定谔方程左边时间偏导部分：

$$i\hbar\frac{\partial e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\psi'(\vec{x},t)}{\partial t}=i\hbar e^{\frac{iq\Lambda}{\hbar c}}\frac{\partial\psi'(\vec{x},t)}{\partial t}$$

注意 Λ 是时间无关的，因此不需要链式法则展开，只保留波函数偏导即可。值得注意的是，尽管Λ涉及各个路径的积分，但是本质上其是一个场，表示电磁场的性质，而场在这里是恒定的不含时，因此也是时间无关的。

由于这个时候我们发现薛定谔方程左右两边，相位因子是相同的，因此是可以直接抵消掉的，于是我们得到了

$$i\hbar\frac{\partial\psi'(\vec{x},t)}{\partial t}=-\hbar^2\nabla^2\psi'(\vec{x},t)$$

这个公式就是新的波函数的演化方程，至此我们的任务已经完成了一半，剩下的问题是我们没有拿到新的波函数的形式。

下面我们考虑对于最终走到电子屏幕中间的波函数，把这部分分为两部分考虑，一部分走上面的路径一部分走下面的部分，那么其可以表示为

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x},t) &= \psi_{up}(\vec{x},t)+\psi_{down}(\vec{x},t)\\ &= (e^{\frac{iq\Lambda_u}{\hbar c}}+e^{\frac{iq\Lambda_d}{\hbar c}})\psi'(\vec{x},t)\end{aligned}$$

两个路径在无磁场的时候显然是没有区别的，但是加入磁场后就有了，这里用u和d标记了不同的路径下波函数受到的矢势影响，下面我们考虑一下利用环路积分

$$A_d - A_u = \oint \vec{A}\cdot d\vec{l} = \Phi$$

环路积分的物理意义是很明显的，对环形区域积分，积分值相当于区域内的通量，在这里就是磁通量，而我们的上下两条路径，起点是一样的，终点是一样的，刚好就构成了一个环路，因此利用这个公式，代入我们有

$$\psi(\vec{x},t) = \psi'(\vec{x},t)\cdot e^{\frac{iq\Lambda_u}{\hbar c}}\cdot(1+e^{\frac{iq}{\hbar c}\Phi})$$

这就得到了有磁场下波函数跟无磁场波函数的联系，二者除了通过一个相位Λ_u进行波动外，还多了一个比较特殊的项，也就是问题来到 $\frac{\Phi}{\hbar c/q}$ 这一项的取值。显然这一项为 0 的时候是相干，为 π 的时候则相消

对波函数直接观察形式可能不是很直观，因此可以取模方，可以发现取模方后，上面相位因此当然是抵消的，但是小括号内可无法抵消，这说明波函数的密度确实可以变化的，并且变化被磁通量进行调节。这里方便起见给磁通量补上一个因子π，可以直接从模方表达式看出来$\rho\sim\cos^2[\frac{\pi\Phi}{\hbar c/q}]$

这个强度随磁通量变化的关系，在1960年代已经得到实验的证实，这就是一般的Aharonov-Bohn效应

但是需要注意的是，上述问题：其实只考虑了电子屏幕中心的通量。因为对于不在中心的点上，实际上没有考虑路径相位差，即 A_u 和 A_d 两部分不仅是矢势不一样，而还有无磁场时，路径走的距离是不一样的，这带来了路径相位差。如何严格地考虑这一点，这是一个更复杂的问题了。

15. 磁场中圆周运动的粒子与朗道能级

示意图

考虑如图所示，在垂直于纸面的匀强磁场(只在z方向有强度，强度用符号B标记，即$\vec{B}=(0,0,B)$)里有一个粒子在纸内做圆周运动，显然由高中物理有：

$$\frac{e\vec{v}\times\vec{B}}{c}=\frac{\mu v^2}{r}$$

以及可以写出圆周运动的周期，以及角频率

$$T=\frac{2\pi r}{v}=\frac{2\pi\mu c}{eB}\quad\omega_c=\frac{eB}{\mu c}$$

同时也很容易一眼得出粒子的速度表达式：

$$\frac{dx}{dt}=v_x=-v\cdot\sin(\omega_c t)$$

$$\frac{dy}{dt}=v_y=v\cdot\cos(\omega_c t)$$

对速度积分得到坐标表达式：

$$x(t)=x_0+\frac{v}{\omega_c}\cos(\omega_c t)$$

$$y(t)=y_0-\frac{v}{\omega_c}\sin(\omega_c t)$$

粒子的加速度表示式为：

$$\mu\frac{dv_x}{dt}=-\mu\cdot v\cdot\omega_c\cdot\cos(\omega_c t)=-\mu\omega_c^2(x-x_0)$$

$$\mu\frac{dv_y}{dt}=-\mu v\cdot\omega_c\cdot\sin(\omega_c t)=-\mu\omega_c^2(y-y_0)$$

上述的第二个等号用了位置公式进行了一次替换，这种形式更直观，因为由此我们一眼就看出来了这个加速度式子，本质上就是简谐运动。

下面我们进入大学物理的范畴，显然经典的哈密顿量是

$$H=\frac{\pi_x^2}{2\mu}+\frac{\pi_y^2}{2\mu}\quad 其中\vec{\pi}=\vec{p}-\frac{e\vec{A}}{c}$$

上述可以直接进行量子化，变为量子力学里的算符，然后我们就可以解薛定谔方程了，但是直接解其实是不现实的，有点困难，因此我们另辟蹊径。我们先对算符进行处理，回忆机械动量的对易关系：

$$[\pi_x,\pi_y]=i\hbar\frac{e(\vec{B})_z}{c}$$

$$[\pi_x,\pi_x]=0=[\pi_y,\pi_y]$$

我们发现上面的对易关系，跟 $[X,P]=i\hbar$ 的对易关系非常相似，只差常数，因此定义

$$X\equiv\frac{c}{eB}\pi_x\quad P\equiv\pi_y$$

则现在利用这个定义，改写原本的哈密顿算符，得到

$$H=\frac{1}{2\mu}(\frac{eB}{c})^2X^2+\frac{P^2}{2\mu}=\frac{1}{2}(\frac{eB}{\mu c})^2X^2+\frac{P^2}{2\mu}$$

这里 $\frac{eB}{\mu c}=\omega_c$ 是前面定义过的角频率，这意味着此时这个体系被映射为了谐振子——上面这个哈密顿算符显然就是我们熟悉的谐振子形式，并且对易关系也确实是坐标和动量的对易关系，那这就是一个谐振子！

那么其解的能量本征值当然为 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\cdot\omega_c$ ，这就是分立的能级，这说明磁场里运动的粒子的能级发生分立，这些能级也称为朗道能级。

但是至此我们只解决了三个问题的两个，即拿到了方程，拿到了本征值，但是没拿到本征函数。下面我们想求本征函数就没有这么简单了，我们需要首先定义体系的矢势，对于上述磁场 $\vec{B}=(0,0,B)$
之前我们学过，电磁场的矢势并不唯一，那么什么形式的矢势有利于我们解本征函数呢？有两种选法

第一种是朗道 gauge $\vec{A}=(-By,0,0)$
第二种是对称 gauge $\vec{A}=\frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r}=(-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0)$
上面注意，B没打箭头，这是因为这是磁场强度大小，磁场仅沿z轴方向，因此简单起见就拿字母B标记了强度。可以自行验证上述两种选法都是满足磁感应矢量的定义 $\vec{B}=\nabla\times\vec{A}$

我们选择朗道规范进行后续步骤，直接把矢势代入得到：

$$H=\frac{1}{2\mu}(p_x-\frac{eB}{c}y)^2+\frac{p_y^2}{2\mu}$$

这里我们发现 $[H,p_x]=0$ 是对易的，这意味着我们如果求出了p_x的本征函数，那么其自然也是哈密顿H的本征函数，而前者一般好求一些，因此我们转而想要先求 p_x 本征函数。

这个时候我们很容易注意到啊，p_x是什么？这个算符是什么？这不是正则动量算符吗？那正则动量算符的本征函数，就是说偏导算符的本征函数是什么样？这其实很早之前我们就学过，其实是指数函数啊

$$\hat{p}_x e^{ik_x x}=-i\hbar\frac{e^{ik_x x}}{\partial x}=\hbar k_x\cdot e^{ik_x x}$$

那么哈密顿的本征函数就是$e^{ik_x x}$，但是这肯定是不完整的，或者说，我们只拿到了特解，没拿到通解，因为我们没有考虑y分量部分，不过也还好，因为至少我们拿到了x部分的解，因此下一步我们就可以假设哈密顿的通解形式为

$$\psi=e^{ik_x x}\phi(y)$$

本征函数回代有：

$$H\psi=\frac{1}{2\mu}\left[(p_x-\frac{eB}{c}y)^2+p_y^2\right]e^{ik_x x}\phi(y)=Ee^{ik_x x}\phi(y)$$

左边动量算符作用于波函数后直接替换成本征值：

$$\frac{1}{2\mu}\left[(\hbar k_x-\frac{eB}{c}y)^2+p_y^2\right]e^{ik_x x}\phi(y)=Ee^{ik_x x}\phi(y)$$

此时等式左右已无坐标 x 相关的算符，因此消去 $e^{ik_x x}$，然后进行系数的提取和改写

$$\left[\frac{\mu}{2}\frac{e^2B^2}{\mu^2c^2}(y-\frac{c\hbar k_x}{eB})^2+\frac{p_y^2}{2\mu}\right]\phi(y)=E\phi(y)$$

上述进行了很多系数上的改写，这主要是为了突出方程的特点，因为令 $y_0=\frac{c\hbar k_x}{eB}$ ，$\omega_c=\frac{eB}{\mu c}$ ，可以发现这也是一个一维谐振子方程，这类方程的解我们已经学过，是

$$\begin{aligned}\phi(y)&=H_n\cdot e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}\\&=H_n(\alpha(y-y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}\end{aligned}$$

其中 $\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega_c}{\hbar}}$ 是常数，有时我们会额外定义特征长度 $\alpha=\frac{1}{x_0}$ ，那么$x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{\omega_c\cdot\mu}}=\sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}=L$ 是一个与磁场相关的量，可能会便于一些领域的使用。

总之至此，我们就拿到了最终本征函数的形式，原问题解决

$$e^{ik_x x}H_n(\alpha(y-y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}$$

不过值得一提的是，讨论还没结束，因为如果我们把本征函数回代哈密顿算符，会发现能量本征值此时除了谐振子，还会多出一项

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+\frac{\hbar^2k_x^2}{2\mu}$$

但是在之前，我们在分析的时候给出的结果只有这里的谐振子能量，没有多出来的这个自由动能k_x部分，这是怎么回事呢？这个其实也比较好理解，因为原本在分析的时候，把方程当成了谐振子给出了能量解，这意味对于给定的能量E，如果指定x就必须有唯一的p，即圆环上的粒子的x和y 是一一对应的关系，自由度为1，但是我们这里厄米多项式得到的解可以不局限于此，而是x自由度是可以更加自由的，比原本谐振子假设多了一个自由度，因此带来多出的一项，也就是多的能量。

作业三

1. 对于上述过程，如果朗道规范的选取改为$\vec{A}=(0,Bx,0)$，同样走全流程解方程。

可以预估的是过程是很无聊的，无非是复制粘贴一遍，因为只是对xy进行了对调，定义上有一点点区别，注意正负号就行。首先哈密顿方程形式为

$$H=\frac{p_x^2}{2\mu}+\frac{1}{2\mu}(p_y+\frac{eB}{c}x)^2$$

然后对易关系也是显然的，那么解可以写作

$$\psi=e^{ik_y y}\phi(x)$$

直接代入哈密顿方程然后把动量算符作用完毕替换成本征值:

$$\left[\frac{p_x^2}{2\mu}+\frac{1}{2\mu}\left(\hbar k_y+\frac{eB}{c}x\right)^2\right]\phi(x)=E\phi(x)$$

发现这个解是厄米多项式，于是最终

$$\psi(x,y)=e^{ik_y y}H_n\left(\alpha(x-x_0)\right)e^{-\frac{\alpha^2(x-x_0)^2}{2}}$$

能量也是完全类似的替换一下

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+\frac{\hbar^2k_y^2}{2\mu}$$

2. 按照经典力学，磁场中带电粒子的圆周运动有中心位置(x_0,y_0). 定义算符$x_0=x-\Pi_y/\mu\omega_c\quad y_0=y+\Pi_x/\mu\omega_c$ 请问x_0,y_0对易吗？对于朗道能级的基态，x_0和y_0的涨落多大？

直接大力出奇迹，展开对易关系式

$$[x_0,y_0]=[x,y]+\left[x,\frac{\pi_x}{\mu\omega_c}\right]-\left[\frac{\pi_y}{\mu\omega_c},y\right]-\left[\frac{\pi_y}{\mu\omega_c},\frac{\pi_x}{\mu\omega_c}\right]$$

第一项显然为零，然后第二第三项，注意机械动量里包含了一个矢势(坐标算符)以及一个动量算符，那么机械动量跟坐标的对易关系，就成为了动量算符跟坐标的关系，也就是一个因子$i\hbar$的关系。第四项要注意一下，慢慢来

$$\left[\frac{\pi_y}{\mu\omega_c},\frac{\pi_x}{\mu\omega_c}\right]=\frac{1}{(\mu\omega_c)^2}[\pi_y,\pi_x]=-\frac{1}{(\mu\omega_c)^2}[\pi_x,\pi_y]=-\frac{i\hbar\frac{eB}{c}}{(\mu\omega_c)^2}=-\frac{i\hbar}{\mu\omega_c}$$

其中最后一个等号利用了角频率的定义。然后综合四项，我们得到

$$[x_0,y_0]=0+\frac{i\hbar}{\mu\omega_c}--\frac{i\hbar}{\mu\omega_c}--\frac{i\hbar}{\mu\omega_c}=\frac{3i\hbar}{\mu\omega_c}$$

欲求涨落，直接利用不确定关系

$$\Delta x_0\cdot\Delta y_0\geq\frac{1}{2}\left|\langle[x_0,y_0]\rangle\right|=\frac{3\hbar}{2\mu\omega_c}$$

结束？但是物理直觉告诉我们，往往这种对易关系出来是一倍，而不是三倍，我们大概率是某个地方正负号有问题？但是检查了好多遍发现符号没问题，可能真是三倍？

3. 如图，考虑两条路径，上面无磁场，下面有一小圈磁场，一束中子分叉经过两条路径后汇聚，显然中子内禀磁矩会受到磁场影响，那么调节磁场就可以调节汇聚时的相干和相消，求证相干相消的周期由磁场变化量决定,即每间隔一定的磁场ΔB，是一个周期，求证其表达式如下：

$$\Delta B=\frac{4\pi\hbar c}{eg_n\lambda l}=\frac{2\pi\hbar^2}{\lambda l\mu m_n}=\frac{p\hbar}{l\mu m_n}=\frac{\hbar}{t\mu}$$

这一题和之前电子的实验没有本质上的区别，因为都是相位引起的，只是中子受到磁场的影响反映在内禀磁矩上，而不是传统电磁学中的洛伦兹力，并且中子必须要显式通过磁场才能被影响，而电子是包围的区域有不为零的磁场就被影响，但是总之之前的式子都没有变化，仍然可以拿来用，仍然看作上下两部分，注意将电荷q替换成磁矩μ

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x},t) &= \psi_{up}(\vec{x},t) + \psi_{down}(\vec{x},t) \\ &= (e^{\frac{i\mu\Lambda_u}{\hbar}} + e^{\frac{i\mu\Lambda_d}{\hbar}})\psi'(\vec{x},t)\end{aligned}$$

然后现在要考虑两部分相位，上半部分没有磁场没有影响，下半部分，我们考虑粒子在磁场中长度是l，宽度显然是德布罗意波长λ，于是对应的影响为$\Lambda_u = Bl\lambda$，那么波函数有

$$\psi(\vec{x},t) = \psi'(\vec{x},t)\cdot(1 + e^{\frac{i\mu}{\hbar}Bl\lambda})$$

很容易看出相位差就是

$$\Delta\phi = \frac{\mu}{\hbar}Bl\lambda$$

令相位差等于2π，可以解得

$$\Delta B = \frac{2\pi\hbar}{\mu\lambda l}$$

代入旋磁比定义

$$\Delta B = \frac{2\pi\hbar}{(\frac{g_n e}{2m_p c})\lambda l} = \frac{4m_p\pi\hbar c}{g_n e\lambda l}$$

与原本式子差了一个质量m_p,有点疑问?
需要疑问的是：这里究竟把中子当成什么？事实上笔者认为问题出在相位的影响上，即我们应该把磁场的影响，通过中子通过磁场的时间联系起来，即把磁通量用磁时间累计替换$\Phi = Bt = Bl/v = Blm_p/p = Blm_p\lambda/h$,这个样子是能凑出来题目的质量的。这个时候我们有

$$\Delta\phi = \frac{\mu}{\hbar}Blm_p\lambda/h$$

于是代入相位为2π，就得到了

$$\Delta B = \frac{2\pi h\hbar}{\mu\lambda lm_p}$$

对比之前我们要证明的式子，仅仅只是差了一点点——h应该是$\hbar$，但考虑到似乎很多同学都是这样，因此这个可能是对的，原题是有问题的。
总之，按照这种时间积累的角度，我们就得到了答案。

第七讲

16. 朗道能级的简并

首先，我们复习一下之前的波函数的形式：

$$\phi(y)=H_n(\alpha(y-y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}$$

其中，$y_0=\frac{c\hbar k_x}{eB}$ ，$\omega_c=\frac{eB}{\mu c}$ ，$\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega_c}{\hbar}}=\sqrt{\frac{eB}{c\hbar}}$ ，此外额外定义特征长度 $x_0=l=L=\frac{1}{\alpha_L}=\sqrt{\frac{\hbar}{\omega_c\cdot\mu}}=\sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$
最终本征函数的形式是

$$e^{ik_xx}H_n(\alpha(y-y_0))e^{-\frac{\alpha^2(y-y_0)^2}{2}}$$

- 这里进行几点重要说明
- 波函数$\phi(y)$里面的y_0是跟x方向的波矢量k_x有关的，对于不同的波矢量k_x，y_0定义不同，也就是说$\phi(y)$中心不同。这意味着空间里其实有很多很多不同的y_0取值，自然也有很多的波函数，由于我们知道一个波函数最多容纳两个电子，那么我们自然很关心，波函数y_0的取值有多少，这是后面我们要讨论的
- 本身$\phi(y)$作为谐振子，是有分立的能级的，也就是ϕ_n，这个分立跟上面的k_x导致的波函数不同是独立的，因此我们对波函数的标记最好以后用$\phi_{k_x,n}$以避免混淆
- 现在我们感兴趣的是对于相同的谐振子能级n，波函数有多少种k_x就是最大的容纳量，或者说，这就是n能级的简并度，这就是朗道能级的简并度。下面我们开始

第一种情况，假设体系是无限大的，k_x不会有任何的限制，自然任意能级n下的波函数$\phi_{k_x,\ n}$的取值也是无穷的，容纳量也是无穷的，简并度是无穷的，这没有太大的物理意义。

下面我们考虑体系有限，但是假设体系在x方向是周期的，那么由周期性条件有 k_x 要满足的表达式：

$$k_x\cdot L_x=2\pi\cdot n_x$$

其中取值$n_x\in\mathcal{Z}$,体系的长度用L_x表示，移向得到k_x要满足的表达式

$$k_x=\frac{2\pi}{L_x}\cdot n_x$$

现在乍一看，好像啥也没说，因为k_x取值还是无限的。但是我们现在反过来看y_0的情况，由于$y_0=\frac{c\hbar k_x}{eB}$，显然其不应该在盒子外部，那么其就要满足

$$0\leq y_0=\frac{c\hbar\cdot 2\pi\cdot n_x}{eBL_x}\leq L_y$$

上面利用了k_x刚推出来的表达式，那么现在我们发现n_x原本是$n_x\in\mathcal{Z}$，现在却因为盒子的限制，要满足

$$n_x\leq\frac{L_yL_x\cdot B}{(\frac{hc}{e})}\equiv N$$

也就是现在取值并不是无限大了，那么自然的k_x取值就受限了。这里我们再额外说明一下，右边分子实际上是磁通量，分母我们一般称为磁通量子，为什么这么称为呢，因为在第十一节里，我们证明了如果存在磁荷，其元单位应该是

$$e_m=\frac{\hbar c}{2e}$$

因此这种定义下，这就是磁通量子了，磁通量除以磁通量子，自然会得到一个数，这个数就是体系最多有多少个量子，也就是所谓的容纳量，朗道能级简并度

$$f=\frac{A\cdot B}{(\frac{hc}{e})}$$

我们简单考察一下上面各个式子的数量级
取 $B=1T$ 有特征长度 $l=\sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}\approx 2.5\times 10^{-8}m$
取 $L_x\sim 10^{-2}m$，可计算y_0的间隔

$$\Delta y_0=\frac{c\hbar\cdot 2\pi}{eB}\frac{1}{L_x}=l^2\cdot\frac{2\pi}{L_x}\approx 10^{-6}l$$

这说明y_0间隔很小，远小于特征长度l，而这个特征长度本质上是波函数的弥散程度，这说明波函数还没怎么衰减，就抵达下一个y_0的领域了，因此各个波函数之间可能相互作用比较强，并不是独立的。但我们先不考虑这些独不独立的问题，这暂时不重要。

我们先看看波函数的概率密度是怎样的，根据定义

$$\rho=|\psi_{n,k_x}|^2=\phi^2_{n,k_x}(y)$$

其中平面波部分取复共轭抵消了。

下面考虑密度流，根据定义,S是相位因子，$\vec{A}$是矢势，代入定义

$$\vec{j}=\frac{\rho}{\mu}(\nabla S+\frac{e\vec{A}}{c})=\frac{\rho}{\mu}(\nabla(\hbar k_x\cdot x)+\frac{e(-By\hat{x})}{c})=\frac{e\rho B}{\mu c}(y_0-y)\hat{x}$$

也就是说密度只在x方向流动，并且当$y_0=y$附近没有流动，而在稍微偏一点的地方，上下偏的流动方向相反。然后我们考虑密度流的散度，直接链式法则展开

$$\nabla\cdot\vec{j}=\frac{\nabla\rho}{\mu}\cdot(\nabla s+\frac{e\vec{A}}{c})+\frac{\rho}{\mu}(\nabla\cdot\nabla s+\frac{e}{c}\nabla\cdot\vec{A})$$

其中第一项，由于括号内是一个矢量，括号外是一个矢量，因此点乘只能取x,y,z分别的分量计算，而ρ之前求过概率密度定义，只跟y方向有关，其他无分量，而相位部分又只跟x方向有关，因此这一项点乘之后都成零了。
第二项，对相位因子求梯度再求散度，代入定义会发现是零。第三项，直接代入矢势具体形式，也发现是零，因此三项都是零，故密度流散度是零。

当然了可以不用从初始定义开始这么麻烦的，直接对之前求的密度流的结果再求一次散度也行，结果一样。这说明:

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

也就是波函数是定态，不含时的。当然这个结论也可以从哈密顿量里看得出来，哈密顿确实不含时。

对于 $(0,Bx,0)$ 规范，上述结果调换 x,y，各种论述流程不变。

17. 对称规范解电子运动问题

我们首先重述一遍对称规范：$\vec{A}=(-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0)$
那么自然代入哈密顿算符，把括号直接拆掉

$$\begin{aligned}H&=\frac{(p_x-\frac{eBy}{2})^2}{2\mu}+\frac{(p_y-\frac{eBx}{2c})^2}{2\mu}\\&=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2)+\frac{eB}{2\mu c}L_z+\frac{e^2B^2}{8\mu c^2}(x^2+y^2)\end{aligned}$$

其中我们把交叉项记作了角动量算符 L_z，这一项的物理意义像 $-\mu\cdot\vec{B}$ 磁矩。而第三项的物理意义是抗磁项。

直接求解这个方程也是不现实的，我们发现这里x,y的地位是对称的，这很难不让人想起极坐标，因此考虑极坐标下偏导表达式

$$-\hbar^2\nabla^2=-\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho})-\frac{\hbar^2}{\rho^2}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

然后新定义一个量,这个量是之前的ω_c的一半

$$\omega_L=\frac{eB}{2\mu c}\equiv\frac{\omega_c}{2}$$

那么现在我们就可以把哈密顿算符改到极坐标下

$$H=\frac{p_\rho^2}{2\mu}+\frac{L_z^2}{2\mu\rho^2}+\frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2+\omega_L L_z$$

这里第一项对应拉普拉斯算符的括号内，第二项是拉普拉斯算符的括号外的项，这一项根据角动量算符的定义，又被改写了，这是令我们欣慰了，第三项对应之前距离平方项，第四项则是利用新定义的频率稍微改写了一下

现在哈密顿算符稍微好看了点，但是我们好像还是束手无策，但是没关系，我们注意到这个哈密顿跟角动量算符是对易的，选取 $[L_z,H]=0$ 本征态。于是

$$\Psi_E(\rho,\varphi)=R(\rho)e^{im\varphi}$$

由于极坐标里求归一化时往往要用到像这样的$\int rf(r)dr$，因此方便起见，额外定义

$$\chi(\rho)\equiv\rho^{\frac{1}{2}}R(\rho)$$

于是代入 Ψ 到 H 里，作用掉 φ 相关的角动量算符，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi''+\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}(m^2-\frac{1}{4})\chi+\frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2\chi=(E-m\hbar\omega_L)\chi$$

即

$$\chi''+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E'-\frac{(m+\frac{1}{2})(m-\frac{1}{2})}{2\mu\rho^2}-\frac{1}{2}\mu\omega_L^2\rho^2)\chi=0$$

其中 $E'=E-m\hbar\omega_L$

理论上现在这就是一个一元二阶微分方程，我们直接级数展开是可以求解的，但是其实，在量子力学I里我们已经见过这个方程了，回忆一下三维谐振子

回忆三维谐振子

其面临的方程是

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2)\chi = 0$$

其解为

$$\chi = r^{l+1} e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}} F(-n_r, l + \frac{3}{2}, \alpha^2 r^2)$$

其中F 为合流超几何函数,能量本征值为$E = (2n_r + l + \frac{3}{2})\hbar\omega$

因此我们发现类比定义 $l = |m| - \frac{1}{2}$ 可以类似求解

此时 $E' = (2n_\rho + (|m| - \frac{1}{2}) + \frac{3}{2})\hbar\omega_L = (n_\rho + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + |m|\hbar\omega_L$

那么根据定义，原本的能量，跟其他规范下是形式一样的

$$E = E' + m\hbar\omega_L = (n_\rho + \frac{|m| + m}{2} + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \equiv (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

以及解得的波函数

$$\chi(\rho) = \rho^{|m| + \frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2)$$

其中特征长度平方倒数为 $\alpha_L^2 = \frac{\mu\omega_L}{\hbar} = \frac{\mu\omega_c}{2\hbar} = \frac{eB}{2\hbar c}$

以及全部往回代得到总波函数定义

$$\Psi_E(\rho, \varphi) = e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2)$$

至此，结束

作业四

1. 在对称规范下求简并度f

首先，我们给出要用到的重要定义。

$$\chi = \rho^{|m| + \frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}} F\left(-n_\rho, |m| + 1, \alpha_L^2 \rho^2\right)$$

其中 $\alpha_L^2 = \mu\omega_L/\hbar = eB/(2\hbar c) = eB\pi/(\hbar c)$

以及能量部分

$$E = E' + m\hbar\omega_L = (N+1)\hbar\omega_L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$$

其中 $N = 2n_\rho + |m| + m$，$n = n_\rho + \frac{|m|+m}{2}$

根据作业的提示思路，我们求导就行了，即求出最可几半径，然后考察该半径取最大值的时候的情况就行。这个应该好做一点。

首先，对于基态，量子数 $n_\rho = 0$，$m = 0$，代入定义，合流超几何函数 $F(0, 1, \alpha_L^2\rho^2) = 1$，波函数简化为：

$$\chi(\rho) = \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2\rho^2}{2}}.$$

于是根据定义有，概率密度：

$$dP = 2\pi\rho|\chi(\rho)|^2 d\rho = 2\pi\rho^2 e^{-\alpha_L^2\rho^2} d\rho.$$

前面的2π不管了，对后面的求导并令其为零：

$$\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2 e^{-\alpha_L^2\rho^2}\right) = 2\rho e^{-\alpha_L^2\rho^2} - 2\alpha_L^2\rho^3 e^{-\alpha_L^2\rho^2} = 0 \implies \rho_{\max} = \frac{1}{\alpha_L}.$$

根据提示，波函数能放在半径为 R 的圆盘内，需满足 $\rho_{\max} < R$，即 $\frac{1}{\alpha_L} < R$。考虑到α_L一般是以平方出现好一些，而这里各个量显然都是正的，于是两边平方得到

$$\frac{1}{\alpha_L^2} < R^2$$

代入α_L定义，得到

$$\frac{hc}{\pi eB} < R^2$$

移项并且代入面积定义，有

$$
1 < \frac{\pi R^2 B}{hc/e} = \frac{AB}{hc/e}
$$

右边正是我们的简并度定义，于是简并度得证

“有效面积”的角度

在教案中的思路，跟作业里的不太一样，作业的思路是，波函数存在一个平均面积，也就是有效面积的概念，那么圆盘的面积除以波函数平均面积，就是能容纳的波函数的数量。笔者认为，这个思路更自然，是所有人都会接受的，而作业里用最可几半径小于圆盘半径的思路证明不能容纳得下，这不一定是所有人都可以立即接受的。

但是现在问题来到，什么是平均半径？什么是平均面积

平均面积是，坐标算符作用两次于波函数的均值的开方，也就是均方位移开根号，$\sqrt{\langle\rho^2\rangle}$，对应的平均面积就是平均半径为圆心的圆，也就是$\pi\langle\rho^2\rangle$。这些的理解是，坐标算符作用两次于波函数，提取的就是一种面积量纲的东西，取平均，那么反映的就是一种对空间的占据情况，开方作为长度量纲，反映的就是波函数分布的的平均半径，画一个圆，就是 $A_0 = \pi\langle\rho^2\rangle$，就是平均面积。

好吧其实这个定义可能也不是所有人都能接受的，但是笔者认为其实感觉还好。因为类比一下正态分布，均方根是离散程度，那么我们这里均方根也是离散程度，也是长度度量，就称为平均半径，笔者认为还是可以接受的。

给定的基态波函数（$m = 0, n_\rho = 0$）为：

$$
\chi(\rho) = \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}.
$$

注意我们要首先计算归一化常数 N，注意不需要再额外补ρ了，使得：

$$
\int_0^\infty |\chi(\rho)|^2 \, d\rho = 1.
$$

代入波函数：

$$
\int_0^\infty \left(\rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}\right)^2 d\rho = \int_0^\infty \rho e^{-\alpha_L^2 \rho^2} \, d\rho.
$$

利用一个积分公式：

$$
\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}, \quad (a > 0)
$$

得到：

$$N^2 \cdot \frac{1}{2\alpha_L^2} = 1 \implies N = \sqrt{2}\alpha_L$$

那么现在归一化后的波函数为：

$$\chi(\rho) = \sqrt{2}\alpha_L \, \rho^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha_L^2 \rho^2}{2}}$$

下面，根据定义，均方位移为，注意积分时候也不需要补ρ：

$$\langle \rho^2 \rangle = \int_0^\infty \rho^2 |\chi(\rho)|^2 \, d\rho$$

代入归一化波函数：

$$\langle \rho^2 \rangle = 2\alpha_L^2 \int_0^\infty \rho^3 e^{-\alpha_L^2 \rho^2} \, d\rho$$

利用积分公式：

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

得到：

$$\langle \rho^2 \rangle = 2\alpha_L^2 \cdot \frac{1}{2\alpha_L^4} = \frac{1}{\alpha_L^2}.$$

于是这样就出来了，有效面积是

$$A_0 = \pi \langle \rho^2 \rangle = \pi \cdot \frac{1}{\alpha_L^2} = \frac{\pi}{\alpha_L^2}.$$

我们的圆盘，假设系统总面积为 A，则简并度就是圆盘里塞下多少个上面的有效面积：

$$f = \frac{A}{A_0} = \frac{A\alpha_L^2}{\pi}$$

代入α_L^2定义，就是

$$f=\frac{A}{A_0}=\frac{AB}{hc/e}$$

于是完毕！

2. $\mathbf{A}=(-By,0,0)$规范下，假设盒子现在在y方向不是有限长度的，但是超过边界会导致势能大幅度上升，用微扰法解能量和中心y_0的变化

首先抄一下之前的结果，无微扰下，哈密顿量：

$$H_0=\frac{1}{2m}\left((p_x+eBy)^2+p_y^2\right).$$

波函数可写为 $\psi(x,y)=e^{ik_xx}\phi(y)$，有关于 y 的谐振子方程：

$$H_0\phi(y)=\left[\frac{p_y^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega_c^2(y-y_0)^2\right]\phi(y)=E_n\phi(y)$$

现在开始加入微扰，根据题目定义，在 y 方向边缘（$y\approx 0$ 或 $y\approx L_y$），势能 $V(y)$ 从零开始上升，并且假设 $V(y)\approx V(y_0)$ 为常数，因此总哈密顿定义为：

$$H=H_0+V(y)$$

根据微扰理论，一阶修正：

$$E_n^{(1)}=\langle n|V(y)|n\rangle\approx V(y_0)$$

其中 $|n\rangle$ 是 H_0 的本征态（局域在 y_0 的高斯型波函数），由于其是归一化的，因此算出结果是很简单的因此，总能量为：

$$E_{n,y_0}\approx\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+V(y_0)$$

3. 计算边缘态电流

坏了，笔者没学过这块什么边缘电流的知识，真头一回听说。但是笔者还真见过Hellmann定理，这个也很好证明，并且之前读的论文里还有关于这个的在含时波函数里的错误解读，然后给出了正确做法(多原子体系非绝热动力学的近似理论方法. 化学进展. 2012. 1105-1119)，好在题目定义清晰，做起来应该是不难的。

由 H 的表达式：

$$H=\frac{1}{2m}\left((\hbar k_x+eBy)^2+p_y^2\right)+V(y)$$

按照题目里的提示，对 $\hbar k_x$ 求导：

$$\frac{\partial H}{\partial(\hbar k_x)}=\frac{1}{m}\left(\hbar k_x+eBy\right)$$

那么按照HF定理有

$$\frac{\partial E_n}{\partial(\hbar k_x)}=\langle n|\frac{1}{m}\left(\hbar k_x+eBy\right)|n\rangle.$$

考虑电流密度的定义，AI表示，电流密度算符定义为 $\mathbf{J}=-e\mathbf{v}$，题目表示要对面积进行积分，那就把积分号填上：

$$I_x=-e\int\langle n|v_x|n\rangle dy$$

此外速度算符v_x本身就是$\frac{1}{m}\left(\hbar k_x+eBy\right)$
因此由 Hellmann 定理：

$$I_x=-e\frac{\partial E_n}{\partial(\hbar k_x)}$$

下面就是把能量的形式代入进去直接开始求导了，根据 $E_n\approx\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+V(y_0)$ 和 $y_0=-\frac{\hbar k_x}{eB}$，有：

$$\frac{\partial E_n}{\partial(\hbar k_x)}=\frac{\partial\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+V(y_0)}{\partial(\hbar k_x)}=\frac{\partial V(y_0)}{\partial y_0}\cdot\frac{\partial y_0}{\partial(\hbar k_x)}=-\frac{1}{eB}\frac{\partial V(y_0)}{\partial y_0}$$

因此就拿到了电流的表达式

$$I_x=\frac{e}{eB}\frac{\partial V(y_0)}{\partial y_0}=\frac{1}{B}\frac{\partial V(y_0)}{\partial y_0}$$

这就跟经典图像对的上，结束。

第八讲

18. 纯与混合系综

定义算符A的本征态满足 $A|a\rangle = a|a\rangle$,任意的态矢量$|\alpha\rangle$可以用此基展开

$$|\alpha\rangle = \sum_{\alpha} C_a |a\rangle$$
$$C_a = \langle a|\alpha\rangle$$

也就是对于态$|\alpha\rangle$，测量出态$|a\rangle$的概率是 $|C_\alpha|^2$，我们统计性地制备大量粒子态 $|\alpha\rangle$，在这种定义下，统计量期望值的表示是 $\langle A\rangle = \sum_\alpha \alpha |C_\alpha|^2$

上述的内容特别标准，这就是纯态的定义，即是可以用态矢量和基矢量完全描述的状态，测量结果与展开系数$|C_\alpha|^2$有关。

现在考虑某个粒子的自旋，其可以表示为z方向自旋本征态的叠加，叠加系数在基础量子力学里是讨论过的，这里给出结果

$$|\vec{n}\rangle = C_+|z+\rangle + C_-|z-\rangle = e^{i\gamma}[\cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|z-\rangle]$$

这里的 θ 和 φ 是球坐标中的极角和方位角，它们用于描述自旋态 $|\vec{n}\rangle$ 所对应的自旋方向。$e^{i\gamma}$ 是一个整体的相位因子，由于在计算可观测物理量时，整体相位因子不产生实际影响，所以在后续的讨论中我们可以先不考虑它。$\cos\frac{\theta}{2}$ 和 $\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}$ 分别是自旋态 $|\vec{n}\rangle$ 在 $|z+\rangle$ 和 $|z-\rangle$ 上的展开系数，它们的模的平方分别代表了测量该自旋态时得到自旋向上（$|z+\rangle$）和自旋向下（$|z-\rangle$）结果的概率。

自旋算符作用于其本征态会得到本征值，也就是其本征方程是

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{n} \equiv \sigma\vec{n}$$

其中 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ 是泡利矩阵算符，$\vec{n}$ 是上面提到过自旋的单位矢量，可以表示为$\vec{n} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$，它在三维空间中描述了自旋的方向，而泡利矩阵的具体形式为：

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

根据矢量点积的定义，$\sigma\vec{n} = n_x\sigma_x + n_y\sigma_y + n_z\sigma_z$，将泡利矩阵和 $\vec{n}$ 的分量代入可得把三个矩阵结果相加：

$$\sigma\vec{n} = n_x\sigma_x + n_y\sigma_y + n_z\sigma_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

对于自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子，泡利矩阵 σ_x、σ_y、σ_z 分别对应着不同方向上的自旋算符。接下来，再复习一下，我们求解这几个泡利矩阵的本征值和本征态。

对于泡利矩阵 $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$，求解本征方程 $\sigma_x|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$，即 $(\sigma_x - \lambda I)|\psi\rangle = 0$，其中 I 是 2×2 的单位矩阵。该方程有非零解的条件是其系数行列式 $\det(\sigma_x - \lambda I) = 0$，也就是 $\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0$，解得本征值 $\lambda_1 = 1$ 和 $\lambda_2 = -1$

当本征值 $\lambda = 1$ 时，代入本征方程 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，得到方程组 $\begin{cases} b = a \\ a = b \end{cases}$，为了归一化令 $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$，于是本征态为 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$；当本征值 $\lambda = -1$ 时，完全类似，本征态为 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$

显然，类似地也会有
$\sigma_y = 1$，本征态 $\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|-\rangle$
$\sigma_z = 1$，本征态 $|+\rangle$

我们有一个结论是这样的，自旋矢量算符的期望值相当于自旋矢量

$$\langle\vec{n}|\vec{\sigma}|\vec{n}\rangle = (\langle\vec{n}|\sigma_x|\vec{n}\rangle, \langle\vec{n}|\sigma_y|\vec{n}\rangle, \langle\vec{n}|\sigma_z|\vec{n}\rangle) = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) = \vec{n}$$

这个结论的证明麻烦的一点在于，泡利矩阵的定义是2×2基于z方向本征态的，这跟后续的三维空间的自旋矢量不在一个空间里；但事实上我们之前提到过自旋矢量的z方向表示

$$|\vec{n}\rangle = C_+|z+\rangle + C_-|z-\rangle = e^{i\gamma}[\cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|z-\rangle]$$

也就是这种定义下，我们采用列向量表示右矢

$$|\mathbf{n}\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)\, e^{i\phi} \end{pmatrix}$$

那么泡利矩阵这个时候就可以作用了，而σ_x的作用是调换两个分量的位置，因此现在就可以进行计算了

$$\begin{aligned} \langle\vec{n}|\sigma_x|\vec{n}\rangle &= (\cos\frac{\theta}{2}\langle+| + \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\langle-|)(\cos\frac{\theta}{2}|-\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|+\rangle) \\ &= 2\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}) = \sin\theta\cos\varphi = n_x \end{aligned}$$

上面第一行把泡利矩阵作用掉了，第二行用了自旋本征态的正交归一性，后面就是欧拉公式了，于是最终就得到了$\sin\theta\cos\varphi$,这正是对应的自旋矢量的分量

对于其他两个方向也是类似的，于是原题得证。至此我们就复习自旋到位了。

19.密度算符

不同于上面对单粒子纯系综的讨论，很多时候我们体系并不是纯的，是无法采用一套基进行描述的，这个时候要引入特定的权重W_i，定义混合系综下的算符的期望值是

$$\begin{aligned}\langle A\rangle=[A]&=\sum_i W_i\langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle\\&=\sum_i W_i(\sum_\alpha \alpha|C_\alpha^{(i)}|^2)\end{aligned}$$

其中第二行用到了基展开。总之，对于混合系综的期望值，要做两次平均，即一次括号内的量子力学平均，一次括号外的加权经典平均

进一步的，我们继续插入单位算符 $I=\sum_b|b\rangle\langle b|$，假设这也是完备的，那么上面的公式可以进行改写

$$\begin{aligned}\langle A\rangle&=\sum_i W_i[\sum_{b',b''}\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle]\\&=\sum_{b',b''}(\sum_i W_i\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle)\langle b'|A|b''\rangle\end{aligned}$$

从第一行到第二行交换了部分顺序，这是安全的，因为内积的乘积无所谓先后顺序。但是这个交换其实很关键，因为由此，下面，我们可以定义物理量

$$\rho=\sum_i W_i|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$$

这个物理量被称为密度算符，这是很有用的一个定义，我们继续往下看
此时根据定义，上式小括号相当于密度算符的 $|b\rangle$ 表象矩阵元 $\rho_{b''b'}=\langle b''|\rho|b'\rangle$，因此公式可以进行进一步的改写

$$
\begin{aligned}
[A] &= \sum_{b',b''} \langle b''|\rho|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle \\
&= \sum_{b',b''} \rho_{b''b'} A_{b'b''} \\
&= \sum_{b''} (\rho A)_{b''b''} \\
&= \mathrm{Tr}(\rho A)
\end{aligned}
$$

第一行只是单纯代入了密度算符的定义第二行改写为矩阵元的形式，由于这个形式对b'求和，这正是矩阵乘积的数学表示，因此变为第三行，而第三行正是求迹的表示，于是就得到了第四行，可以发现这是不依赖于表象的，也就是算符的期望值，有了密度算符，不依赖于具体表象。

下面我们讨论一下ρ 的数学性质

首先是密度算符的迹是1，考虑在某个任意的表象下写出迹的表达式

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(\rho) &= \sum_{i,b'} W_i \langle b'|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle \\
&= \sum_{i,b'} W_i \langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle \\
&= \sum_{i} W_i \langle\alpha^{(i)}|\alpha^{(i)}\rangle \\
&= \sum_{i} W_i \\
&= 1
\end{aligned}
$$

第二行只是交换了一下内积顺序，然后利用完备基的定义改为单位算符作用掉，得到第三行，然后利用态矢量的归一性得到第四行，最后就是利用权重的定义，得到结果1

第二个性质ρ是厄米的，这是显然的，因为根据其定义，权重W_i不会因为共轭而改变，而左右矢进行厄米，会分别变成右左矢，等价于原本的定义，因此是厄米的，这也说明其对角线元素是实数。

考虑之前讨论的自旋系统纯态，现在我们讨论一大堆粒子的混合态，我们由密度算符的厄米性，尽管不知道系统的具体状态，但是，其矩阵表达的形式显然是

$$
\rho = \begin{pmatrix} a & c+id \\ c-id & 1-a \end{pmatrix}
$$

那么根据密度算符的性质，期望值的定义，就是求迹，于是

$$
\begin{aligned}
[\sigma_x] = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_x) = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix}\rho_{11} & \rho_{12}\\ \rho_{12}^* & \rho_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\right] = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix}\rho_{12} & \rho_{11}\\ \rho_{22} & \rho_{12}^*\end{pmatrix}\right] \\
= 2\mathrm{Re}(\rho_{12})
\end{aligned}
$$

同理 $[\sigma_y] = 2\mathrm{Im}(\rho_{12})$

同理$[\sigma_z] = 2\rho_{11} - 1 = \rho_{11} - \rho_{22}$

这样，我们就把任意的混合态自旋系统的自旋期望值计算出来了，一旦代入对应的密度，就直接得到结果。或者我们倒过来说，我们如果实验测定的是上述三个期望值，那么我们也可以写出其密度矩阵的表达式，即

$$
\rho = \begin{pmatrix}\frac{1+[\sigma_z]}{2} & \frac{[\sigma_x]-i[\sigma_y]}{2}\\ \frac{[\sigma_x]+i[\sigma_y]}{2} & \frac{1-[\sigma_z]}{2}\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\left(I + \begin{pmatrix}[\sigma_z] & [\sigma_x]-i[\sigma_y]\\ [\sigma_x]+i[\sigma_y] & -[\sigma_z]\end{pmatrix}\right) = \frac{1}{2}(I + \vec{n}\cdot[\vec{\sigma}])
$$

上面我们定义了一个新的 $\vec{n} = ([\sigma_x],[\sigma_y],[\sigma_z])$，其跟泡利矩阵的三个分量的作用也完全类似，注意这跟之前的定义$\vec{n}$用了一个符号，这可能会引起一些混淆，我们需要注意下，但是在纯态系综的情况下，二者是等价的。

至此我们拿到了一个结论是$\rho = \frac{1}{2}(I + \vec{n}\cdot\vec{\sigma})$，我们回过头来验证一下纯态的情况

考虑粒子全部处于态$|\vec{n}\rangle = \left(\cos\frac{\theta}{2}|+z\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|-z\rangle\right)e^{i\gamma}$，这里理论上应该写成列向量，读者能理解就行

那么根据密度算符的定义，其权重就是$W=1$，那么密度算符就只有这一项的张量积，就是

$$
\rho = |\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \begin{pmatrix}\cos^2\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} & \sin^2\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}
$$

这里行是$\langle+|$，列是$|-\rangle$的标记，比如第一行第二列的矢量标记是$|+\rangle\langle-|$，第二行第二列是$|-\rangle\langle-|$

在这种纯态情况下，系统z方向自旋期望值为

$$
[\sigma_z] = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_z) = \cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2} = \cos\theta
$$

即一开始定义的$\vec{n}$的z轴分量n_z，这是巧合地有$n_x = [\sigma_z]$，类似地也会有$[\sigma_x] = \sin\theta\cos\varphi$， $[\sigma_y] = \sin\theta\sin\varphi$ 。当然了这只是纯态下的巧合，因为上面我们新定义的$\vec{n} = ([\sigma_x],[\sigma_y],[\sigma_z])$在纯态下退化为单个粒子的自旋矢量是很符合“物理直觉”的

密度算符除了之前的迹归一性，厄米性，还有纯态下的平方等于自身性质

$$
\mathrm{Tr}\rho = 1 \quad , \ \rho^\dagger = \rho \quad , \ \rho^2 = \rho(\text{纯态})
$$

对于纯态，还可进一步推导一个很有用的性质
即 $\rho^2|\rho'\rangle=\rho|\rho'\rangle=\rho'|\rho'\rangle$ ，故有 $\rho'(\rho'-1)=0$ ，此即方程的解意味着纯态的密度取值 要么是 1 要么是 0，又因为迹是1，那么这意味着纯态的密度矩阵的对角元只有一个是1，其他都是零

密度矩阵对某一个基的展开矩阵元的表示是

$$\begin{aligned}\rho_{ij}&=\sum_k W_k\langle b_i|\alpha^{(k)}\rangle\langle\alpha^{(k)}|b_j\rangle\\&=\sum_k W_k\begin{pmatrix}C_i^{(k)}\\ \vdots\\ C_l^{(k)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1^{*(k)} & \cdots & C_j^{*(k)}\end{pmatrix}\end{aligned}$$

当纯态的时候，我们给出两个例子的计算结果
$\rho=|+z\rangle\langle+z|=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}(1\ 0)=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}$

$\rho=|+x\rangle\langle+x|=\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\\\frac{1}{\sqrt{2}}\end{pmatrix}(\frac{1}{\sqrt{2}}\ \frac{1}{\sqrt{2}})=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$

然后我们给出一个混合态的计算结果
若 $\rho=0.75|+z\rangle\langle+z|+0.25|+x\rangle\langle+x|$ ，则:

$$\begin{aligned}\rho&=0.75\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}+0.25\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\frac{7}{8}&\frac{1}{8}\\\frac{1}{8}&\frac{1}{8}\end{pmatrix}\\&=\frac{1}{2}[I+\begin{pmatrix}\frac{3}{4}&\frac{1}{4}\\\frac{1}{4}&-\frac{3}{4}\end{pmatrix}]\end{aligned}$$

然后我们讨论一下混合态自旋的性质，只注意到这里的密度矩阵可以写为三个泡利矩阵的加和，即 $\rho=\frac{1}{2}[1+\frac{1}{4}[\sigma_x]+0[\sigma_y]+\frac{3}{4}[\sigma_z]]$ ，使用之前的自旋期望的定义，这意味着自旋矢量是 $\vec{n}=(\frac{1}{4},0,\frac{3}{4})$ ，$|\vec{n}|=\frac{\sqrt{10}}{4}<1$ ，而相比于纯态而言，这个矢量应该是在单位球面上的，模方为1，现在小也就是矢量在球内，不是纯态。

当然了，即使是混合态，迹也是1
$\rho=0.5|+z\rangle\langle+z|+0.5|-z\rangle\langle-z|=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&0\\0&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$，也有 $\mathrm{Tr}=1$

第九讲

20.系综的时间演化

四种熵，玻尔兹曼熵$S = k_B \ln \Omega$，吉布斯熵$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ ，冯·诺伊曼熵：$S = -\mathrm{Tr}(\rho \ln \rho)$ ，香农熵 $S = -\sum_i p_i \ln p_i$
其中玻尔兹曼熵是基于微观状态混乱程度定义的熵，每个状态是等概率的，也就是只适用于微正则系综；后来，吉布斯推广了熵的表达式，使得其也适用于正则系综、巨正则系综，这也是一般而言统计力学里会采用的主流形式，其在微正则系综下退化回玻尔兹曼熵；之后冯诺伊曼进一步推广到了量子统计里，使用密度替代了概率，其核心思想是这样的

密度矩阵 ρ 是厄米算符，可对角化为：

$$\rho = \sum_i \lambda_i |i\rangle\langle i|$$

其中 λ_i 是本征值（即量子态的概率，满足 $\lambda_i \geq 0, \sum_i \lambda_i = 1$）那么这里的概率其实就相当于吉布斯熵里的概率，因此直接推广，熵的表达式就是：

$$S = -k_B \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$$

这里的求和换个视角就是求迹，也就是利用算符的迹运算（$\mathrm{Tr}(\rho) = \sum_i \lambda_i$），由于 $\rho \ln \rho = \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i |i\rangle\langle i|$，对应求迹后得到 $\sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$，那么就可将上式写为：

$$S = -k_B \mathrm{Tr}(\rho \ln \rho)$$

这就是冯诺依曼熵，而香农熵则是十几年后信息论里发展的了。

算符的期望值使用求迹的写法是
$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i$ ，$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}(A\rho) = \sum_k p_k \langle k|A|k\rangle$

下面我们考虑密度随时间演化，把密度使用时间标记本质上是因为基含时，因为权重不含时应该是显然的，也就是

$$\rho(t) = \sum_i W_i |\alpha^{(i)}(t)\rangle\langle \alpha^{(i)}(t)|$$

那么根据薛定谔方程，对时间求偏导

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=\sum_i W_i[H|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|-|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|H]=H\rho-\rho H$$

上面只是链式法则后利用了哈密顿算符的定义(注意左矢的复共轭取负号)，随后注意到把W_i乘到中括号里面又得到了密度算符的定义式，于是就得到了一个对易关系

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=-[\rho,H]$$

这跟海森堡绘景下的算符运动方程很像，但是不一样，因为多个负号，而且ρ 是态，不是力学量，不是观测量，因此这跟算符的运动还是有本质的区别的；此外这里是基于薛定谔绘景的，因为上面密度含时是把时间系数给到了基含时，这是薛定谔绘景的假设，而不是海森堡绘景，因此这个方程只是像海森堡方程，但实际上没太大联系。实际上，这跟相空间密度是联系更紧密的。

21.量子统计系综

考虑经典力学里，刘维尔方程下的相空间密度演化

$$\frac{\partial\rho_c}{\partial t}=-\{\rho_c,H\}$$

在经典相空间里 $d\Gamma=dp_1dp_2\cdots dp_fdq_1dq_2\cdots dq_f$ 是相空间的体积元，并且定义点的相空间密度 $\rho_c\equiv\rho_c(q_1,\cdots q_f,p_1,\cdots p_f)$， 密度是要归一化的，也就是$\int\rho_c d\Gamma=1$ ，此时期望值的定义是 $\int\rho_c A d\Gamma=\langle A\rangle$

我们简单推导一下刘维尔方程，概率密度满足连续性方程（类比流体力学）：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})=0,$$

其中 $\mathbf{v}=(\dot q,\dot p)$ 是相空间“速度场”，$\nabla=\left(\frac{\partial}{\partial q},\frac{\partial}{\partial p}\right)$

$$\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})=\frac{\partial(\rho\dot q)}{\partial q}+\frac{\partial(\rho\dot p)}{\partial p}=\dot q\frac{\partial\rho}{\partial q}+\dot p\frac{\partial\rho}{\partial p}+\rho\left(\frac{\partial\dot q}{\partial q}+\frac{\partial\dot p}{\partial p}\right).$$

由哈密顿方程：

$$\frac{\partial\dot q}{\partial q}+\frac{\partial\dot p}{\partial p}=\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)+\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial H}{\partial q}\right)=0.$$

因此，连续性方程化简为：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\dot{q}\frac{\partial\rho}{\partial q}+\dot{p}\frac{\partial\rho}{\partial p}=0$$

这就是刘维尔方程，而密度的全微分就是上面的左边，因此就会有一个很自然的自洽结论$\frac{d\rho}{dt}=0$，即局域密度守恒，这自然也可以推导出全局密度守恒，是一个符合直觉的结果。
回到主干上来，总之对刘维尔方程利用一下哈密顿正则方程和泊松括号的定义，就变成了

$$\frac{\partial\rho_c}{\partial t}=-\{\rho_c,H\}$$

下面设体系达到了热平衡时，那么统计力学里有 $\frac{\partial\rho_c}{\partial t}=0$
泊松括号在量子力学里对应正则关系，此时取值为0，这意味着量子力学对易成立 $[\rho,H]=0$ ，故密度和能量有共同本征态，我们进行标记：

$$\rho|E_k\rangle=\rho_k|E_k\rangle\quad,H|E_k\rangle=E_k|E_k\rangle$$

又因为统计力学里我们知道热平衡时熵最大，我们想要求概率分布，也就是求ρ的表达式，就是要求一个限制条件的极值问题，极值是对熵求的，此时熵的变分为0，即其表达式和变分条件如下

$$S=-\mathrm{Tr}(\rho\ln\rho)=-\sum_k\rho_k\ln\rho_k$$

$$-\delta S=\sum_k(\delta\rho_k)\ln\rho_k+\sum_k\rho_k\frac{\delta\rho_k}{\rho_k}=0$$

第一个限制条件是内能守恒

$$U=\langle H\rangle=\mathrm{Tr}(\rho H)=\sum_k\langle E_k|\rho H|E_k\rangle=\sum_k\rho_kE_k$$

第二个限制条件是密度迹是1.显然这两个限制条件对应的变分也是零，因此

$$\delta U=\sum_k\delta(\rho_kE_k)=\sum_k\delta\rho_k\cdot E_k\quad,\delta(\mathrm{Tr}\rho)=0=\sum_k\delta\rho_k$$

因此在上述两个限制条件下求极值，就是拉格朗日乘子法

$$-\delta S+\beta\delta U+\gamma\delta(\mathrm{Tr}\rho)=0$$

代入得之前的过程

$$\sum_k\delta\rho_k\{[\ln\rho_k+1]+\beta E_k+\gamma\}=0$$

这个式子应该对任意的变分成立故括号内为零，即有

$$\ln\rho_k = -\beta E_k - \gamma - 1$$

也就是$\rho_k = e^{-\beta E_k}\cdot e^{-\gamma-1}$，这里有两个待定参数，但是我们可以消除掉一个，由于迹为1的限制条件的表达是 $\sum_k \rho_k = 1$

于是直接代入刚才求出的表达式，现在迹为1变为

$$\sum_k e^{-\gamma-1}\cdot e^{-\beta E_k} = 1$$

由于γ跟求和号无关，这就是说$e^{-\gamma-1} = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$，因此我们就得到了一个不出意外的结果

$$\rho_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}$$

这个结果就是统计力学里的NVT系综，也就是正则系综的分布函数，分母就是配分函数。实际上可以进一步证明这里的参数$\beta = 1/kT$，步骤不会跟经典统计力学有任何区别，因此这部分就简单放在附录了。

这里还值得一提的是，如果说我们没有能量守恒的约束，相当于之前的大括号里能量部分E_k全部设置为0，不看这一项，那么最后我们得到的结果显然是$\rho_k = 1/\Omega$，即所有的态的概率都相等，平分总概率1.这一点可以理解为$\beta\to 0$，也就是温度趋近于无穷大时的情况，此时显然体系处于能量低还是高的态都是无所谓的，因此自然概率均分。当然了另一个极限是当温度无限接近绝对零度，此时$\beta\to\infty$，那么此时概率分布里显然除了能量最低的态，其他态的几率无限接近于零，这也是跟经典力学一样的。

下面，我们既然得到了某个能量对应的概率，那么就可以写出密度算符作用的结果

$$\rho|E_k\rangle = \rho_k|E_k\rangle = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}|E_k\rangle = \frac{e^{-\beta H}}{Z}|E_k\rangle$$

其中$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$。上面式表示，若要在能量本征基下展开密度算符 ρ，其矩阵元应写为：

$$\rho = \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}|E_k\rangle\langle E_k|$$

并且密度算符的迹为1是显然的：

$$\mathrm{Tr}(\rho) = \sum_k \langle E_k|\rho|E_k\rangle = \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} = 1$$

那么下面内能的表达式就可以进一步写出来

$$U=\langle H\rangle=\sum_k\langle E_k|\rho_k E_k|E_k\rangle=\frac{\sum_k E_k e^{-\beta E_k}}{\sum_L e^{-\beta E_L}}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$$

对于其他的物理量，跟经典统计力学基本没啥区别，都是配分函数的求偏导，因此在量子统计中，配分函数同样重要。

下面我们考虑例子，二能级的磁场自旋系统，假设磁场只沿z方向：

$$H=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\frac{\hbar\omega}{2}\sigma_z\quad\omega=\frac{eB}{mc}$$

热平衡下，在 σ_z 表象下

$$\rho=\frac{1}{Z}\begin{pmatrix}e^{-\beta E_1} & 0\\ 0 & e^{-\beta E_2}\end{pmatrix}$$

其中能量本征值的解是早就研究过的，写出配分函数也很简单

$$E_1=-\frac{\hbar\omega}{2}\quad,E_2=\frac{\hbar\omega}{2}\quad,Z=e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}}+e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}$$

则可以计算结果

$$[\sigma_z]=\mathrm{Tr}(\rho\sigma_z)=-tanh(\beta\hbar\omega/2)$$

其他自旋的计算结果也是完全类似的。我们最后可以得到结论，z方向的磁场引起了其自旋期望值的改变，而xy方向仍然期望值是0。并且这个自旋期望值在极高温的时候自然退化为低能级和高能级的均匀的分布，因此自旋期望值是0，而极低温的时候全部处于基态，也就是都沿着磁场方向。

统计力学中参数β的确定

从配分函数 Z 出发，亥姆霍兹自由能的定义是：

$$F=-kT\ln Z.$$

而在热力学中，亥姆霍兹自由能的定义为：

$$F=U-TS,$$

联立上述两个式子可得熵的第一种表达式：

$$S=\frac{U}{T}+k\ln Z.$$

又因为统计力学里熵写作吉布斯定义的熵，通过概率分布 $p_i=e^{-\beta E_i}/Z$，得到第二种表达式：

$$S = -k\sum_i p_i \ln p_i = k\beta U + k\ln Z.$$

上面两种第一个是热力学熵 $S = \frac{U}{T} + k\ln Z$
第二个是统计力学熵 $S = k\beta U + k\ln Z$ ，两边应该是等价的，我们就可以得到：

$$k\beta U + k\ln Z = \frac{U}{T} + k\ln Z.$$

消去 $k\ln Z$ 后，两边关于 U 的系数必须相等：

$$k\beta = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

这样我们就根据热力学熵的定义推导出了统计力学中β要满足的物理意义

作业五

1. 考虑由自旋1/2粒子构成的纯态系综. 知道$[\sigma_x], [\sigma_z]$ 的取值，以及$[\sigma_y]$的符号，你能定出态来吗？为什么？

由于纯态系综，态矢量处在布洛赫球面上，也就是三个分量的模是1，因此知道其中两个期望值，自然就有第三个期望的分量值，这就拿到了矢量的各个分量的取值，那么该矢量就直接确定了，也就是粒子的状态完全确定了。

2. 证明密度算符ρ的时间演化可以写成

$$\rho(t) = U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)$$

   $U(t,t_0)$是时间演化算符.
   设t_0时我们有一个纯态系综，证明它不可能演化成混合系综.

证明的本质是用到密度算符含时是因为态矢含时，因此时间演化算符直接作用，初始密度算符 $\rho(t_0) = \sum_i p_i|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$，作用后得到

$$\rho(t) = \sum_i p_i U|\psi_i\rangle\langle\psi_i|U^\dagger = U\rho(t_0)U^\dagger.$$

由于初始密度分布是不变的因此直接丢到态度矢量包夹之中，代入定义，就得到了题目要证明的式子。

而证明纯态不可能演化为混合态也是一句话的事，上述令p_i仅仅剩下一项，也就是纯态的表示$\rho(t_0) = |\psi\rangle\langle\psi|$，则演化后

$$\rho(t)=U|\psi\rangle\langle\psi|U^{\dagger}=|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|,$$

这个时候尽管演化之后的态矢量具体形式未知，但是这里的密度算符表达式的确只含有一项，也就是只由一个态构成，因此也就是纯态，不会变成混合态。

3. 求均匀磁场中自旋1/2粒子构成的热平衡系综的自由能. 环境温度为T.

之前已经写过哈密顿量，因为自旋就两种取值，一正一负，因此配分函数就有了

$$Z=e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}}+e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}$$

直接取对数就得到自由能，可以使用双曲余弦函数的形式：

$$F=-kT\ln Z=-kT\ln\left(2\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right).$$

第十讲

22.复合系统定义和运算、性质

对于复合系统：A + B
对应的希尔伯特空间矢量取直积（张量积）

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_A\otimes\mathcal{H}_B$$

例：自旋系统和l=1的角动量的系统的复合

- $\mathcal{H}_A$：$|\pm z\rangle_A$（或记为$|0\rangle_A$，$|1\rangle_A$）
- $\mathcal{H}_B$：$|+,z\rangle$，$|0,z\rangle$，$|-,z\rangle$（或记为$|0\rangle_B$，$|1\rangle_B$，$|2\rangle_B$）

那么张量积后的基矢为 $|i\rangle\otimes|j\rangle$ ，其中 $i=0,1$；$j=0,1,2$ ，符号上为了简便，也可省略张量积符号，记 $|i\rangle\otimes|j\rangle=|ij\rangle$ 。

例: 两个$S=\frac{1}{2}$ 自旋粒子耦合系统
有 $\alpha\alpha$，$\alpha\beta$，$\beta\alpha$，$\beta\beta$ ，即 $|+\rangle_A|+\rangle_B$，$|+\rangle_A|-\rangle_B$，$|-\rangle_A|+\rangle_B$，$|-\rangle_A|-\rangle_B$ 一共四种情况，那么任何两个自旋复合的系统的态都可以用上述四种情况展开

展开的形式总是

$$|\alpha\rangle=\sum_{ij}C_{ij}|i\rangle_A|j\rangle_B$$

比如对于两个 $S=\frac{1}{2}$ 自旋粒子耦合系统的四种态：

- $\chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$：总自旋为0，是单态。两个自旋方向相反，一种自旋向上（↑）和自旋向下（↓）的反对称组合，自旋投影在 z 轴方向的总自旋量子数 $m_s=0$ 。
- $\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)$：总自旋为1，是三重态之一。两个自旋方向相反，但组合方式是对称的，自旋投影在 z 轴方向的总自旋量子数 $m_s=0$ 。
- $\chi_{11}=|\uparrow\uparrow\rangle$：总自旋为1，是三重态之一。两个自旋都向上，自旋投影在 z 轴方向的总自旋量子数 $m_s=1$ 。
- $\chi_{1-1}=|\downarrow\downarrow\rangle$：总自旋为1，是三重态之一。两个自旋都向下，自旋投影在 z 轴方向的总自旋量子数 $m_s=-1$ 。

上面这四种态其实也构成系统的一组基矢量，其中第三第四种跟之前定义的$|+\rangle_A|+\rangle_B$是一样的，但是区别是这里第一第二种态是复合了两种态的，出现了一次态的相加。

对于可直接写成两态直积的态，叫直积态 $|\alpha\rangle=|\mu\rangle_A|\nu\rangle_B$ ，上面χ_{11} 、χ_{1-1}就是直积态。但上述 χ_{00} 、χ_{10} 带了加号减号，是无法这么写的，故为纠缠态。

不过值得一提的是，这里的四种态矢量虽然两个是纠缠态两个是直积态，似乎把问题复杂化了，不如写回四个直积态的表示，但在化学分子里这种写法的意义是更明确的。因为化学里常常研究分子光谱，尤其是分子在磁场中会发生裂分，比如电子顺磁共振（EPR）光谱，这个时候研究三线态(上面的三重态)是更为意义明确的。

复合系统的内积定义：$\langle i|\langle p|\cdot|q\rangle_A|j\rangle_B\equiv\langle p|q\rangle_A\cdot\langle i|j\rangle_B$

这个就没啥好说的了，基本数学定义，至此，复合系统的定义和运算基本上就结束了。

对于N个粒子，仍然类似 $\mathcal{H}=\mathcal{H}_1\otimes\mathcal{H}_2\otimes\cdots\otimes\mathcal{H}_N$ 。 很明显可以发现这叠加起来是指数爆炸的，因此一般不会有人研究高复杂度的复合系统，往往会在子系统里研究。

23.测量与约化密度算符

对于一个双变量的概率函数$P(\vec{x}_A,\vec{x}_B)$ ，我们显然会有一个二维概率图，然后在概率论与数理统计里研究这类多元概率密度的性质等等。

不过尽管总的概率密度是多元的，但若我们只关心 $\vec{x}_A$，则可以做 $P_A(\vec{x}_A)=\sum_{\vec{x}_B}P(\vec{x}_A,\vec{x}_B)$ 的行为，也就是把概率密度对$\vec{x}_B$求和掉，这样就可以只研究我们关心的对象了。

比如假如有一个量的期望值只与$\vec{x}_A$有关，那么其期望值的表示就是

$$
\begin{aligned}
\langle Q(\vec{x}_A)\rangle &= \sum_{\vec{x}_A\vec{x}_B} Q(\vec{x}_A)P(\vec{x}_A,\vec{x}_B)\\
&= \sum_{\vec{x}_A} Q(\vec{x}_A)\sum_{\vec{x}_B} P(\vec{x}_A,\vec{x}_B)\\
&= \sum_{\vec{x}_A} Q(\vec{x}_A)P_A(\vec{x}_A)
\end{aligned}
$$

这里第二行把求和符号移开，正式因为待测量量与$\vec{x}_B$是无关的，那么自然就用到上面的定义，把总概率密度求和为了约化概率密度

而量子对应下，我们可以认为$P(\vec{x}_A,\vec{x}_B)$ 对应总系统的密度算符 ρ ，而 $P_A(\vec{x}_A)$ 对应约化密度算符 ρ_A

下面我们考虑复合系统的密度算符，对于纯态(这个系统是复合系统，但是这个系统本身在复合的角度是纯态)

$$
|\Psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij}|i\rangle_A|j\rangle_B
$$

其对应的密度算符

$$
\begin{aligned}
\rho &= |\Psi\rangle\langle\Psi|\\
&= \sum_{i'j'} C^*_{i'j'}C_{ij}|i\rangle_A|j\rangle_B\langle j'|_B\langle i'|_A
\end{aligned}
$$

我们时常回用矩阵元素标记算符的内容，这个时候
$|i\rangle_A|j\rangle_B\langle j'|_B\langle i'|_A$态对应的分量记作 $C_{ij}C^*_{i'j'}=\rho_{ij,i'j'}$

注意这是一个(2,2)阶张量，记住此时密度算符的矩阵元有利于后续的约化密度算符的对比

那么对于测量算符Q，假设其限于某一子系统的测量，比如态A空间的测量，那么其作用于复合系统时，对应无关系统要利用单位矩阵进行作用 。

$$
Q|\Psi\rangle = Q_A\otimes I|\Psi\rangle = Q_A|i\rangle_A\otimes I|j\rangle_B = Q_A|i\rangle_A\otimes|j\rangle_B
$$

那么求算符的期望值时，也是类似，放着无关的态不管即可，我们有

$$
\begin{aligned}
\langle Q_A\rangle &= \mathrm{Tr}(Q_A\cdot\rho)\\
&= \sum_{i,j}\langle j|_B\langle i|_A\rho Q|i\rangle_A|j\rangle_B\\
&= \sum_{i,j}\langle j|_B\langle i|_A\rho(Q|i\rangle_A)|j\rangle_B
\end{aligned}
$$

这里测量只对态矢量i进行因此括号括起来了，而其他B空间的则不动，因此我们的密度算符完全可以先对外部的B空间进行求和运算，也就是像之前约化密度一样。

定义约化密度算符

$$
\rho_A=\sum_j\langle j|_B\rho|j\rangle_B
$$

于是可以利用这个定义，上面的期望改写为

$$
\begin{aligned}
\langle Q_A\rangle &= \sum_i\langle i|_A\rho_A Q|i\rangle_A\\
&= \mathrm{Tr}_A(\rho_A Q)
\end{aligned}
$$

即如果测量的量只跟某个子系统有关，那么无需考虑总密度算符，只用考虑约化密度算符。有了约化密度算符就很方便了，但是如何求约化密度算符呢?

详细计算约化密度，下面把密度算符的展开用i,i',k,k'标记:

$$
\begin{aligned}
\rho_A &= \sum_j\langle j|_B\rho|j\rangle_B\\
&= \sum_j\langle j|_B\sum_{i,k,i',k'}\mathcal{C}_{ik}\mathcal{C}^*_{i'k'}|i\rangle_A|k\rangle_B\langle k'|_B\langle i'|_B|j\rangle_B\\
&= \sum_{i,i'}\left[\sum_j\mathcal{C}_{ij}\mathcal{C}^*_{i'j'}|i\rangle_A\langle i'|_A\right]
\end{aligned}
$$

由于最左最右边B空间的矢量可以先进行内积运算，这带来了正交归一性，也就导致了j,j'的求和变为了j的对角求和，然后我们改写为第三行的形式，这个形式一眼我们就看出来了其矩阵元

即 $\rho^A_{ii'}=\sum_j\mathcal{C}_{ij}\mathcal{C}^*_{i'j}$

也就是约化密度算符的矩阵元，$|i\rangle_A\langle i'|_A$态对应的矩阵元是一个系数的求和，对比一下之前密度算符(2,2)阶张量，矩阵元是数；现在约化密度算符是(1,1)阶张量，矩阵元是(2,2)张量的对B态的元素的对角元的求

和。这在计算机里是很容易实现的。尤其是基于numpy的einsum库，实现各自张量运算确实可以说是很方便。

下面我们提一下复合系统的混合态

对于混合系综，密度算符的形式很容易写出来，这跟之前没区别

$$\rho=\sum_k w_k|\Psi^{(k)}\rangle\langle\Psi^{(k)}|$$

其对应的矩阵元差不多，多了个求和而已，仍然是一个(2,2)张量

$$\rho_{ij,i'j'}=\sum_k w_k C_{ij}^{(k)}C_{i'j'}^{(k)*}$$

约化密度矩阵元也是类似的，仍然是(1,1)张量

$$\rho_{ii'}^A=\sum_k w_k\left[\sum_j \mathcal{C}_{ij}^{(k)}\mathcal{C}_{i'j}^{(k)*}\right]$$

24.直积与纠缠态的区别、纠缠熵

考虑一个纯态复合系统，该系统是纠缠态，其形式为

$$|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_A|1\rangle_B+|1\rangle_A|0\rangle_B)=\chi_{10}$$

这就是之前讨论过的三线态的一个态，然后我们写出其密度算符

$$\rho=|\psi\rangle\langle\psi|=\frac{1}{2}[|0\rangle_A|1\rangle_B\langle 1|_A\langle 0|_B+\cdots]$$

这里太多了笔者就不写了，重点在于，我们计算一下其约化密度算符

$$\begin{aligned}\rho^A&=\sum_j\langle j|_B\rho|j\rangle_B\\&=\frac{1}{2}|1\rangle_A\langle 1|_A+\frac{1}{2}|0\rangle_A\langle 0|_A\\&=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&0\\0&\frac{1}{2}\end{pmatrix}\end{aligned}$$

计算结果发现约化密度算符是一个显然的混合态算符的形式。也就是说，尽管整个系统是纯态（此时该态是纠缠态），求偏迹后会变成混合态，根据混合态的熵定义，有熵 $S=\frac{1}{2}\ln 2+\frac{1}{2}\ln 2=\ln 2$，而原本纯态的熵是零 $S=0$ 即产生了纠缠熵。

不过同样是复合系统的求偏迹，但直积态求偏迹仍是纯态：

$$|\psi\rangle = |0\rangle_A|1\rangle_B$$

则

$$\rho = |0\rangle_A|1\rangle_B\langle B|1\rangle\langle A|0|$$

$$\rho^A = |0\rangle_A\langle 0|_A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

因此事实上，纠缠态与直积态是有大差异的，其中一个差异就反应在纠缠熵，其计算则取决于约化密度矩阵的具体内容 $S_A = -\mathrm{Tr}[\rho_A \ln \rho_A]$，一个很显然的结论是约化密度矩阵的矩阵元越平均(各态概率相等)，那么纠缠熵越大，此时系统最无序，或者说纠缠最剧烈。数学上好像不难证明，因为似乎只要求导就可以了？但是笔者稍微想了想，好像严格证明当$p_i = 1/n, i \in (0,n)$时候熵最大还真有点不太好严格证明？不过算了，这个结论应该是显然的。

上述讨论也启发我们，混态可以认为是更大的系统的纯态。因为上面复合系统纠缠态是纯态，但到了子态就是混合态了，那么是否任意的混合态系统都可以构造更大的复合系统使得该复合系统为纯态纠缠态呢？答案当然是可以的

设 A 处于混合态，想象更大系统上是纠缠态，更大的系统以$|\alpha\rangle_{AF}$ 为基矢
设此时态A的密度算符形式是 $\rho_A = \sum_k \lambda_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k|$，$\lambda_k \geq 0$，$\sum_k \lambda_k = 1$

我们直接构造纠缠态 $|\alpha\rangle_{AF} = \sum_k \sqrt{\lambda_k}|\phi_k\rangle_A|k\rangle_F$
则，注意这里我们构造的纠缠态里，$|k\rangle_F$是一个与ϕ_k有关的变量，因为之前我们构造时候一般A和B两个系统的态矢量是自由组合的，但是这里为了简单起见(反正我们只要证明存在性即可)，我们不妨让这里$|k\rangle_F$与ϕ_k 一一对应，那么我们就可以得到密度算符，然后求偏迹，计算开始：

$$\begin{aligned}
\rho_A &= \mathrm{Tr}_F[|\alpha\rangle_{AF}\langle\alpha|_{AF}] \\
&= \sum_{k''}\langle k''|_F\left[\sum_k\sum_{k'}\sqrt{\lambda_k\lambda_{k'}}|\phi_k\rangle_A|k\rangle_F\langle k'|_F\langle\phi_{k'}|_A\right]|k''\rangle_F \\
&= \sum_{k''}\lambda_{k''}|\phi_{k''}\rangle\langle\phi_{k''}|
\end{aligned}$$

上面也用到了B空间态矢量的正交归一性使得求和只剩下k''的项，那么观察最后这一行的形式，我们就证明了混合密度算符，此时的形式正是更大系统纠缠态下的约化算符的形式(回顾之前的公式，确实长这样)

逆过来，任意纠缠态纯态也可在小系统变为混合态，这在量子计算中被称为施密特分解Schmidt decomposition

其基本思路是，对于纠缠态$|\alpha\rangle = \sum_i \sqrt{\lambda_i}|\phi_i\rangle_A|i\rangle_B$
注意这里的构造，i与λ_i是相关的

下面笔者没听懂

构造：$|\alpha\rangle \to \rho_A = \mathrm{Tr}_B\rho \to$ 得到 $|\phi_i\rangle_A$，λ_i
则完备性 $|\alpha\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle_A\langle\phi_i|_A \cdot |\alpha\rangle = \sum_i\langle\phi_i|\alpha\rangle \cdot |\phi_i\rangle_A$
和 $\langle\phi_i|\alpha\rangle = |\varphi_i\rangle_B$ 即内积给出一个 B 的态

可以证明 $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \lambda_i \cdot \delta_{ij}$
因为 $\rho = \sum_{ij} |\varphi_i\rangle_A\langle\varphi_j||\varphi_i\rangle_B\langle\varphi_j|$
则求迹时对 B 求和，对应系数要求 $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle_B = \lambda_i \cdot \delta_{ij}$

作业六

1. A系统处于混态，由$\rho_A = \frac{1}{3}|0\rangle\langle 0| + \frac{2}{3}|1\rangle\langle 1|$描述. 构造复合系统$|\alpha\rangle_{AF} = \sqrt{\frac{1}{3}}|0\rangle_A|0\rangle_F + \sqrt{\frac{2}{3}}|1\rangle_A|1\rangle_F$. 使得$\rho_A = Tr_F\rho$. 假设F系统的维度是3，基矢$|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$. 某力学量Q的本征矢是$(|0\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}, (|0\rangle + |1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{3}, (|0\rangle - 2|1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{6}$. 测量Q，可以使A塌缩到什么状态，几率多大?

直接投影即可，先看Q的第一个本征矢。其对应的投影算符作用到复合系统上是:

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|\Pi_1|\alpha\rangle = & \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\langle 0|_A\langle 0|_F + \sqrt{\frac{2}{3}}\langle 1|_A\langle 1|_F\right)(|0\rangle + |2\rangle) \\
& \times (\langle 0| + \langle 2|)\left(\sqrt{\frac{1}{3}}|0\rangle_A|0\rangle_F + \sqrt{\frac{2}{3}}|1\rangle_A|1\rangle_F\right) \\
& = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\langle 0|_A\langle 0|_F\right)(|0\rangle + |2\rangle) \times (\langle 0| + \langle 2|)\left(\sqrt{\frac{1}{3}}|0\rangle_A|0\rangle_F\right) \\
& = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{3}}\langle 0|_A\langle 0|_F|0\rangle \times \langle 0|\sqrt{\frac{1}{3}}|0\rangle_A|0\rangle_F \\
& = \frac{1}{6}\langle 0|_A|0\rangle_A
\end{aligned}
$$

第一行直接定义丢进去，然后发现稍微大点的括号内1_F的分量是没有对应的，因此可以消去得到第三行。然后发现小括号里2这个分量也没有对应，也消去，最后就得到了最后一行。这意味着概率是六分之一，然后对应的塌缩状态是A系统的0态这是显然的。

后面第二题第三题是完全一样的，但是把式子展开写太麻烦了，我们在头脑里思考就行。显然Q中的0部分可以导致测量结果出现0态，而1部分可以导致测量结果出现1态，并且概率是根号二倍。因此答案呼之欲出了，第二问的结果是A系统的0和1的混合，概率是(1/3*1/3 + 2/3 *1/3=1/3)，并且我们做一下归一化

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(|0\rangle_A + \sqrt{2}|1\rangle_A)$$

第三问也是一样的，概率是(1/6*1/3 + 4/6 *2/3=1/2)，对应的态是

$$\frac{1}{3}(|0\rangle_A - 2\sqrt{2}|1\rangle_A)$$

2. 两个自旋1/2粒子构成的系统哈密顿为$H = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$，处于温度为T的平衡状态. 求出$S_1$的约化密度矩阵，计算$\langle (S_x(1), S_y(1), S_z(1)) \rangle$ (取$\hbar = 1$)

首先我们要给出两个粒子对应的矢量的本征值，这是之前没有讨论过的，直接大力出奇迹或许是一种思路，但是既然我们之前使用了单三态来表示复合系统，那么我们从总角动量的思路出发求解能量。

我们引入总自旋$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$，其中$\mathbf{S}_1$和$\mathbf{S}_2$分别是两个粒子的自旋算符。

已知哈密顿量$H = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$，利用$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$，将哈密顿量改写为$H = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)$。
对于自旋$\frac{1}{2}$的粒子，$\mathbf{S}_1^2 = \mathbf{S}_2^2 = s(s+1)\hbar^2$，其中$s = \frac{1}{2}$，所以$\mathbf{S}_1^2 = \mathbf{S}_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$（取$\hbar = 1$，则$\mathbf{S}_1^2 = \mathbf{S}_2^2 = \frac{3}{4}$）

这种表示的好处是，尽管粒子会向上向下自旋，但是角动量平方算符必定是数值0.75的，那么对于单重态

$S = 0$时，$\mathbf{S}^2 = S(S+1) = 0$，$\mathbf{S}_1^2 = \frac{3}{4}$，$\mathbf{S}_2^2 = \frac{3}{4}$代入哈密顿量，可得：

$$H = \frac{1}{2}(0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}) = -\frac{3}{4}$$

求解三重态（$S = 1$）的本征值一样，答案是

$$H = \frac{1}{2}(2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}) = \frac{1}{2} \times \frac{8-3-3}{4} = \frac{1}{4}$$

那么两个自旋粒子处于热平衡状态，上述四种状态的能量决定其概率，也就是密度矩阵就可以得到了

$$\rho_{\text{total}} = \frac{1}{Z}\left(e^{-\beta E_1}\sum_{m=-1}^{1}|1,m\rangle\langle 1,m| + e^{-\beta E_0}|0,0\rangle\langle 0,0|\right).$$

当然了这里并没有写成矩阵的形式，因为三重态和单重态的地位如果写成矩阵的话，容易误判地位，还是写成求和的形式会好一些。总之现在的形式是，复合系统是混合系综，那么根据之前的公式，约化密度算符的矩阵元的表达是

$$\rho^A_{ii'} = \sum_k w_k \left[\sum_j \mathcal{C}^{(k)}_{ij} \mathcal{C}^{(k)*}_{i'j} \right]$$

这里的k求和对应于上面的单重态跟三重态的权重，因此我们分开考虑单重态跟三重态。

单态是一个纠缠纯态，其形式为

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

因此其系数有两项，对应$\mathcal{C}^s_{+-} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 以及 $\mathcal{C}^s_{-+} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$,那么这一项导致的约化密度矩阵元分别是

$$\rho^A_{++} = 0.5, \rho^A_{+-} = 0, \rho^A_{-+} = 0, \rho^A_{--} = 0.5$$

考虑三态里的纠缠态，其形式为

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

这个跟上面一样的，尽管正负号反了，但是取迹的时候是要平方的，因此结果一样。

下面考虑三态里两个直积纯态，形式为

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

对应的前者显然只对ρ^A_{++}有贡献$\rho^A_{++} = 1$，后者也是类似只对ρ^A_{--}贡献，这是对称的。

因此综合上述的内容，最终得到的密度矩阵也是对称的形式，即

$$\rho_1 = \frac{1}{Z}\left(\frac{3}{2}e^{-\beta E_1} + \frac{1}{2}e^{-\beta E_0}\right)(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)$$

该密度矩阵只有对角项，是一个混合态，并且发现其向上向下自旋的几率是均等的，与温度无关的，也就是完全混合态。

那么接下来完成下一问，求粒子1的自旋期望值，这就基本上直接有结果了。z方向期望值直接对约化密度矩阵求迹，显然抵消，为零。而x和y方向更是泡利矩阵一作用，对角矩阵变为非对角的了，那么求迹必定是零。最终答案是全是零。

$$\langle (S_x(1), S_y(1), S_z(1)) \rangle = (0,0,0)$$

3. 计算纠缠熵证明$|\alpha\rangle = (|0\rangle_A|1\rangle_B + |1\rangle_A|1\rangle_B + |0\rangle_A|0\rangle_B + |1\rangle_A|0\rangle_B)/2$不是纠缠态。

对B求偏迹，对应的密度矩阵元是$\rho_{00}=0.5,\rho_{01}=0.5,\rho_{10}=0.5,\rho_{11}=0.5$,也就是是一个全部元素都是0.5的矩阵，这咋一看似乎有点像混合态，但是我们可以发现，一个列矩阵(0.5,0.5)乘上一个行矩阵(0.5,0.5)就会得到一个方阵，并且方阵元素全部相同。这启示我们，对于原本A系统的0，1自旋，可以构造向上态=0.5的0自旋+0.5的1自旋，那么这个时候其约化密度矩阵就是一个纯态了，同理对于B也是一样的，因此最后子系统确实是一个纯态，其对应约化密度矩阵只有一项，则复合系统是直积态

第十一讲

25.EPR佯谬

考虑一个π^0 介子，现在分裂为正电子e^+和负电子e^- ，那么由于π^0介子是无自旋的，两电子自旋之和也应满足为0，即一个向上一个向下自旋。

此时我们如何写这正电子负电子的系统的波函数呢？一种表示是这样的，纯态复合态纠缠态写法：

$$|\alpha\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2-|-\rangle_1|+\rangle_2)$$

即系统一半的概率是正电子向上负电子向下，另一半概率倒过来，而整个波函数的采用减号的形式可以保证测量总自旋为0

也有另一种表示，表示为两个直积态的混态,这种表示是爱因斯坦的想法，后面会说

$$|\alpha\rangle=50\%|+\rangle_1|-\rangle_2+50\%|-\rangle_1|+\rangle_2$$

但是至此我们还暂时不知道这里的两种想法哪种是对的？还是说都是对的？应该不可能都是对的，因为一个介子的塌缩，结果怎么会既可能作为纠缠态，又有可能作为混合态呢？以及就算能，那么这两种的分配比是如何确定？如果说不能，那么哪个不成立，违反了什么而不成立？

我们先来看纠缠态的写法的自旋平均值的计算，$\langle S_z(1)\rangle$：

$$\begin{aligned}\langle S_z(1)\rangle&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle-|_2\langle+|_1-\langle+|_2\langle-|_1)(S_z\otimes I)\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1|-\rangle_2-|-\rangle_1|+\rangle_2)\\&=\frac{1}{4}(\langle-|_2\langle+|_1-\langle+|_2\langle-|_1)(|+\rangle_1|-\rangle_2+|-\rangle_1|+\rangle_2)\\&=\frac{1}{4}(1-1)\\&=0\end{aligned}$$

这里的计算没啥好说的，把泡利矩阵作用到$|\rangle_2$上面注意变号就行，然后利用正交归一性之，算出结果是0，如果用约化密度做，结果也是一样的

下面我们计算$\langle S_z(1)S_z(2)\rangle$：

$$\langle S_z(1)S_z(2)\rangle = \frac{1}{2}(\frac{\hbar}{2}\cdot(-\frac{\hbar}{2})+\frac{\hbar}{2}\cdot(-\frac{\hbar}{2})) = -\frac{\hbar^2}{4}$$

具体的过程跟上面的类似，只不过此时两个空间的态都要分别被泡利矩阵作用，注意一下符号，最终就得到了计算结果，结果是符合直觉，因为自旋一个向上，另一个必向下，这种情况的乘积正是$-\frac{\hbar^2}{4}$。
可以做实验，在π^0 左右两侧各放置SG装置，各自记录粒子路径和结果，合并统计即可。

同理可以改变SG装置，测量如下量

$$\langle S_{\vec{n}}(1)S_{\vec{n}'}(2)\rangle = \frac{-\hbar^2}{4}\vec{n}\cdot\vec{n}'$$

也就是期望值是由夹角决定的，这是实验可以做出来的，当然理论也不难想，因为自旋可以被表示为自旋矢量，这就回到了前几节的内容了。

现在问题出现在量子纠缠与相对论的矛盾上，当第一个粒子的结果确定下来$\sigma_z(1)=+1$，则发生塌缩$|\alpha\rangle\to|+\rangle_1|-\rangle_2\to\sigma_z(2)=-1$；$\sigma_z(1)=-1$，发生$|\alpha\rangle\to|-\rangle_1|+\rangle_2\to\sigma_z(2)=+1$

上述讨论表明，对于测量一个粒子，另外一个粒子的态也被确定下来，这就是量子关联现象，或者说量子纠缠。但是爱因斯坦认为这里的现象是存在因果性的，因为信息在相对论中有局域性，这里可能发生的情况是，两个地方的SG装置测量有时间差，在这个时间差内粒子被测量的信息传播到了另外一个粒子那里，因此其实不是量子纠缠，而是不违背相对论的信息上的传播。但是，要排除这种测量触发因果性的说法，其实也不难，即如果A比B早测了Δt，那么只要控制(\Delta t)尽可能小，同时通过设置SG装置两地的距离尽可能大以满足$d\gg c\Delta t$ ，使得其在相对论中是“类空的”，如果此时还有纠缠现象，那么这违背了相对论，于是这种量子纠缠现象超出了相对论的范畴，这就有了EPR佯谬。

26.隐变量与贝尔不等式

量子纠缠的说法是现在普遍接受的，这一部分我们放到后面讨论。现在我们先回到之前提过的第二种体系的波函数写法，即混合态，这种态是处在相对论框架的，其解释是:
介子π^0 有隐变量λ，这个变量在粒子产生的一刻就会决定两电子的自旋，即$50\%上下+50\%下上$的自旋态全部由λ控制，用1标记第一个粒子，2标记第二个粒子，那么其影响可以用如下式子表示

$$S_z(1,\lambda)=\pm1=-S_z(2,\lambda)$$

即λ决定正负自旋，并且当λ使得粒子1自旋是正时，同样的λ使得粒子2自旋是负的。这种说法尽管并不“美观”，因为其没有任何关于λ的具体形式的讨论，也就是这是纯随机的，但其似乎确实可以在相对论的框架内解决“量子纠缠”，因为这种观点下，纠缠是不存在的，粒子诞生开始，他们的状态早已被确定好，自然就不需要信息进行光速传播了，也不会发生类空。

那么上面的两种观点究竟哪个是对的呢？后来这件事情被贝尔解决，贝尔证明了后者爱因斯坦的隐变量说法是有误的。

记自旋算符乘积的期望值的符号是

$$P(\vec{n},\vec{n}')=\langle S_{\vec{n}}(1)S_{\vec{n}'}(2)\rangle$$

由于隐变量是一个自变量，有两个问题，其一λ取什么值导致粒子1是正自旋的，或者相反，这是不知道的，其二，可能就是每一个λ出现的可能性是不均等的，因此这带来了上面式子分析的一定麻烦，然而贝尔提出，把λ值出现的概率用ρ表示即可，具体的形式不重要，那么此时上面的式子具体可以写为

$$P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)=\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)d\lambda$$

即每个λ出现的概率乘上对应的粒子自旋纠缠的测量结果(尽管λ对粒子的具体影响不知道，但是写作上面的形式也不需要知道具体形式)，随后利用这个定义，使用基本的概率论知识，可以证明下面的不等式成立

$$|P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)|\leq 1+P(\vec{n}_2,\vec{n}_3)$$

即假设现在有3个装置。现在只需进行实验测量，把$\vec{n}_1$放在x方向，$\vec{n}_2$放在y方向，$\vec{n}_3$放在$x+y$方向。然后测量就可以了。或者不测量也行，因为之前我们分析过其结果，两个装置的测量结果是矢量的点乘，也就是

$$\langle S_{\vec{n}}(1)S_{\vec{n}'}(2)\rangle=\frac{-\hbar^2}{4}\vec{n}\cdot\vec{n}'$$

利用这结果，我们有$P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)=0$，$P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)=-\frac{1}{\sqrt{2}}$，$P(\vec{n}_2,\vec{n}_3)=-\frac{1}{\sqrt{2}}$
也就是$|0-(-\frac{1}{\sqrt{2}})|\leq 1-\frac{1}{\sqrt{2}}$，这当然是不成立的。
说明贝尔不等式被破坏了，而贝尔不等式的来源其实没有引入新的假设，是直接从爱因斯坦的隐变量说法来的，那么爱因斯坦的隐变量λ说法自然就被破坏了。

因此量子纠缠的说法胜出。但其实也是可以解释量子纠缠不违背相对论的，只要解释量子关联不传递信息就行。
因为对量子进行测量的塌缩是随机的，那么任何的预先定义都无法在双方不交换额外信息的条件下产生信息。比如，事先约定，甲方连续出现三个向上后接四个向下代表“字母A”，可是测量当然是做不到控制结果的，自然什么时候出现“字母A”不可能，因此任何事先约定的方式，无法成为信息交流的方式，此时量子纠缠没带来信息。而如果要测量结果完毕后，根据拿到的数据，以及想要传递的信息，编码一个如何阅读上下信息的密码本，随后把这个解码方式(密码本)发给对方，对方尽管不需要拿到我方的结果，而是只用拿已有的测量结果，进行解码，提取信息，似乎这确实成功实现了信息的交换，但是这没有任何意义，因为两方人已经碰面交换密码本了，此时信息自然不属于类空的范畴。

不过量子加密倒可能是可行的，也有相关的研究。因为量子比特只有接收方和发射放持有，那么密码本随便流传是没关系的，因此可以通过这种方式把中介传递消息的方式换为密码本传递，而外方不持有量子比特，就算劫持了密码本，那也自然是无法破译的。

贝尔不等式的数学证明

这个直接问AI就完事了，毕竟是老东西了，大概率在AI的训练库里。

根据$P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)=\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)d\lambda$，$P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)=\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)d\lambda$，则

$$P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)=\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)\left(S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda$$

因为$S_{\vec{n}_i}(j,\lambda)=\pm1$，所以$|S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)|\le 2$。

由绝对值不等式有

$$\begin{aligned}&|\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)\left(S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda|\\ &\le\int\rho(\lambda)|S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)\left(S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)|d\lambda\end{aligned}$$

又因为$|S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)|=1$，$|S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)|\le 2$，可得$|P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)|\le\int\rho(\lambda)\times 2d\lambda=2$

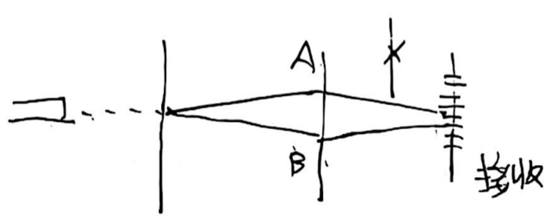
考虑到$1+P(\vec{n}_2,\vec{n}_3)=\int\rho(\lambda)\left(1+S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda$，而$(1+S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda))\ge 0$。

注意到$S_{\vec{n}_i}(j,\lambda)^2=1$，对$|P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)|$进行放缩：

$$\begin{aligned}|P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)|&=|\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)\left(S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)-S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda|\\ &=|\int\rho(\lambda)S_{\vec{n}_1}(1,\lambda)S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)\left(1-S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda|\\ &\le\int\rho(\lambda)|1-S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)|d\lambda\end{aligned}$$

又因为$|1-S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)|=1+S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)$（因为$S_{\vec{n}_i}(j,\lambda)=\pm1$），所以$|P(\vec{n}_1,\vec{n}_2)-P(\vec{n}_1,\vec{n}_3)|\le\int\rho(\lambda)\left(1+S_{\vec{n}_2}(2,\lambda)S_{\vec{n}_3}(2,\lambda)\right)d\lambda=1+P(\vec{n}_2,\vec{n}_3)$ 证毕

27.路径积分的概念



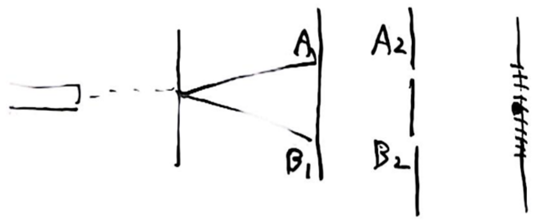
如图，考虑一束波分开再合并，路径差将会导致相位差。对于A、B路径，相位差表达为

$$\Psi_A(x)=\Psi_B(x)e^{i\varphi}$$

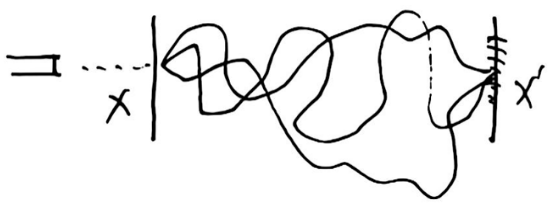
对应的模方是：

$$|\Psi_A(x)+\Psi_B(x)|^2=|\Psi_A(x)|^2|1+e^{i\varphi}|^2=|\Psi_A(x)|^2(2+2\cos\varphi)$$

也就是根据相位不同，可能发生相干可能发生相消，这是大家都很熟悉的内容。倘若多加几个板子，变为下面的的样子



那么现在路径有多种选择，也就是AA，AB，BA，BB一共四种选择。继续假设板子无限，孔也不止有A、B两个孔，最终一切路径都是允许的，我们得到。



那么这种情况下要表示模方，就要对所有的路径求和再取模方

$$\left|\sum_{Path}\Psi_{Path}(x',x)\right|^2$$

这个形式就是路径积分，这也是化学里路径积分的基础概念，只是化学里跑的快很多，很多假设和娓娓道来都省去了。

下面我们考虑经典力学里自由落体的球，其运动方程显然：

$$x(t)=x(0)+\frac{1}{2}gt^2$$

如果用波函数来描述的话，暂时我们没有波函数的解，我们只有演化方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=(\frac{p^2}{2m}-mgx)\Psi$$

该如何解决体系的演化呢？我们采用时间演化算符的形式：

$$|\Psi(t')\rangle=U(t',t)|\Psi(t)\rangle \quad ，\text{其中}U(t',t)=e^{-iH\cdot\frac{(t'-t)}{\hbar}}$$

采用坐标表象

$$\Psi(x',t)=\int\langle x'|U(t',t)|x\rangle\langle x|\Psi(t)\rangle dx=\int\langle x'|U(t',t)|x\rangle\Psi(x,t)dx$$

其中额外的，我们定义$\langle x'|U(t',t)|x\rangle$是传播子，代表$t$时刻波函数$x$位置跑到$t'$时刻新波函数$x'$位置的演化算符，其作用于旧波函数然后对坐标空间积分，就能得到新波函数的x'点的取值。

如果设初始时刻波函数只是一个点，即狄拉克函数的形式$\Psi(x,t)=\delta(x-x_0)$，并且惯例上我们记传播子为$U(x',t';x,t)$,则此时体系的演化是

$$\Psi(x',t')=\int U(x',t';x,t)\delta(x-x_0)dx=U(x',t';x_0,t)$$

上面这个解的形式，其实也是格林函数的形式。
即使对于非单点的波函数，也就是复杂的波函数$\Psi(x,t)\neq\delta(x-x_0)$，其总看作是其对无数点$\delta$的叠加，也就是看作无数的狄拉克函数的求和，那么利用上述格林函数的形式，任意复杂的波函数都可以数值求解。这确实像是格林函数解方程的思想。

但至此我们还没拿到传播子的计算形式，因此下面我们考虑传播子的具体计算，首先之前提到的无数条路径，其可以写作积分的形式，积分要对所有路径，路径是无穷的，也就是全空间进行积分

$$U(t',t)=\underbrace{\int dp\int dx}_{\sum \mathrm{Path}}\, e^{\frac{i}{\hbar}S}$$

其中相位因子的定义是

$$S\equiv\int_t^{t'}dt\ \mathcal{L}(x,\dot{x},p)=\int dt[P(t)\dot{X}(t)-H(X(t),P(t))]$$

即传播子里的每条路径都带一个相位，这个相位由作用量$\mathcal{L}$决定，只不过经典路径只走一条，必定是作用量最小的路径，而量子力学要对所有路径考虑。 而这里的相位因子为什么长这样呢，这个其实是哈密顿形式的作用量，因为我们是从理论力学类比倒量子力学的，这是一种自然的推广。读者如果不满意的话也没关系，因为后面我们会证明这个公式。

下面我们开始讨论传播子计算的预备内容：

$$\begin{aligned}U(t',t)&=e^{-\frac{iH}{\hbar}\cdot\frac{t'-t}{N}\cdot N}\\&=\prod_{k=1}^{N}e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}\end{aligned}$$

上面把传播子的时间差均匀划分成了N份，每一份都是$\Delta t=\frac{t'-t}{N}$，然后指数写成连乘的形式。然后由于这里面算符只有哈密顿算符，因此尽管指数算符操作起来很危险，但是现在是安全的，我们再在这些连乘号之间插入单位算符。

$$\langle x'|U(t',t)|x\rangle=\int\langle x'|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|x_N\rangle\langle x_N|\cdots e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|x\rangle$$

其中积分要对$x_N,\cdots,x_1$进行，因为插入了无数单位算符。
而这里每一小块$\langle x_k|e^{-\frac{iH(t_k-t_{k-1})}{\hbar N}}|x_{k-1}\rangle$都是之前的传播子，只不过时间间隔更小了，这是有利近似计算的，后面会提到。
另一方面，这种形式插入了的中间坐标矢量，对坐标空间进行了全积分，这意味着连接起点和终点的“路径”要进行多次全空间积分，不过好在大部分权重低，仅有少部分权重高，在经典力学里显然只有一条作用量最小的路径，量子力学里，有时候也只需要考虑主要路径即可。而后续进一步的计算，我们放到下一节

第十二讲

28.传播子的具体形式计算

对于小球，也可能有初速度，我们目前尚没有考虑动量相关的影响路径积分的因素

$$x(t')=x_0+vt'+\frac{1}{2}gt'^2$$

此外就是我们没有给出具体传播子算出来的形式，只做到了分割的形式。我们先进行一下复习

原来波函数演化：$|\Psi(t')\rangle=U(t',t)|\Psi(t)\rangle$，$U(t',t)=e^{-\frac{iH}{\hbar}(t'-t)}$
在坐标表象：$\langle x'|\Psi(t')\rangle=\Psi(x',t')=\int\langle x'|U(t',t)|x\rangle\langle x|\Psi(t)\rangle dx$
定义传播子：$\langle x'|U(t',t)|x\rangle=U(x',t';x,t)$，可把$\Psi(x,t)$传播到对应的$\Psi(x',t')$
这里传播子的时间较长，可以分割成N份，使得用N个传播子作用，一直到$N\to\infty$，则每个传播子时长为$\Delta t=\frac{t'-t}{N}\to 0$

为使$x\to x'$ 被分割为无数小时间的传播，我们传播了很多次，这似乎没有必要，但是如果我们可以保证时间是很小的，比如达到$\Delta t\approx 0.5fs$ 甚至是$\Delta t\approx 2.5as$ ，那么好处是可以做展开。
当$\Delta t\to 0$ 时，指数算符展开变为：

$$\begin{aligned}\langle x_{k+1}|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|x_k\rangle&=\langle x_{k+1}|(1-\frac{iH\Delta t}{\hbar})|x_k\rangle\\&=\langle x_{k+1}|x_k\rangle-\frac{i\Delta t}{\hbar}\langle x_{k+1}|H|x_k\rangle\end{aligned}$$

能展开的肯定是好事，然后我们考虑具体的哈密顿量形式$H=\frac{p^2}{2m}+V(x)$

$$\begin{aligned}\langle x_{k+1}|H|x_k\rangle&=\int\langle x_{k+1}|p_k\rangle\langle p_k|\frac{p^2}{2m}+V(x)|x_k\rangle dp_k\\&=\int\frac{e^{\frac{ip_k\cdot x_{k+1}}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\cdot H(p_k,x_k)\cdot\frac{e^{-\frac{ip_kx_k}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}}dp_k\\&=\int\frac{e^{\frac{ip_k(x_{k+1}-x_k)}{\hbar}}}{2\pi\hbar}\cdot H(p_k,x_k)dp_k\end{aligned}$$

这里为了让动量算符有地方作用，还插入了动量单位算符，然后哈密顿算符动量部分向左作用就拿到当前动量p_k，坐标算符向右作用拿到当前势能$V(x_k)$，也就是此时哈密顿算符变为了一个当前坐标和动量的函数。随后坐标和动量的内积，结果是平面波，这是我们学过的，因此最后把两个平面波乘在一起，就得到了最终结果。

而此外，$\langle x_{k+1}|x_k\rangle$ 也可类似插入动量算符得到两个平面波相乘的形式，跟上面一样，于是总结一下，之前的传播子的指数算符的展开，现在变为

$$\begin{aligned}\langle x_{k+1}|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|x_k\rangle &= \int \frac{dp_k}{2\pi\hbar} e^{\frac{ip_k(x_{k+1}-x_k)}{\hbar}}(1-\frac{i\Delta t}{\hbar}H(p_k,x_k)) \\ &= \int \frac{dp_k}{2\pi\hbar} e^{\frac{i\Delta t p_k\cdot\frac{x_{k+1}-x_k}{\Delta t}}{\hbar}}\cdot(1-\frac{i\Delta t}{\hbar}H(p_k,x_k)) \\ &= \int \frac{dp_k}{2\pi\hbar} e^{i\Delta t[\dot{x}_k\cdot p_k - H(p_k,x_k)]/\hbar}\end{aligned}$$

这里第二行到第三行利用$\Delta t \to 0$因此可以把泰勒展开倒过来用，变成指数算符，乘进去，同时定义速度$\dot{x}_k = \frac{x_{k+1}-x_k}{\Delta t}$，这就得到了结果。

那么总的大路径积分是上面无数个小的可泰勒展开的传播子的乘积，于是写作：

$$\begin{aligned}\langle x'|U(t',t)|x\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N}\int dx_{N-1}\cdots dx_1 \int dp_{N-1}\cdots dp_0 e^{\frac{i\Delta t}{\hbar}\sum_k[\dot{x}_k p_k - H(p_k,x_k)]} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N}\int \mathcal{D}x\int \mathcal{D}p e^{\frac{i}{\hbar}\int_t^{t'} dt[\dot{x}(t)p(t)-H(p(t),x(t))]} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N}\int \mathcal{D}x\int \mathcal{D}p e^{\frac{i}{\hbar}S}\end{aligned}$$

这里第一行里，无数小传播子的乘积变为指数上的累加，当无限小时候，自然就变成积分的形式，而外部的积分号太多了，我们往往会采用这啥符号的写法，好像叫测度？总之这样很方便。但是需要注意的是这里的积分变量，p_0是不同于左边坐标的。左边坐标到x_1就停止了，这是因为传播子把对初始坐标的积分没有涵盖进来，使用传播子的时候是传播子乘初始波函数再补积分号的。而这里动量是到p_0初始的动量。

并且我们类比理论力学，定义拉氏量$\mathcal{L} = \dot{x}p - H$ ，而其对时间的积分S即作用量，表现出相位因素，这就是上一节我们类比理论力学的结论，现在我们成功用各自算符的插入以及指数算符的展开证明了这个式子。 而经典路径只有一条最小作用量的路径，此时路径满足 $\delta S = 0$，关于这部分变分的讨论以及复习一下理论力学的结果，可以看下面

在量子力学中，作用量S的大小会作为相位进行干涉。当路径在$\delta S = 0$ 附近时，相邻路径相位大致一致，此时经典效应最显著，如果$\hbar$对于系统而言是小量，那么可以认为相位基本不随空间变化，则体系是十分符合经典力学的；但当S与$\hbar$ 同一数量级时，路径稍微偏离，S很快进入反复振荡区域，此时量子效应干涉显著。

理论力学里变分运算相关

课上讨论了变分的运算，但是这个其实也不难，随便找个三四十分钟的网课也能看明白，根据变分穿透积分号法则有：

$$\delta S=\int_t^{t'}dt[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\delta\dot{x}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p}\delta p]$$

然后利用变分穿透微分法则：$\delta\dot{x}=\delta(\frac{dx}{dt})=\frac{d}{dt}\delta x$，于是上面的式子我们可以对$\delta\dot{x}$ 项做分部积分，得到

$$\delta S=\int_t^{t'}dt\left[(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}})\delta x+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p}\delta p\right]$$

现在式子要满足$\delta S=0$，意味着对任意δx和δp上式都要为零，因此满足这个条件的位移情况是上面两部分分别恒为零，也就是得到两个方程。

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}=0\quad,\text{以及}\quad\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p}=0$$

其中前者是欧拉 - 拉格朗日关系，后者代入拉氏量的形式可得

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p}=\dot{x}-\frac{\partial H}{\partial p}=\dot{x}-\frac{2p}{2m}=0$$

即这是动量$m\dot{x}$和正则动量p关系，这是哈密顿方程的一部分。

将欧拉 - 拉格朗日关系同样具体代入拉氏量表达式，得到$-\frac{\partial H}{\partial x}-\frac{d}{dt}p=0$，即

$$-\frac{\partial V}{\partial x}=\frac{d}{dt}p$$

此即牛顿定律，也符合哈密顿方程的另一半。在经典力学中，直接用上述方程结合初值条件求解即可。

传播子的其他具体形式

考虑拉氏量$\mathcal{L}=\dot{x}p-H$，其中由前面变分导出的方程有

$$m\dot{x}=p\quad,\qquad H=\frac{p^2}{2m}+V$$

则

$$\mathcal{L}=\dot{x}m\dot{x}-\frac{m\dot{x}^2}{2}-V=\frac{m\dot{x}^2}{2}-V$$

这确实就是经典拉氏量，一个只由坐标和坐标导数(动量)决定的量，我们考虑一个量子体系的时候，只需要找到其经典对应，然后一眼看出来拉氏量，然后做勒让德变换就可以得到哈密顿量，然后就拿到了哈密

顿算符，然后就可以进行路径积分计算，胜利的方程式已然书写完毕，剩下的只是如何解方程(笑)

不过其实，哈密顿量不一定是上述形式，比如在电磁场的时候，此时$H=\frac{(p-\frac{qA}{c})^2}{2m}+V=\frac{\Pi^2}{2m}+V$，不过幸好这个时候上面的流程也不会变化，我们仍然可以类似地进行讨论计算，至于结果，老师上课没说，笔者也不是很感兴趣，就跳了。

上面解出来的传播子的形式，积分要对坐标和动量进行，但是实际上还有一种传播子的形式，只用对坐标进行积分(动量提前被积完了)，这是怎么回事呢？实际上这是无电磁场情况的特例，又因为一般很多体系都不考虑电磁场，因此这种形式很常见。因此下面我们仍然基于正常的不含电磁场的拉氏量讨论

考虑利用一个单纯的数学上配方操作

$$\int_t^{t'} dt\left[p(t)\dot{x}(t)-\frac{p^2(t)}{2m}\right]=\int_t^{t'} dt\left[-\frac{(p(t)-m\dot{x}(t))^2}{2m}+\frac{m}{2}\dot{x}(t)^2\right]$$

并且我们再利用高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp\, e^{-ap^2}=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

那么现在我们回到之前的传播子$U(x',t';x,t)$，把其中的动量积分显式写出来，然后把拉氏量做上面的配方替换：

$$\begin{aligned}U(x',t';x,t)&=\int\mathcal{D}x\prod_k^N\frac{dp_k}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}\Delta t\left[-\frac{(p_k-m\dot{x_k})^2}{2m}+\frac{m}{2}\dot{x_k}^2-V(x_k)\right]}\\&=\int\mathcal{D}x\prod_k\left[\left(\frac{2\pi m\hbar}{i\Delta t}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{2\pi\hbar}\right]e^{\frac{i}{\hbar}\int dt\,\mathcal{L}(x,\dot{x})}\\&=\int\mathcal{D}x\left(\frac{m}{2i\pi\hbar\Delta t}\right)^{\frac{N}{2}}e^{\frac{i}{\hbar}S}\longrightarrow\int\mathcal{D}x\ e^{\frac{i}{\hbar}S}\end{aligned}$$

其中第一行原本是指数上的积分形式，但求和形式更好，于是改为指数上的求和形式，而考虑到指数的求和本质上是分立的连乘，于是改为对积分变量开始进行连乘，然后此时指数上中括号内，第一项是只跟p_k有关的平方，这就可以利用高斯积分，直接算出来，而后面两项则保留下来，写成经典拉氏量的形式，这就得到了第二行，随后对变量进行一下简化，就得到了第三行。由于传播子本身作为算符，其系数是没有关系的，因此省略系数，就变成箭头右边的只跟坐标积分有关的形式，这就是一个很常见的另一种传播子的形式。

但存在电磁场时，上述对动量积分的步骤不可行。

29.统计力学配分函数虚时传播子

在统计力学中，路径积分也有应用。例如，考虑密度矩阵

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad , \quad Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_k e^{-\beta E_k} = \int dq \langle q | e^{-\frac{\beta \hbar H}{\hbar}} | q \rangle$$

上面配分函数的形式如果在能量表象下就是简单的对角元的求和，这是之前学过的，但是其当然也可以用坐标表象展开，此时就变成了一个积分,但是观察可以发现，我们手动对分子分母乘上一个$\hbar$，那么这个时候配分函数长得就像这是传播子中起点和终点相同$x' = x$ 的情况。在$\langle q | e^{-\frac{\beta \hbar H}{\hbar}} | q \rangle$ 中插入q_k ，可以得到

$$\begin{aligned}\langle q | e^{-\frac{\beta \hbar H}{\hbar}} | q \rangle &= \int dq_{N-1} \cdots dq_1 \langle q | e^{-\frac{-\Delta \tau H}{\hbar}} | q_{N-1} \rangle \langle q_{N-1} | \cdots | q \rangle \\ &= \int \mathcal{D}q \int \mathcal{D}p \, e^{-\frac{\widetilde{S}}{\hbar}}\end{aligned}$$

其中$\Delta \tau = \frac{\beta \hbar}{N} \to 0$,上面同时也进行了动量$p_k$的插入，总之过程是跟之前路径积分是完全一样的，因为我们可以发现如下的对应关系

定义

$$\widetilde{S} = \int_{\alpha}^{\beta \hbar} d\tau \left[H(P(\tau), q(\tau)) - iP(\tau) \frac{dq(\tau)}{d\tau} \right]$$

存在对应关系：

$$\beta \hbar \longleftrightarrow i(t' - t)$$

$$d\tau \longleftrightarrow idt$$

$$\widetilde{S} \longleftrightarrow iS$$

通过代入可以相互印证这种对应关系，这种对应被称为虚时演化，意味着配分函数实际上对应一种虚的时间的演化。前两周听北大春季学校貌似讲啥玩意来着，两年前他们有个工作进一步应用，忘了。全量子动力学的理论差不多也就是这样的。再升级微分几何笔者也听不懂了。

这样的例子在数学上也有异曲同工的案例

正切函数的欧拉公式定义是$\sin x = \frac{e^{-ix} - e^{ix}}{2i}$

将其代入虚x，得到双曲正切函数$\sin(ix) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{2i} = \frac{\sinh(x)}{2i}$

作业七

1. 证明：
   (1) 传播子$U(x',t';x,t)$可以写为

$$\sum_a \langle x'|a\rangle\langle a|x\rangle e^{-\frac{iE_a(t'-t)}{\hbar}}$$

   其中$A|a\rangle = a|a\rangle$，$[A,H]=0$。
   (2) $U(x',t',x,t)$满足薛定谔（Schrödinger）方程。（注意：x，t固定，U是x'，t'的函数）
   (3) $\lim_{t'\to t} U(x',t';x,t) = \delta(x'-x)$（可视为初始条件）

第一问没啥好说的，拿原始的传播子定义插入单位算符就可以了。

$$U(x',t';x,t) = \langle x'|e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|x\rangle = \sum_a \langle x'|e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|a\rangle\langle a|x\rangle$$

然后利用 $|a\rangle$ 是 H 的本征态的性质可以变成能量，$e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|a\rangle = e^{-\frac{iE_a(t'-t)}{\hbar}}|a\rangle$

$$U(x',t';x,t) = \sum_a \langle x'|a\rangle\langle a|x\rangle e^{-\frac{iE_a(t'-t)}{\hbar}}$$

证毕

第二问直接大力出奇迹，对时间偏导就行，但是需要注意的是尽管传播子是末态坐标的函数，但是末坐标也是人为选的，不是含时间的， 因此实际上跟时间有关的只有末时间，那么就求导就行了，有

$$\frac{\partial}{\partial t'}U(x',t';x,t) = \langle x'|\frac{\partial}{\partial t'}e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|x\rangle = \langle x'|\left(-\frac{iH}{\hbar}\right)e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|x\rangle.$$

然后我们考虑将 H 作用到左边的 $\langle x'|$ 或右边的 $|x\rangle$，显然我们肯定就近作用到左边，这个的结果是：

$$\langle x'|H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V(x')\right)\langle x'|.$$

那么这样原本的式子剩下的放回去，写成传播子的形式就是

$$\langle x'|He^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|x\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + V(x')\right)U(x',t';x,t).$$

虚数i和$\hbar$换个位置整理一下，就是薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}U(x',t';x,t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+V(x')\right)U(x',t';x,t).$$

第三问似乎也没啥好说的，当 $t'\to t$，这个时候传播子实际上就是单位算符，或者也可以对Δt泰勒展开，然后舍弃高阶项，但是肯定是单位算符，于是传播子

$$U(x',t';x,t)=\langle x'|e^{-\frac{iH(t'-t)}{\hbar}}|x\rangle\to\langle x'|x\rangle$$

这就是坐标本征态的归一化 $\langle x'|x\rangle=\delta(x'-x)$

因此原题得证

$$\lim_{t'\to t}U(x',t';x,t)=\delta(x'-x).$$

但是感觉这个证明好像有点粗糙？但是也不好说，如果具体展开到坐标表象是不是有点麻烦了，还要处理积分，考虑各自积分结果啥的，最终结果估计是不变的。

第十三讲

30.自旋态的路径积分

之前我们讨论了坐标的传播子$\langle x'|e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|x\rangle$，现在我们考虑自旋态的传播子$\langle\vec{n}|e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|\vec{n}\rangle$

首先在讨论量子力学自旋之前，我们肯定要对经典力学中粒子的自旋的对应物(角动量，转动：因为经典力学没有自旋这个物理量)，如果能得到进动的经典力学结论，这是利于后续我们对照量子力学结论的。

考虑粒子进动，有

$$\frac{d\vec{S}}{dt}=\vec{M}=\vec{\mu}\times\vec{B}\quad,\vec{\mu}=\mu_0\vec{\sigma}$$

这就是进动的运动方程，描述的是一个具有磁矩$\vec{\mu}$的物体处于磁场$\vec{B}$中时，会受到磁力矩$\vec{M}=\vec{\mu}\times\vec{B}$的作用，根据角动量定理，力矩会引起角动量的变化，即$\frac{d\vec{S}}{dt}=\vec{M}$。当磁矩$\vec{\mu}$与磁场$\vec{B}$不平行时，磁力矩会使角动量$\vec{S}$的方向发生变化，从而导致物体发生进动。当然了讨论的是转动的时候，这里的S是粒子的直角坐标的空间矢量，如果讨论的是自旋的话，这里的S就是自旋矢量。

我们额外讨论一下经典力学里的求解，假设磁场只在B_z方向，粒子在空间里做拉莫尔进动，因此把叉乘展开

$$\vec{\mu}\times\vec{B}=\begin{vmatrix}\hat{i}&\hat{j}&\hat{k}\\\mu_x&\mu_y&\mu_z\\0&0&B\end{vmatrix}=B\mu_y\hat{i}-B\mu_x\hat{j}$$

所以运动方程的分量形式为$\frac{dS_x}{dt}=\mu_0 BS_y$，$\frac{dS_y}{dt}=-\mu_0 BS_x$，$\frac{dS_z}{dt}=0$

令$\omega=\mu_0 B$，将$\frac{dS_x}{dt}=\omega S_y$对$t$求导，可得$\frac{d^2S_x}{dt^2}=\omega\frac{dS_y}{dt}$

将$\frac{dS_y}{dt}=-\omega S_x$代入上式，得到$\frac{d^2S_x}{dt^2}=-\omega^2 S_x$
这是一个简谐振动的方程，其通解为$S_x(t)=A\cos(\omega t+\varphi)$

再将$S_x(t)$代入$\frac{dS_x}{dt}=\omega S_y$，可得$S_y(t)=-A\sin(\omega t+\varphi)$

而$\frac{dS_z}{dt}=0$，说明S_z是一个常数，设$S_z=S_{z0}$

由上述解可知，粒子的角动量$\vec{S}$在$x-y$平面内绕z轴做匀速圆周运动，其角速度为$\omega=\mu_0 B$，这就是拉莫尔进动的特征

粒子的角动量$\vec{S}$的大小$|\vec{S}|=\sqrt{S_x^2+S_y^2+S_z^2}=\sqrt{A^2+S_{z0}^2}$保持不变，只是方向绕$z$轴以角速度$\omega$进动。

当然了上面实际上用x,y分量的表示是“冗余”的，我们完全可以只用角度ϕ描述这样的进动的圆周运动，只需要用到ω就行，这个时候解的形式当然是$\phi(t)=\phi(0)+\omega t$

接下来我们考虑类比一下粒子自旋的经典描述(因为经典力学里这是没有对应物的)，那么此时S是自旋矢量，表示x,y,z三个方向上的自旋分量，那么上述的过程是基本不变的，只需要考虑自旋下量子化的$\hbar$，一般我们都会取向上向下自旋为$\pm\frac{\hbar}{2}$，这个时候方程的形式是$\mu_0 B=\frac{\hbar\omega}{2}$，但是需要注意这里的磁矩由粒子自旋决定，电子是这种形式，但是对于自旋取值其他的粒子，比如$S=1$，那么这里就是$\mu_0 B=\hbar\omega$，类似地对于$S=S'$，有$\mu_0 B=|S'|\hbar\omega$，总之对于特定性质的粒子，这里的频率ω是可以确定的。

由于$\vec{\mu}\sim\vec{S}$，由于运动方程是不变的，那么$\frac{d\vec{S}}{dt}\sim\vec{S}\times\vec{B}$，即自旋矢量只在垂直方向上变化，本身大小不变。

也就是如图：此时自旋矢量显然只在圆周方向随时间变化，也就是ϕ随时间变化，于是方程是

$$|\vec{S}|\sin\theta\frac{d\phi}{dt}=\mu_0\cdot B\sin\theta$$

稍微挪一下消元，即$\frac{d\phi}{dt}=\frac{\hbar\omega}{2|\vec{S}|}=\omega$，显然这个一阶常微分方程解的形式为$\phi(t)=\phi(0)+\omega t$，这跟之前的经典力学的转动没有区别。但是这里毕竟归根到底是拿经典力学类比量子力学里的自旋，是不太严格的，下面我们从量子力学路径积分的角度严格推导这个结论。

首先我们先确定哈密顿形式，那这个没啥好说的

$$H=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=-\frac{\hbar\omega}{2}\cdot\vec{\sigma}\cdot\vec{z}=-\frac{\hbar\omega}{2}\sigma_z=-\omega S_z$$

上面每个形式都等价，无非是磁矩μ,自旋S,泡利算符σ的三种形式，最原始的是第一种磁矩的形式，然后磁矩直接可以写为自旋的形式，特别的电子的自旋又可以用泡利矩阵描述，再考虑磁场仅沿着z方向，因此这里用$\vec{z}$表示，那么最后就得到了这全部的等价形式。

粒子系统初始时的自旋矢量，任意的初始情况，都可以被写为z方向本征态的叠加，如下

$$|t=0\rangle=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\\ \sin\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$$

那么时间演化算符的作用就是

$$|t=t'\rangle=e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|t=0\rangle=e^{\frac{i\omega S_z t'}{\hbar}}\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\\ \sin\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$$

对于一般我们约定上面的是向上自旋，下面的是向下自旋，也就是$\cos\frac{\theta}{2}$对应$|\uparrow\rangle$，$\sin\frac{\theta}{2}$对应$|\downarrow\rangle$，那么时间演化算符作用完毕后得到

$$|t=t'\rangle=\begin{pmatrix}e^{\frac{i\omega t'}{2}}\cos\frac{\theta}{2}\\ e^{-\frac{i\omega t'}{2}}\sin\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$$

事实上上面对任意自旋矢量的定义有一个更广泛的定义，即引入相位因子ϕ

$$|\vec{n}(\theta,\varphi)\rangle=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}\end{pmatrix}$$

那么按照这个来看，演化前后的自旋矢量用这种写法就是

$$|t=0\rangle=|\vec{n}(\theta,\varphi=0)\quad,|t=t'\rangle=|\vec{n}(\theta,\varphi=-\omega t')$$

即矢量的变化是ϕ的变化，这个结论与之前的经典力学类似，只是方向定义相反。

我们看一看演化后的态矢量的期望，先考虑z方向自旋,没啥好说的直接代入定义算就好了

$$\langle S_z\rangle=|\cos\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\omega t}{2}}|^2\frac{\hbar}{2}+|\sin\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\omega t}{2}}|^2(-\frac{\hbar}{2})=\frac{\hbar}{2}(\cos^2\frac{\theta}{2}-\sin^2\frac{\theta}{2})=\frac{\hbar}{2}\cos\theta$$

但是由于我们的表象是z自旋表象，上面的计算很快很方便，但是我们要算x,y方向的期望值，就会稍微麻烦一点，确实也能做，直接正常泡利算符作用就行，但是我们可以利用一个结论

$$\langle\vec{n}|\vec{\sigma}|\vec{n}\rangle=\vec{n}$$

这个结论是之前证过的，自旋矢量算符的期望值相当于自旋矢量，这分别对三个分量都成立，因此

$$\langle S_x\rangle = \langle\vec{n}|\hat{S}_x|\vec{n}\rangle = \langle\vec{n}|\sigma_x\cdot\frac{\hbar}{2}|\vec{n}\rangle = \frac{\hbar}{2}n_x = \frac{\hbar}{2}\sin\theta\cdot\cos(\phi)$$

这里最后一步是取了定义，因为$|\vec{n}(\theta,\varphi)\rangle$这里的两个参数对应的三维矢量，显然取x方向的分量就是$\sin\theta\cdot\cos(\phi)$,这是球坐标变换到三维直角坐标的显然结论(单位球面r=1上就是如此)，不过读者如果不放心的话，也是没关系，可以按照正常套路来，把$|\vec{n}(\theta,\varphi)\rangle$用$S_x$算符做一次投影，算出来的期望值自然就是$n_x$了，结果是一样的。

类似地对于另外一个方向，结论是

$$\langle S_y\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin\theta\sin(\phi=\omega t)$$

31.计算自旋路径积分

上面稍微讨论了一下题外话求期望值，现在开始求路径积分，类似于之前求坐标的路径积分一样，我们在$\vec{n}$之间插入无数个$N\to\infty$中间自旋态，现在于是改为求

$$\langle\vec{n}_{k+1}|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|\vec{n}_k\rangle$$

注意之前坐标路径积分插入的单位算符是完备的正交归一的坐标基，但是我们这里插入的单位算符是

$$\mathbb{I} = \int d^2\vec{n}|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \int\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{2\pi}|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}|$$

这个自旋矢量基是完备的，但是不是正交归一的，完备性证明如下
利用自旋的定义，任意的自旋矢量是

$$|\vec{n}\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|\uparrow\rangle + e^{-i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|\downarrow\rangle = |\theta$$

那么我们得到

$$|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \cos^2\frac{\theta}{2}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \sin^2\frac{\theta}{2}|\downarrow\rangle\langle\downarrow| + \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}[e^{-i\varphi}|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + e^{i\varphi}|\downarrow\rangle\langle\uparrow|]$$

现在我们考虑对上面这个式子进行关于$\int\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{2\pi}$的积分

其中对于第三第四项，由于其带了指数$e^{i\phi}$，这个对ϕ进行积分必定是绕一圈变为零，因此这两项，不存在。那么对于第一第二项，因为不涉及ϕ，因此这ϕ绕一圈变为因子2π跟分母抵消，现在我们要积的是$\int cos^2\frac{\theta}{2}sin\theta d\theta$以及$\int sin^2\frac{\theta}{2}sin\theta d\theta$，这两个积分半分钟就算出来了，结果是1，因此最终结果就是

$$\mathbb{I} = \int\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{2\pi}|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$$

这就是单位算符的定义，因此其满足完备性关系，是可以作为单位算符插入的，然而注意的是其并没有正交归一性$\langle\vec{n}|\vec{n}'\rangle = \delta(\vec{n}-\vec{n}')$。这种具有完备性但是不具有正交归一性的表象其实也称为相干态表象，严

格的相干态表象定义是：

相干态（Coherent States）通常指一组**过完备、非正交**的基矢，满足：

- **完备性**：可以通过积分或求和的方式覆盖整个希尔伯特空间（如本例中的 $\int \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{2\pi}|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \mathbb{I}$）。
- **非正交性**：不同方向的相干态一般不正交，即 $\langle\vec{n}'|\vec{n}\rangle \neq 0$（除非 $\vec{n}'$ 与 $\vec{n}$ 反向）。
- **连续性**：相干态是连续参数化的（这里由方向 $\vec{n} = (\theta, \varphi)$ 参数化）。

对于自旋并不是二分之一的系统，上述的表象和完备性关系是类似的，可以验证：对于自旋为S的系统，其完备性关系是

$$\frac{2S+1}{4\pi}\int d^2\vec{n}|\vec{n}\rangle\langle\vec{n}| = \mathbb{I} \quad ,\langle\vec{n}|\vec{S}|\vec{n}\rangle = S\vec{n}$$

后面这个式子表示一般自旋的自旋算符的期望值等于自旋矢量。这两个式子这里并没有给出严格的证明，笔者猜测喀兴林老师的《高等量子力学》里应该是有写的，可能在角动量CG系数合成那一块会有讨论，可能是把一般的自旋粒子视作二分之一自旋粒子的合成来证明？这里就先不证明了。
在讨论完完备性的合理之后，我们继续路径积分的计算，下面方便起见我们会混用$|\vec{n}(t_k)\rangle, |t_k\rangle$，但其表达的意义是一样的,都是自旋矢量在某一时刻。

首先由于时间间隔Δt是无限小的，我们进行泰勒展开

$$\langle\vec{n}(t_{k+1})|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|\vec{n}(t_k)\rangle = \langle t+\Delta t|t\rangle - i\Delta t\langle t+\Delta t|H|t\rangle$$

类比坐标路径积分，我们定义自旋“速度”：

$$|t+\Delta t\rangle = |t\rangle + \Delta t\frac{d|t\rangle}{dt} = |t\rangle + \Delta t|\dot{t}\rangle$$

把这个新定义往回代入，同时扔掉$(\Delta t)^2$ 的高阶小量：

$$\langle t+\Delta t|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|t\rangle = 1 + \Delta t\langle\dot{t}|t\rangle - i\Delta t\langle t|H|t\rangle$$

然后反泰勒,得到暂时的结论

$$\langle\vec{n}(t_{k+1})|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|\vec{n}(t_k)\rangle = e^{-i\Delta t\langle t|H|t\rangle + \Delta t\langle\dot{t}|t\rangle}$$

我们注意$\langle\dot{t}|t\rangle$ 是纯虚数，因为$\frac{d\langle t|t\rangle}{dt} = 0 = \langle\dot{t}|t\rangle + \langle t|\dot{t}\rangle$，意味着这是反厄米的，意味着上面的暂时性结论的指数上是纯虚数，我们对这一项速度提取一个虚数出来，并且取反厄米的性质方便后续符号书写，可以得到

$$\langle\vec{n}(t_{k+1})|e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}|\vec{n}(t_k)\rangle = e^{i\Delta t(-\langle t|H|t\rangle + i\langle t|\dot{t}\rangle)}$$

代入回总的路径积分里，把求和改为积分，得到

$$\langle\vec{n}|e^{-iHt'}|\vec{n}\rangle=\int\prod_k\frac{d^2n_k}{2\pi}e^{i\Delta t\sum_k(-\langle t_k|H|t_k\rangle+i\langle t_k|\dot{t}_k\rangle)}=\int\mathcal{D}\vec{n}e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

其中相位因子定义是

$$S=\int_0^{t'}dt[\,i\langle\dot{\vec{n}}|\vec{n}\rangle-H(S\vec{n})]$$

其中$\langle t_k|H|t_k\rangle$ 利用自旋相干态表象，本质上就是求期望，其结果只与$\vec{n}$ 有关即变为自旋矢量的函数$H(S\vec{n})$，这里带上了S表示对自旋非二分之一的粒子结论依然类似。

下面我们具体计算$\langle\dot{t}_k|t_k\rangle$ ，先考虑$|t_k\rangle$ 的形式，直接求导即可，只是复杂些。

原本式子是

$$\vec{n}(t)=e^{ib(t)}[\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}|\uparrow\rangle+\sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}|\downarrow\rangle]$$

求导有

$$\dot{\vec{n}}(t)=i\dot{b}\vec{n}(t)+e^{ib}[(-i\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\frac{\theta}{2}-\sin\frac{\theta}{2}\cdot\frac{\dot{\theta}}{2})e^{-i\frac{\varphi}{2}}|\uparrow\rangle+(i\frac{\dot{\varphi}}{2}\sin\frac{\theta}{2}+\cos\frac{\theta}{2}\frac{\dot{\theta}}{2})e^{i\frac{\varphi}{2}}|\downarrow\rangle]$$

然后做内积，考虑正交性，则计算结果

$$\langle\vec{n}|\dot{\vec{n}}\rangle=i\dot{\delta}+\cos\frac{\theta}{2}(-i\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\frac{\theta}{2}-\dot{\theta}\sin\frac{\theta}{2})+\sin\frac{\theta}{2}(i\frac{\dot{\varphi}}{2}\sin\frac{\theta}{2}+\dot{\theta}\cos\frac{\theta}{2})$$

各项相互消去，最后剩下

$$\langle\vec{n}|\dot{\vec{n}}\rangle=i(\dot{b}-\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\theta)$$

现在代入回路径积分得相位的表达式：

$$S=-\int_0^{t'}dt[(\dot{b}-\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\theta)+H(S\vec{n})]$$

至此我们可以说任务差不多完成了，之前我们提到类比经典力学拉莫尔进动得到粒子的自旋演化公式，现在我们对上面的路径积分相位因子S 求变分$\delta S=0$ ，看看能不能推出之前的方程：

先计算哈密顿的变分$\delta H=\delta\vec{n}\cdot\frac{\partial H}{\partial\vec{n}}$ 由于$\frac{\partial H}{\partial\vec{n}}=(\frac{\partial H}{\partial n_x},\frac{\partial H}{\partial n_y},\frac{\partial H}{\partial n_y})$,根据之前哈密顿的定义，显然会有

$$\frac{\partial H}{\partial\vec{n}}=-\mu_0\vec{B}$$

上面这个读者拿之前的哈密顿算符进行一下矢量分析就会得到，总之下面用这个结论代入回变分得到

$$\delta H=-\mu_0\vec{B}\cdot\delta\vec{n}$$

其中如果磁场仅沿z方向，$\vec{B}=B_z$，那就更简单，当然一般地还是用点乘。

下面考虑角度参数的变分，这一项麻烦一些，上课没讲，写在讲义里面了，因此我们给出结果，具体证明放在最后面。结论是

$$\delta(\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\theta)=-\frac{1}{2}\delta\vec{n}\cdot(\frac{d\vec{n}}{dt}\times\vec{n})$$

原本路径积分里还有一项相位，不过我们可以规定，令$\dot{b}=0$，那么这一项的变分自然消失，于是$\delta\dot{b}=0$，那么至此三项变分都已计算，代入得到

$$\delta\vec{n}\cdot[\frac{1}{2}(\frac{d\vec{n}}{dt}\times\vec{n})-\mu_0\vec{B}]=0$$

这要对任意$\delta\vec{n}$ 成立，那么我们需要有方括号为零标量?注意，不是这样的。之前坐标路径积分里我们的确是令方括号恒为零，但是我们现在要处理的是一个点乘问题，该式子恒为零不一定代表方括号恒为零标量或者零矢量，而是括号内外的矢量是正交的!

故有

$$\vec{n}\times[\frac{1}{2}\frac{d\vec{n}}{dt}\times\vec{n}-\mu_0\vec{B}]=0$$

利用双叉乘公式$\vec{c}\times(\vec{a}\times\vec{b})=(\vec{c}\cdot\vec{b})\vec{a}-(\vec{c}\cdot\vec{a})\vec{b}$

则现在有

$$(\vec{n}\cdot\vec{n})\frac{1}{2}\frac{d\vec{n}}{dt}-(\vec{n}\cdot\frac{1}{2}\frac{d\vec{n}}{dt})\cdot\vec{n}=\mu_0\vec{n}\times\vec{B}$$

其中左边第一项自己跟自己的点积由于在单位球上，就是一；而左边第二项为零，这个为零的理解有两种，第一种是，单位矢量始终在单位球上，因此其变化只能是方向变化，而方向变化必定不改变长度，因此导数必须正交于原矢量。第二种理解直接计算就行，考虑正交性的求导

$$\frac{d}{dt}(\vec{n}\cdot\vec{n})=\frac{d}{dt}(1)=0.$$

但是另一方面，根据导数的乘法法则：

$$\frac{d}{dt}(\vec{n}\cdot\vec{n})=2\vec{n}\cdot\frac{d\vec{n}}{dt}$$

因此：

$$2\vec{n}\cdot\frac{d\vec{n}}{dt}=0\quad\Rightarrow\quad\vec{n}\cdot\frac{d\vec{n}}{dt}=0$$

这样原本第二项为零的理由就解释了，那么最终我们就得到了

$$\frac{1}{2}\frac{d\vec{n}}{dt} = \mu_0 \vec{n} \times \vec{B}$$

这正是原本经典力学里的自转对应的方程。

角度参数的变分结论证明

$$\begin{aligned}\int_t^{t'} d\tau\ \delta(\frac{\varphi}{2}\cos\theta) &= \frac{1}{2}\int_t^{t'} d\tau \left[\frac{d\varphi}{d\tau}(-\sin\theta)\delta\theta + \delta(\frac{d\varphi}{d\tau})\cos\theta\right] \\ &= \frac{1}{2}\int_t^{t'} d\tau \left[-\frac{d\varphi}{d\tau}\sin\theta\delta\theta + \frac{d\theta}{d\tau}\sin\theta\delta\varphi\right] \quad \leftarrow \text{分部积分}\end{aligned}$$

注意这里用了一步分部积分，把变分号里面的时间求导拖出来先进行了分部积分；但在进一步推导之前，我们要做一些矢量分析

$\delta\vec{n}$ 是相邻两条路径 $\vec{n}(\tau)$ 与 $\vec{n}'(\tau)$ 之差

$d\vec{n}$ 是路径 $\vec{n}(\tau + d\tau)$ 与 $\vec{n}(\tau)$ 相邻时刻之差，$\vec{n}(\tau + d\tau) = \vec{n}(\tau) + d\vec{n}$

根据定义则有路径的时间差为$d\vec{n} = d\theta\hat{\theta} + (\sin\theta d\varphi)\hat{\varphi}$

路径的变分为$\delta\vec{n} = \delta\theta\hat{\theta} + (\sin\theta\delta\varphi)\hat{\varphi}$

因为考虑极坐标系下有分量关系

$$\hat{\theta} \times \vec{n} = -\hat{\varphi} \quad , \quad \hat{\varphi} \times \vec{n} = \hat{\theta}$$

所以可以进行一次重写 $d\vec{n} \times \vec{n} = -d\theta\hat{\varphi} + \sin\theta d\varphi\hat{\theta}$，也就是说

$$\frac{d\vec{n}}{d\tau} \times \vec{n} = -\frac{d\theta}{d\tau}\hat{\varphi} + \sin\theta\frac{d\varphi}{d\tau}\hat{\theta}$$

然后利用上面给出的路径变分表达式定义，进行点积，就有

$$\delta\vec{n} \cdot (\frac{d\vec{n}}{d\tau} \times \vec{n}) = \left[\frac{d\varphi}{d\tau}\delta\theta - \frac{d\theta}{d\tau}\delta\varphi\right]\sin\theta$$

这样往回代入，就得到了原命题，证毕

$$\int_t^{t'} d\tau\ \delta(\frac{\varphi}{2}\cos\theta) = -\frac{1}{2}\int_t^{t'} d\tau\ \delta\vec{n} \cdot (\frac{d\vec{n}}{d\tau} \times \vec{n})$$

作业八

1. 证明：$|\langle\vec{n}_1|\vec{n}_2\rangle|^2=\frac{1+\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2}{2}$。
2. 求出自旋$S=1$粒子的$S_{\mathbf{n}}\equiv\mathbf{S}\cdot\mathbf{n}$本征值为$\hbar$的本征态$|\mathbf{n}\rangle$，并证明其满足完备性关系，以及$\langle\mathbf{n}|\mathbf{S}|\mathbf{n}\rangle=\mathbf{n}\hbar$。
3. 可以使用S_z表象来进行路径积分。假设对于自旋 - 1/2 系统，$H=a\sigma_x+b\sigma_z$。求传播子$\langle s_z'|U(t,0)|s_z\rangle$的路径积分表示。（提示：$\sum_{s_z=\pm1/2}|s_z\rangle\langle s_z|=1$ ）

第一题感觉没啥好的思路，直接大力出奇迹吧，应该也就是三角函数的化简，和差化积之类的。根据定义，自旋矢量是 $|\vec{n}\rangle=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}\end{pmatrix}$，那么进行内积取模就是

$$\begin{aligned}|\langle\vec{n}_1|\vec{n}_2\rangle|^2&=\left(\cos\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_2}{2}e^{i\frac{\varphi_1-\varphi_2}{2}}+\sin\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}e^{-i\frac{\varphi_1-\varphi_2}{2}}\right)\\&\times\left(\cos\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_2}{2}e^{-i\frac{\varphi_1-\varphi_2}{2}}+\sin\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}e^{i\frac{\varphi_1-\varphi_2}{2}}\right)\\&=\cos^2\frac{\theta_1}{2}\cos^2\frac{\theta_2}{2}+\sin^2\frac{\theta_1}{2}\sin^2\frac{\theta_2}{2}\\&+2\sin\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_1}{2}\sin\frac{\theta_2}{2}\cos\frac{\theta_2}{2}\cos(\varphi_1-\varphi_2)\end{aligned}$$

这里一看就三角恒等式，利用三角恒等式：

$$\cos^2x=\frac{1+\cos x}{2},\quad\sin^2x=\frac{1-\cos x}{2}\quad,\sin x\cos x=\frac{1}{2}\sin2x,$$

三项对应三个三角恒等式，各用两遍，并且前两项要拆开平方括号进行消元，最终我们得到

$$|\langle\vec{n}_1|\vec{n}_2\rangle|^2=\frac{1+\cos\theta_1\cos\theta_2+\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)}{2}$$

对比原本要证明的东西，离得不远了，现在问题就是要把点积的表达式写出来，之前写自旋算符的期望值时提到过自旋矢量的x,y,z分量的事，本身就当作极坐标写就行，也就是$(sin\theta_1cos\phi_1,sin\theta_1sin\phi_1,cos\theta_1)$,$(sin\theta_2cos\phi_2,sin\theta_2sin\phi_2,cos\theta_2)$,对应乘起来加和，就得到

$$\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2=\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2)+\cos\theta_1\cos\theta_2$$

然后往回代入，得到

$$|\langle\vec{n}_1|\vec{n}_2\rangle|^2=\frac{1+\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2}{2}$$

得证

第二题，这里首先自旋为1的粒子的自旋算符的形式，直接查表得到

$$S_x = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, S_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

呃，这里其实笔者感觉没啥好说的，因为这个确实是查出来的，而推到这个本身方法很多没啥意义，就不推导了，然后题目中要求$S_{\mathbf{n}} \equiv \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}$，我们就代入自旋矢量的定义，做一下点积，得到

$$S_{\mathbf{n}} = \hbar \begin{pmatrix} \cos\theta & \frac{\sin\theta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\sin\theta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\sin\theta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\sin\theta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & -\cos\theta \end{pmatrix}.$$

然后就要求这个矩阵的本征矢量，这有点逆天了，笔者不是很想仔细算。笔者第一反应是不如对两个二分之一自旋的粒子做直积得到这个自旋为一的粒子，那么我们只需要考虑CG系数就行，也就是对于两个二分之一的粒子

$$|\mathbf{n}\rangle_1 = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}|\uparrow\rangle_1 + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}|\downarrow\rangle_1$$
$$|\mathbf{n}\rangle_2 = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}|\uparrow\rangle_2 + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}|\downarrow\rangle_2$$

直接对应的直积，于是就有

$$|\mathbf{n}\rangle = \cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\sin\theta}{2}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) + \sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|\downarrow\downarrow\rangle.$$

查表CG系数，其中为了合成总角动量$j=1$分量$m=0$的态，需要补分母$\sqrt{2}$，因此我们有

$$|\mathbf{n}\rangle = \cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}\left(\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}\right) + \sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|\downarrow\downarrow\rangle.$$

这样就拿到了$j=1$的三个m对应的态的系数。原题就解决了一部分。

笔者感觉还有一种从wigner-d矩阵出发旋转的思路，因为任意的$j=1$的矢量也可以是被旋转算符作用下从$j=1$，$m=1$的态过去的，而这个态性质是很良好的，那么问题落到查表wigner-d矩阵了。但是喀老师的书不知道在哪一章可能有这个，不知道要翻到啥时候去了，因此问一问AI，感觉没啥错误

自旋相干态 $|\mathbf{n}\rangle$ 可以定义为将最高权态 $|1,1\rangle$ 旋转到方向 $\mathbf{n}=(\theta,\varphi)$ 的态：

$$|\mathbf{n}\rangle = R(\theta,\varphi)|1,1\rangle$$

其中旋转算符 $R(\theta,\varphi)=e^{-i\varphi S_z}e^{-i\theta S_y}$

利用 S_y 的矩阵表示和指数展开：

$$e^{-i\theta S_y}|1,1\rangle=\sum_{m=-1}^{1}|1,m\rangle\langle 1,m|e^{-i\theta S_y}|1,1\rangle$$

矩阵元 $\langle 1,m|e^{-i\theta S_y}|1,1\rangle$ 是 Wigner-d函数 $d^1_{m,1}(\theta)$，其值为：

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

因此：

$$e^{-i\theta S_y}|1,1\rangle=\cos^2\frac{\theta}{2}|1,1\rangle+\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}|1,0\rangle+\sin^2\frac{\theta}{2}|1,-1\rangle$$

再作用 $e^{-i\varphi S_z}$：

$$|\mathbf{n}\rangle=e^{-i\varphi S_z}\left(\cos^2\frac{\theta}{2}|1,1\rangle+\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}|1,0\rangle+\sin^2\frac{\theta}{2}|1,-1\rangle\right)$$

由于 $S_z|1,m\rangle=m\hbar|1,m\rangle$，得到：

$$|\mathbf{n}\rangle=\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}|1,1\rangle+\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}|1,0\rangle+\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|1,-1\rangle$$

这样我们也得到了结论。而最原始的解矩阵的本征函数的原则上应该也走得通，只是解方程组麻烦点而已，结论是不变的。

下面我们继续，要证明完备性关系，那么感觉也是重量级，但是也还好，因为我们有之前求完备性关系的经验了，只需要第一步求非对角元为零。先用列向量写基的表示

$$|\mathbf{n}\rangle=\begin{pmatrix}\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\\ \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}\\ \sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix}$$

那么此时外积的表示

$$
|\mathbf{n}\rangle\langle\mathbf{n}| = \begin{pmatrix} \cos^4\frac{\theta}{2} & \frac{\cos^2\frac{\theta}{2}\sin\theta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} & \cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}e^{-2i\varphi} \\ \frac{\cos^2\frac{\theta}{2}\sin\theta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & \frac{\sin^2\theta}{2} & \frac{\sin\theta\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}e^{2i\varphi} & \frac{\sin\theta\sin^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & \sin^4\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.
$$

非对角元可以不看，因为ϕ的积分转一圈转两圈都是回到原点，因此是零。至于对角元积分，如果考虑之前的因子$\frac{2S+1}{4\pi}$，那么算出来确实是1，反正wolfram是这么算的，具体过程笔者就不积了。于是完备性证毕。

下面要求自旋算符的期望值，没啥好说的一个个来吧，首先是x方向的

$$
\langle\mathbf{n}|S_x|\mathbf{n}\rangle = \hbar\left(\cos^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}, \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}, \sin^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\right)\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \\ \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}
$$

先计算中间矩阵乘法：

$$
S_x|\mathbf{n}\rangle = \hbar\begin{pmatrix} \frac{\sin\theta}{2} \\ \frac{\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}+\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sin\theta}{2} \end{pmatrix}
$$

然后与 $\langle\mathbf{n}|$ 点乘得到：

$$
= \hbar\left[\cos^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\cdot\frac{\sin\theta}{2} + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}\cdot\frac{\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}+\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} + \sin^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\cdot\frac{\sin\theta}{2}\right]
$$

这里中间一项可以按照ϕ正负号拆给第一项和第三项，合并后利用$1 = \cos^2\frac{\theta}{2} + \sin^2\frac{\theta}{2}$进行化简，最后再利用两个指数上$\phi$异号变为余弦函数，得到：

$$
\langle\mathbf{n}|S_x|\mathbf{n}\rangle = \hbar\sin\theta\cos\varphi
$$

呃，下面计算y方向基本上都可以猜到结果了

$$
S_y|\mathbf{n}\rangle = \hbar\begin{pmatrix} -\frac{i\sin\theta}{2} \\ \frac{i\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}-i\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{i\sin\theta}{2} \end{pmatrix}
$$

点乘后：

$$
\langle\mathbf{n}|S_y|\mathbf{n}\rangle = \hbar\sin\theta\sin\varphi
$$

关于z方向也是一样的，这个简单点

$$S_z|\mathbf{n}\rangle = \hbar\begin{pmatrix}\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\\0\\-\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix}$$

点乘后：

$$\langle\mathbf{n}|S_z|\mathbf{n}\rangle = \hbar\left(\cos^2\frac{\theta}{2}-\sin^2\frac{\theta}{2}\right) = \hbar\cos\theta$$

于是原题证毕

然后到最后一题，求自旋表象的传播子，基本思路一致，插入完备性关系。对于自旋-1/2系统，题目中给的完备性关系为：

$$\sum_{s_z=\pm 1/2}|s_z\rangle\langle s_z| = 1.$$

同样将时间分割为 N 段，每段 $\epsilon = t/N$，插入 $N-1$ 次完备性关系有：

$$\langle s_z'|U(t,0)|s_z\rangle = \lim_{N\to\infty}\sum_{s_{z,1},\ldots,s_{z,N-1}}\prod_{k=1}^{N}\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle,$$

对于无穷小的时间间隔 ϵ，展开指数算符：

$$e^{-iH\epsilon}\approx 1 - iH\epsilon - \frac{H^2\epsilon^2}{2}+\cdots.$$

保留到一阶：

$$\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle \approx \delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}} - i\epsilon\langle s_{z,k}|H|s_{z,k-1}\rangle.$$

然后考虑算符的作用结果，由于 $H = a\sigma_x + b\sigma_z$，于是拆开来两项慢慢算

泡利矩阵的作用结果是已知的$\sigma_z|s_z\rangle = 2s_z|s_z\rangle$，这里$s_z = \pm\frac{1}{2}$
根据内积的定义，若$s_{z,k} = s_{z,k-1}$ ，则$\langle s_{z,k}|\sigma_z|s_{z,k-1}\rangle = \langle s_{z,k}|2s_{z,k-1}|s_{z,k-1}\rangle = 2s_{z,k-1}\langle s_{z,k}|s_{z,k-1}\rangle = 2s_{z,k-1}\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}$；

若$s_{z,k}\neq s_{z,k-1}$ ，因为本征态$|s_z\rangle$是正交归一的，即$\langle s_{z,k}|s_{z,k-1}\rangle = \delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}$，所以$\langle s_{z,k}|\sigma_z|s_{z,k-1}\rangle = 2s_{z,k-1}\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}} = 0$

另一边考虑泡利矩阵σ_x，在S_z表象下$\sigma_x = \begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}$

1. $s_{z,k} = s_{z,k-1} = \frac{1}{2}$ ，$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle = (1,0)\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 0$;

2. $s_{z,k}=s_{z,k-1}=-\frac{1}{2}$，$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle=(0,1)\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0$，即$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle=0=(1-\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}})$ （因为$s_{z,k}=s_{z,k-1}$ 时$\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}=1$）。
3. $s_{z,k-1}=\frac{1}{2}$，$s_{z,k}=-\frac{1}{2}$，$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle=(0,1)\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=1$；
4. $s_{z,k-1}=-\frac{1}{2}$，$s_{z,k}=\frac{1}{2}$，$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle=(1,0)\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=1$，即$\langle s_{z,k}|\sigma_x|s_{z,k-1}\rangle=1=(1-\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}})$ （因为$s_{z,k}\neq s_{z,k-1}$ 时$\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}=0$）

于是最终作用的结果是

$$\langle s_{z,k}|H|s_{z,k-1}\rangle=2bs_{z,k-1}\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}+a(1-\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}})$$

将$\langle s_{z,k}|H|s_{z,k-1}\rangle=2bs_{z,k-1}\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}+a(1-\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}})$代入$\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle\approx\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}-i\epsilon\langle s_{z,k}|H|s_{z,k-1}\rangle$可得：

$$\begin{aligned}\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle&\approx\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}-i\epsilon\left(2bs_{z,k-1}\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}}+a(1-\delta_{s_{z,k},s_{z,k-1}})\right)\\&=\begin{cases}(1-2ibs_{z,k-1}\epsilon)&,s_{z,k}=s_{z,k-1}\\-ia\epsilon&,s_{z,k}\neq s_{z,k-1}\end{cases}\end{aligned}$$

再将其代入$\langle s'_z|U(t,0)|s_z\rangle=\lim_{N\to\infty}\sum_{s_{z,1},\ldots,s_{z,N-1}}\prod_{k=1}^{N}\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle$中：

设$s_{z,0}=s_z$，$s_{z,N}=s'_z$。在每一步自旋的取值有两种情况（$s_z=+\frac{1}{2}$ 或 $s_z=-\frac{1}{2}$），当从$s_{z,k-1}$ 到 $s_{z,k}$ 时，若自旋不变（$s_{z,k}=s_{z,k-1}$），对应因子为$1-2ibs_{z,k-1}\epsilon$；若自旋翻转（$s_{z,k}\neq s_{z,k-1}$），对应因子为$-ia\epsilon$

考虑从初始自旋 s_z 到末态自旋 s'_z 的所有可能自旋变化路径，其中包含了若干次自旋翻转和自旋保持的情况。

令 n 为自旋翻转的次数，则 $N-n$ 为自旋保持的次数

$$\begin{aligned}\langle s'_z|U(t,0)|s_z\rangle&=\lim_{N\to\infty}\sum_{n=0}^{N}\sum_{\{s_{z,i}\}}\prod_{k=1}^{N}\langle s_{z,k}|e^{-iH\epsilon}|s_{z,k-1}\rangle\\&=\lim_{N\to\infty}\sum_{n=0}^{N}\sum_{\{s_{z,i}\}}(-ia\epsilon)^n\prod_{j:\text{自旋保持}}(1-2ibs_{z,j-1}\epsilon)\end{aligned}$$

这里$\sum_{\{s_{z,i}\}}$表示对所有满足初始为 s_z 、末态为 s'_z 且自旋翻转次数为 n 的中间自旋序列$\{s_{z,1},\cdots,s_{z,N-1}\}$求和。

也就是说，求和符号其实是先定义了一个确定的分割数N，然后在N里遍历可能的翻转次数，这是第一个求和符号。对于每个可能的翻转次数，遍历所有的路径求可能存在符合意义的序列。例如初态和末态自选

相同，则n=2是一个合理的取值。此时要有C_{N-2}^2种序列的选择方式，这就是其中第二个求和符号。一旦确定了序列，对应的幂和连乘因子对于这一个序列(路径)就是确定的。对于n=4类似地就会有C_{N-4}^4，而对于初态末态相反时，则n为奇数，对应的计算也类似。

第十四讲

32.自旋配分函数

考虑统计力学中的密度算符

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})} = \frac{e^{-\beta H}}{\sum_\alpha \langle \alpha | e^{-\beta H} | \alpha \rangle}$$

现在我们希望求自旋系综的对应配分函数，显然我们利用相干态表象的完备性关系 $\mathbb{I} = \int |n\rangle\langle n| d^2\vec{n} \cdot \frac{2S+1}{4\pi}$ 插入其中，有

$$\begin{aligned} Z &= \int \sum_\alpha \langle \alpha | \vec{n} \rangle \langle \vec{n} | e^{-\beta H} | \alpha \rangle d^2\vec{n} \frac{2S+1}{4\pi} \\ &= \int \sum_\alpha \langle \vec{n} | e^{-\beta H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{n} \rangle d^2\vec{n} \frac{2S+1}{4\pi} \\ &= \int \langle \vec{n} | e^{-\frac{\beta H \hbar}{\hbar}} | \vec{n} \rangle d^2\vec{n} \frac{2S+1}{4\pi} \end{aligned}$$

其中巧妙地把对态α的求和取迹转化为了对对应自旋矢量$\vec{n}$的积分，然后类比之前虚时传播子，有结论：

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{n}\ e^{-\frac{S'(\vec{n}(\tau))}{\hbar}}$$

其中

$$S' = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[H(\vec{S}(\tau)) + \langle \vec{n}(\tau) | \dot{\vec{n}}(\tau) \rangle \right]$$

之前自旋传播子中的相因子为：

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{n}\ e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

其中

$$S = \int_0^t dt \left[i\langle \vec{n}(t) | \dot{\vec{n}}(t) \rangle - H(\vec{S}n(t)) \right]$$

实际上二者的形式是一样的，哈密顿项带矢量梯度项，相位因子就这俩，顶多是积分变量一个是时间一个是β，以及起点终点区别，因为虚时传播子的起点和终点需要相同。这跟 Berry 相看上去有联系。实际上确实是比较相似的。

33.含时哈密顿量

之前我们讨论过粒子绕 z 轴旋转时，外界磁场 $\vec{B}=B(t)\hat{z}$不变，此时粒子做拉莫尔进动的运动。

现在我们考虑磁场变化的过程，一个含时哈密顿过程，并且考虑绝热过程，认为外界磁场 $\vec{B}=B(t)\hat{z}$ 的方向和大小会随时间变化，不过磁场变化的尺度远大于粒子运动尺度 ，因此磁场的变化尽管会使得粒子从原本的本征态变到一个混合态，但是其运动弛豫时间很短，可以在磁场进一步变化前，演化成为新磁场的本征态，此时随时间变化的磁场对粒子的影响，变为对应粒子的本征态随时间的变化。此时哈密顿量的写法需要带参数，此时参数只有t

$$H(t)=H(x,\lambda(t))=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}(t)=-\frac{\hbar\omega}{2}\vec{\sigma}\cdot\vec{n}(t)$$

其中第三个式子和第四个式子等价，只不过是写作磁矩还是写作特殊的二分之一粒子的泡利自旋算符。而$\vec{n}(t)$这个时候含义既是自旋矢量，也是磁场的方向，因为绝热近似下粒子立即能够回到本征态下，也就由磁场的方向决定。

当体系演化时，由于哈密顿含时，因此其解出来的本征态是会变化的，本征值也是会变化的，我们也用时间对本征态和本征值进行标记

$$\begin{aligned}H(t)|\psi_n^{(t)}\rangle&=E_n^{(t)}|\psi_n^{(t)}\rangle\\ t=0\text{时刻},|t=0\rangle&=|\psi_n^{(0)}\rangle\\ t=t'\text{时刻},|t'\rangle&=|\psi_n^{(t')}\rangle\end{aligned}$$

如果初始是纯态的定态，那么后来的演化也会是固定在这个定态上，只是相位有变化

$$t=t',|t'\rangle=e^{i\theta_n+i\gamma_n}|\vec{n}(t)\rangle$$

相位因子有两项，一个是动力学因子 $\theta_n=-\int_0^{t'}E_n^{(t)}/\hbar\,dt$，这个没啥好说的，正常的不含时薛定谔方程分离变量解定态波函数，随后的波函数的时间演化带的就是这一项。只不过现在我们多出一项，几何因子

$$\gamma_n=\int_0^{t'}i\langle\psi_n^{(t)}|\dot{\psi}_n^{(t)}\rangle dt$$

也就是其是波函数随时间梯度与波函数的内积的时间积分，这似乎只跟时间有关，跟几何是无关的?我们在以后会解释这一项为何叫几何因子，但在此之前我们考察这整个因子的形式。似乎 γ_n 的取值是任意的，因为 $H\psi=E\psi$一个薛定谔方程解的波函数的相位选择是任意的，那么不同的相位选择有可能导致

γ_n 不一致吗？因此我们能否认为 γ_n 本身不对应有意义的物理量？也就是说，波函数在解出来时的相位因子，对这里的几何因子的影响，究竟是什么，我们需要进一步讨论

若令波函数做一次规范变化

$$|\psi_n^{(t')}\rangle \to |\tilde{\psi}_n^{(t')}\rangle = e^{i\phi(t')}|\psi_n^{(t')}\rangle$$

那么此时规范变化后的几何因子的形式变为

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}_n &= \int_0^{t'} i\langle\tilde{\psi}_n^{(t)}|\dot{\tilde{\psi}}_n^{(t)}\rangle dt = \int_0^{t'} i\langle\psi_n^{(t)}|e^{-i\phi}\frac{d}{dt}(e^{i\phi}|\psi_n^{(t)}\rangle)dt \\ &= \gamma_n - \int_0^{t'}\dot{\phi}dt \\ &= \gamma_n - [\phi(t') - \phi(0)]\end{aligned}$$

这里只是简单用了一下乘法的微分链式法则，再利用波函数归一性，就得到了最终的结果，即规范变化下几何因子与原本的几何因子的差值会被ϕ影响，而因为选取的规范ϕ是任意的，那么这意味着除非方括号内相差2π整数倍,否则$\tilde{\gamma}_n$与γ_n的差值就任意了，那么似乎几何因子肯定是没有物理意义的。

不过其没啥物理意义不代表其是一个很好处理的东西。假设体系刚好走了一个周期 T ，即使尽管相位因子会影响波函数，但在同一个条件(具体题目中)下，ϕ 的形式固定，不会变为 $\varphi(t)$ 或 $\Psi(t)$ 。这类似于势能零点 V_0 的选择，单独讨论一个点的势能零点总是任意的，但在演化中要预置一个统一的零点 V_0

因此此时无论 $\phi(t)$ 的选取，总有 $H(T) = H(0)$ 哈密顿，也就是此时哈密顿与原本的哈密顿完全一致，那么对应T时刻的波函数的解必定是与初始解完全一致

$$\begin{aligned}H(0)|\psi_n^{(0)}\rangle e^{i\phi(0)} &= E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle e^{i\phi(0)} \\ H(T)|\psi_n^{(T)}\rangle e^{i\phi(T)} &= H(0)|\psi_n^{(0)}\rangle e^{i\phi(T)}\end{aligned}$$

也就是通过上面的讨论，对应相位因子必定是绕了几圈回来了，也就是应满足

$$e^{i\phi(T)} = e^{i\phi(0)}$$

故有 $\phi(T) = 2n\pi + \phi(0)$

则此时相位 $\tilde{\gamma}_n = \gamma_n - [\phi(T) - \phi(0)]$ 自动变为不依赖规范选取的结果。但是这不代表其就不见了，除非是$\tilde{\gamma}_n$恰好是2π的整数倍，那么这里等价就是几何相位绕了一周回来了，似乎是不见了。可是绝大多数情况下几何相位是无法2π的整数倍，那么其必定存在于系统中，也无法被规范选取给消除掉。因此这就解答了上面的问题，即几何相位是不依赖于规范的，后面也会从另外的视角论述这一点。

34.共同相位

然而，我们换个思路处理几何相位，上面是基于转了一周后规范相位复原，从而推导出几何相位与规范无关，是系统的性质的结论。但是我们假设转了一周后规范相位不复原，是可以构造这样的规范相位使得几何相位恒为零的，这样的规范叫共同相位common phase

考虑极短时间间隔 Δt 内波函数的演化：

$$\psi_n(t+\Delta t) \approx \psi_n(t) + \Delta t \frac{d}{dt}\psi_n(t) + O(\Delta t^2)$$

计算重叠积分时，利用泰勒展开：

$$\langle \psi_n(t) | \psi_n(t+\Delta t) \rangle = 1 + \Delta t \langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt}\psi_n(t) \rangle + O(\Delta t^2)$$

定义$\theta(t)$ 为时间导数的内积：

$$\theta(t) \equiv -i \langle \psi_n(t) | \frac{d}{dt}\psi_n(t) \rangle$$

则重叠积分可表示为：

$$\langle \psi_n(t) | \psi_n(t+\Delta t) \rangle \approx 1 + i\Delta t \theta(t) \approx e^{i\Delta t \theta(t)}$$

引入规范变换 $\tilde{\psi}_n(t) = e^{-i\phi(t)}\psi_n(t)$，其中 $\phi(t)$ 为规范相位。变换后的波函数在 $t+\Delta t$ 时刻为：

$$\tilde{\psi}_n(t+\Delta t) = e^{-i\phi(t+\Delta t)}\psi_n(t+\Delta t)$$

计算变换后的重叠积分：

$$\langle \tilde{\psi}_n(t) | \tilde{\psi}_n(t+\Delta t) \rangle = e^{i\phi(t)} e^{-i\phi(t+\Delta t)} \langle \psi_n(t) | \psi_n(t+\Delta t) \rangle$$

利用泰勒展开 $\phi(t+\Delta t) \approx \phi(t) + \Delta t \dot{\phi}(t)$ 和原始重叠积分结果：

$$\langle \tilde{\psi}_n(t) | \tilde{\psi}_n(t+\Delta t) \rangle \approx e^{-i\Delta t \dot{\phi}(t)} \cdot e^{i\Delta t \theta(t)}$$

若选择规范相位 $\phi(t)$ 满足 **平行输运条件**：

$$\dot{\phi}(t) = \theta(t) \quad \Rightarrow \quad \phi(t) = \int_0^t \theta(t')dt'$$

则变换后的重叠积分简化为：

$$\langle \tilde{\psi}_n(t) | \tilde{\psi}_n(t+\Delta t) \rangle \approx e^0 = 1$$

此时变换后的波函数满足：

$$\langle \tilde{\psi}_n(t)|\frac{d}{dt}\tilde{\psi}_n(t)\rangle = 0$$

原始的几何相位的定义 $\gamma_n(T)$ 其实正是上面定义的θ相位的积分：

$$\gamma_n(T) = \oint \theta(t)dt = \oint \dot{\phi}(t)dt = \phi(T) - \phi(0)$$

在规范变换下，之前证明过几何相位与规范变换满足的关系为：

$$\tilde{\gamma}_n(T) = \gamma_n(T) - [\phi(T) - \phi(0)]$$

由于平行输运条件强制 $\tilde{\gamma}_n(T) = 0$，因此：

$$\gamma_n(T) = \phi(T) - \phi(0)$$

这表明几何相位等于规范相位的变化量，但是需要注意的是这里的$\gamma_n(T)$并不保证是2π的整数倍，也就是对应的一个时间周期过去，规范变换没有复原，那么这是有一点不符合“物理”的规范变换的“初衷”的。

也就是说，尽管通过规范变换 $\tilde{\psi}_n(t) = e^{-i\phi(t)}\psi_n(t)$ 使得平行输运条件下的瞬时几何相位（局域微分形式）为零，但规范相位 $\theta(t)$ 沿闭合路径的累积效应却完整保留了原始几何相位的信息。问一问AI，其具体表现为：

1. **规范选择与相位分配**：
   选择 $\dot{\theta}(t) = \phi(t)$ 将几何相位的局域贡献完全吸收到规范相位中，导致 $\tilde{\gamma}_n = 0$，但规范相位本身在周期 T 内的变化量 $\Delta\theta = \theta(T) - \theta(0)$ 恰好等于原始 几何相位 $\gamma_n(T)$。这反映了几何相位是规范不变的全局性质，其值仅依赖于路径的拓扑特性（如参数空间的曲率），而非局部的规范选择。
2. **物理意义的一致性**：
   虽然规范变换后的波函数 $\tilde{\psi}_n(t)$ 满足瞬时平行性 $\langle\tilde{\psi}_n|\frac{d}{dt}\tilde{\psi}_n\rangle = 0$，但系统在参数空间完成一周演化后，波函数仍会累积一个不可消除的相位因子 $e^{i\gamma_n(T)} = e^{i\Delta\theta}$。这一相位是规范不变的观测效应（如量子力学中的Berry相位或凝聚态中的拓扑不变量）。
3. **数学本质**：
   几何相位可视为主纤维丛上的和乐（holonomy），而规范变换对应局部截面的选择。无论何种规范，和乐群元素（即几何相位）由闭路径的等价类决定。规范变换仅改变了相位的“显式分配”方式，而非其整体拓扑属性。

尽管没听懂AI在说啥，不过无所谓，我们继续。

也就是在这种共同相位的规范下，$e^{i\phi}$ 会使得几何相位为零时，走一圈后规范相位回不去，这是因为哈密顿空间本身是一个曲面，在微分几何中有解释。

但是如果我们放弃这种common phase，我们不需要限制每一步的几何相位为零，那么我们上面走完一周几何相位变化的公式

$$\tilde{\gamma}_n(T) = \gamma_n(T) - [\phi(T) - \phi(0)]$$

此时的解就可以是$\phi(T)-\phi(0)=\tilde{\gamma}_n(T)-\gamma_n(T)=2n\pi$,这自然意味着走完一周后，规范相位是复原的，就不需要面对规范相位没有复原的问题了。当然，这个时候几何相位大概率既不是0也不是π等简单的数了，这会导致体系的几何相位不复原，如何理解这呢

我们考虑在一个球面上移动矢量，保证即每一步的矢量都切于球面，从北极出发走一段赤道再回到北极，确实回去了，但这么一圈走下来，最终面对的方向的角度变了，可以证明变化了走过的路径围成的面的对应立体角 Ω

考虑几何相位的积分，由于经过时间T其回到原位了，那么其积分可以表示为一个环路积分，并且环路积分里的波函数可以进一步考虑与时间的关系

$$\begin{aligned}\gamma(T)&=\oint i\langle\psi_n(t)|\dot{\psi}_n(t)\rangle dt\\&=\oint i\langle\psi_n(t)|\nabla_R\psi_n(R)\rangle\frac{d\vec{R}}{dt}dt\\&=\oint i\langle\psi_n(t)|\nabla_R\psi_n(R)\rangle d\vec{R}\\&=\oint\vec{A}\cdot d\vec{R}\end{aligned}$$

即上面认为波函数含时间源于其变量R的含时，那么此时链式法则可以提取出R对时间的导数提到外面，而外面又对时间进行积分，于是最终就会变成内积矢量对R矢量的点乘的一个环路积分，如果说这里的R就代表坐标，那么坐标的路径这其实就是一个几何因素，因此称为几何相位，进一步的环路积分可以由斯托克斯定理改写

$$\gamma(T)=\int_S\vec{F}\cdot d\vec{S}\quad,\text{其中}\vec{F}=\nabla\times\vec{A}$$

实际计算的时候算环路积分也行算这个面积分也行，可能看具体情况，哪个方便哪个来。

然后我们考虑内积矢量在波函数的规范变化下的影响

$$\begin{aligned}\vec{A}'&=i\langle\tilde{\psi}_n(R)|\nabla_R\tilde{\psi}_n(R)\rangle\\&=i\langle\psi_n(R)|e^{-i\phi}\cdot\nabla_Re^{i\phi}|\psi_n(R)\rangle\\&=\vec{A}-\nabla_R\phi(R)\end{aligned}$$

也就是说这跟算出来我们发现，这形式上就是电磁场的规范变换，而 $\vec{F}=\nabla\times\vec{A}$ 由于上面表达式里是有一个散度，那么叉乘是不会有这一项的，这意味$\vec{F}$是规范不变的，这又跟电磁场规范变换雷同，相似度很高。

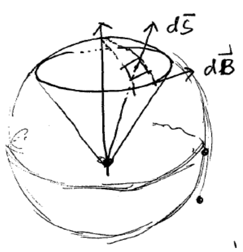
现在我们回头计算变化的磁场中自旋粒子的实例，上面波函数此时到自旋粒子就是自旋矢量

$$\gamma=\oint i\langle\vec{n}(t)|\dot{\vec{n}}(t)\rangle dt=\oint i\langle\vec{n}(\vec{B})|\nabla_B|\vec{n}(\vec{B})\rangle\cdot d\vec{B}$$

考虑自旋矢量作为本征态，系统情况由磁场决定，因此本征态的写法要与磁场有关，也就是由磁场的方向决定的

$$|\vec{n}(\vec{B})\rangle=[\cos\frac{\theta}{2}|\uparrow\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\downarrow\rangle e^{i\varphi}]$$

显然角度参数 $\theta(\vec{B})$ ，$\varphi(\vec{B})$，跟磁场的大小无关，只是磁场方向有关，而上下自旋态肯定是完全没关系的。将这个代入上面的偏导然后做内积会得到



$$\gamma=i\oint i\frac{\sin^2\frac{\theta}{2}}{B\sin\theta}\hat{\varphi}\cdot B\sin\theta d\varphi\hat{\varphi}=-\int_0^{2\pi}\frac{1-\cos\theta}{2}d\varphi=-(1-\cos\theta)\pi$$

具体的从自旋矢量的偏导计算得到上面式子的过程放在后面了，而积分限的取法如图，由于磁场在固定的θ角的方向做转动，因此面是圆心为顶点，轨迹为底边的圆锥的截面，那么积分对于φ就是2π，最后做出来就是结果了。

不过我们可以考虑此时自旋矢量球面(也是磁场运动球面)对应的立体角问题，因为自旋矢量毕竟是在单位球面上运动，那么球面上的一个曲面对应的的立体角，在这里是圆锥截面，其数学计算公式是

$$\Omega=\int_0^{\theta}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi=(1-\cos\theta)2\pi$$

对比之前几何相位的计算结果，这就是说 $\gamma=-\frac{\Omega}{2}$是空间角的一半。一般来说，对于其他自旋数不为二分之一的粒子，对应的结果是 $\gamma=-S\Omega$ 。

另一方面值得一提的是，假设现在磁场绕的是赤道，那么根据上面计算此时$\cos\theta=0$那么空间角是转了一周回来了，然而几何相位只转了π也就是是一个取负号的操作，只有转两周时，粒子才会完全恢复，这也是一个很有意思的现象。当然了对于更高自旋多重度的粒子比如$S=2$，转半周就能恢复也是可能的。

当然了也可以用面积分来做上面的问题，首先要计算旋度(过程略)

$$\vec{F} = \nabla \times \vec{A} = \frac{-\hat{B}}{2B^2}$$

然后要做的积分是

$$\gamma = \int_S \vec{F} \cdot d\vec{S}$$

也是如图，由于$\vec{F}$是跟磁场同向的量，那么这个积分其实相当于磁感线穿过积分面的通量，这与点电荷的高斯定理是非常相似的。

后续的计算也就是完全一样了

$$\gamma = -\frac{1}{2}\int \frac{\hat{B}}{B^2} \cdot (B^2 \sin\theta d\theta d\varphi \hat{B})$$

其中 $\sin\theta d\theta d\varphi$ 是立体角，$B^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ 是体积元

但是另一方面，我们来看看规范变换真的不会引起积分结果改变吗？我们计算一下看看，若把本征态补一个相位因子$e^{-i\varphi}$，那么此时新的本征态的表示为

$$\begin{aligned} |\vec{n}(\vec{B})'\rangle &= e^{-i\varphi}|\vec{n}(\vec{B})\rangle \\ &= [e^{-i\varphi}\cos\frac{\theta}{2}|\uparrow\rangle + \sinh\frac{\theta}{2}|\downarrow\rangle] \end{aligned}$$

此时完全一样的走求导数，内积，计算最终的结果是

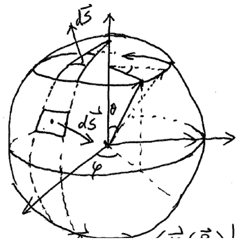
$$\gamma' = \oint \frac{\cos^2\frac{\theta}{2}}{B\sin\theta}\hat{\varphi} \cdot B\sin\theta d\varphi\hat{\varphi} = 2\pi - \frac{\Omega}{2}$$

当然了这里也可以不用按照上述过程慢慢算，因为实在有些麻烦。我们只需要注意相较于原先的本征态，这里只是相位因子跑到了cos上去，因此环路积分里，分子改掉就行，然后后续正常计算积分，很快就有结果。

即此时新的相位因子与旧的 γ 相差 $\gamma' - \gamma = 2\pi$。当然了这对总的波函数的相位无影响的 $e^{i\gamma'} = e^{i\gamma}$

但就算没有实际波函数影响，那么，为什么结果不是完全一致，而是差一个周期？也就是说，本质上我们发现，动规范变换 $|\vec{n}(\vec{B})'\rangle$ 确实是影响了积分结果——这其实不是我们想要看到的，那么我们解释一下。

可从依赖于斯托克斯定理的另外一种积分算法出发，即从 $\vec{F} = \nabla \times \vec{A} = \nabla \times \vec{A}'$ 出发，尽管 $\vec{A}'$ 发生了变化，但因被叉乘的量的变化式是$\vec{A}' = \vec{A} - \nabla_R\phi(\vec{R})$，散度的叉乘自然是无影响的，因此我们可以认为变换之后的$\vec{F}$，被积分的因子不变，但是，此时我们认为积分面积 dS 取的范围不一样，此时我们的面积从另半边发出，如图所示，这会导致面积相差一个负号以及数值还差球面的4π



上图最顶部的面积元是原本的取法，现在我们的取法是下面指向原点的，可以自行验证这种球面积分的结果是

$$\int_{S'} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{2}(4\pi - \Omega) = 2\pi - \frac{\Omega}{2}$$

这刚好就是之前计算出的差了一个周期2π的结果。

回忆电动力学里的(虽然笔者没系统学过，但是感觉内容肯定差不多)，如果是磁场的面积分，其取全面的积分，肯定是零，因为磁场有一条线穿入就必定有一条穿出。那么上面新旧面积元的积分，如果相加(注意正负号)，会发现结果不是零而是2π。对照电荷会发现，电荷的面积分反而是这里的2π，而不是零的。而电荷的面积分，取得面积越大，结果就越大，这也对应了我们这里积分结果跟空间有关。但我们研究的是磁场而不是电场，为什么是这样呢，这是因为我们这里研究的磁场是视作原点出发的，其实是磁单极子，故面的选取会影响穿入穿出的磁感线。

而另一边，因 $e^{i\gamma} = e^{i\tilde{\gamma}}$ 是物理上所必须要满足的周期性

因此这要求 $\tilde{\gamma} = \gamma + 2n\pi$

而上一节作业我们做过，相位因子的计算结果可以推广到 S 自旋(此时$|S|$视作磁荷大小)下有

$$\gamma = -S\Omega \quad , \quad \tilde{\gamma} = S(4\pi - \Omega)$$

那么现在这就要满足限制 $2n\pi = 4S\pi$ ，也就是说 S 仅为半整数或整数，这也是一种量子化，即自旋要满足限制条件。

$$\int_{S^2} \vec{F} \cdot d\vec{s} = 4\pi \cdot S = 2\pi \cdot C, \quad C \in \mathbb{Z}$$

特别的，数学上研究这种微分几何里的面积分，会有一个叫C， 陈数 (Chern number)的东西，此时，$\vec{F}$反映曲面上有“几个洞”的性质。总之这是跟数学对应的。

自旋矢量对磁场偏导过程

我们有一个旋量波函数：

$$|\vec{n}(\vec{B})\rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix} \equiv \xi(\vec{B})$$

其中，$\vec{B}$ 是磁场矢量，θ 和 φ 是磁场方向的极角和方位角。我们需要计算的是：

$$\langle \vec{n}(\vec{B}) | \nabla_{\vec{B}} \vec{n}(\vec{B}) \rangle = \xi^{\dagger} \nabla_{\vec{B}} \xi$$

在球坐标系中，梯度算符 $\nabla_{\vec{B}}$ 可以表示为：

$$\nabla_{\vec{B}} = \hat{B} \frac{\partial}{\partial B} + \hat{\theta} \frac{1}{B} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\varphi} \frac{1}{B \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

因此：

$$|\nabla_{\vec{B}} \vec{n}(\vec{B})\rangle = \frac{\partial \xi}{\partial B} \hat{B} + \frac{1}{B} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{B \sin\theta} \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \hat{\varphi}$$

1. **对 B 的偏导数**：
   假设 θ 和 φ 与 B 无关（即磁场的大小 B 不影响其方向），则：

$$\frac{\partial \xi}{\partial B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

   因此：

$$\frac{\partial \xi}{\partial B} \hat{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \hat{B}$$

2. **对 θ 的偏导数**：

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \sin\frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2} \cos\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

   因此：

$$\frac{1}{B} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \hat{\theta} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \sin\frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2} \cos\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix} \hat{\theta}$$

3. **对 φ 的偏导数**：

$$\frac{\partial \xi}{\partial \varphi} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

   因此：

$$\frac{1}{B \sin\theta} \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \hat{\varphi} = \frac{1}{B \sin\theta} \begin{pmatrix} 0 \\ i \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix} \hat{\varphi}$$

将以上结果组合起来：

$$|\nabla_{\vec{B}}\vec{n}(\vec{B})\rangle = \frac{1}{B}\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}\hat{\theta} + \frac{1}{B\sin\theta}\begin{pmatrix} 0 \\ i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}\hat{\varphi}$$

然后计算内积 $\langle\vec{n}(\vec{B})|\nabla_{\vec{B}}\vec{n}(\vec{B})\rangle$

首先，写出 $\xi^\dagger$：

$$\xi^\dagger = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi} \end{pmatrix}$$

然后计算内积：

$$\xi^\dagger\nabla_{\vec{B}}\xi = \xi^\dagger\left(\frac{1}{B}\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}\hat{\theta} + \frac{1}{B\sin\theta}\begin{pmatrix} 0 \\ i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}\hat{\varphi}\right)$$

分别计算两个部分：

1. $\hat{\theta}$ **部分**：

$$\begin{aligned} \xi^\dagger\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2} \\ \frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix} &= \cos\frac{\theta}{2}\left(-\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}\right) + \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\left(\frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2} + \frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} = 0 \end{aligned}$$

   因此，$\hat{\theta}$ 部分的贡献为 0

2. $\hat{\varphi}$ **部分**：

$$\xi^\dagger\begin{pmatrix} 0 \\ i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \cos\frac{\theta}{2}\cdot 0 + \sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}\cdot i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} = i\sin^2\frac{\theta}{2}$$

   因此，$\hat{\varphi}$ 部分的贡献为：

$$\frac{1}{B\sin\theta}\cdot i\sin^2\frac{\theta}{2}\hat{\varphi} = \frac{i\sin^2\frac{\theta}{2}}{B\sin\theta}\hat{\varphi}$$

因此：

$$\langle\vec{n}(\vec{B})|\nabla_{\vec{B}}\vec{n}(\vec{B})\rangle = \frac{i\sin^2\frac{\theta}{2}}{B\sin\theta}\hat{\varphi}$$

作业九

1. 考虑$S = 1$ 自旋。
   - (1) 证明其相干态（$S\cdot n$ 的最大本征态）$|n\rangle$ 可以表示成两个自旋$\frac{1}{2}$ 相干态的直积：

$$|n\rangle = |n\rangle_A \otimes |n\rangle_B$$

- (2) 已知$|n\rangle$ 具有完备性，求出封闭路径的Berry相位$\gamma_B = -\Omega$。
- (3) 推广到任意自旋S 情况，证明$\gamma_B = -S\Omega$。

第一问的话，直接对两个二分之一相干态做直积，然后用算符作用先看看结果。考虑两个粒子AB，定义是

$$s \cdot n\,|n\rangle_j = \frac{1}{2}|n\rangle_j \quad (j = A, B)$$

对应的直积态是

$$|n\rangle = |n\rangle_A \otimes |n\rangle_B$$

然后自旋算符作用上去，注意补单位算符

$$\begin{aligned} S \cdot n\,|n\rangle &= (s_A \cdot n \otimes I + I \otimes s_B \cdot n)(|n\rangle_A \otimes |n\rangle_B) \\ &= (s_A \cdot n\,|n\rangle_A) \otimes |n\rangle_B + |n\rangle_A \otimes (s_B \cdot n\,|n\rangle_B) \\ &= \frac{1}{2}|n\rangle_A \otimes |n\rangle_B + \frac{1}{2}|n\rangle_A \otimes |n\rangle_B = |n\rangle \end{aligned}$$

呃，这就结束了，因为这样就验证了态$|n\rangle$在自旋算符作用下的本征值是1，这正是其自旋为1的粒子最大本征态对应的本征值，于是这个态就是最大本征态

第二第三问，看起来似乎有一种很好得思路解决，因为第一问证明了自旋$S = 1$的粒子可以看作是复合系统的直积态，那么显然，Berry相位也就是两个二分之一的粒子相加，于是就结束了。第三问也一样。

但是这样就太无聊了，我们不妨先大力出奇迹，硬算第二问看看。

首先，自旋$S = 1$的粒子的三个本征态的表达，这是我们学过的

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

根据上面的表达，我们直积两个二分之一粒子得到的任意的$S = 1$的粒子的态矢量的定义如下

$$|n\rangle = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)|1,1\rangle + \sqrt{2}e^{i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|1,0\rangle + e^{i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)|1,-1\rangle$$

考虑之前Berry相位的定义

$$\gamma = \oint i\langle\vec{n}(t)|\dot{\vec{n}}(t)\rangle dt = \oint i\langle\vec{n}(\vec{B})|\nabla_B|\vec{n}(\vec{B})\rangle \cdot d\vec{B}$$

这里态矢量视为磁场的函数是因为绝热近似，态矢量是对应磁场方向下的本征态，因此我们这里$S = 1$的粒子的角度参数自然也是与磁场相同的。

那么下面先按照列矩阵写态矢量

$$|n\rangle = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \sqrt{2}e^{i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

其共轭转置为：

$$\langle n| = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & \sqrt{2}e^{-i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

先求对 θ 的偏导数

$$\frac{\partial|n\rangle}{\partial\theta} = \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \frac{\sqrt{2}}{2}e^{i\phi}\cos\theta \\ e^{i2\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

然后对 φ 的偏导数

$$\frac{\partial|n\rangle}{\partial\varphi} = \begin{pmatrix} 0 \\ i\sqrt{2}e^{i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ i2e^{i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

然后就是内积,也是分开计算

首先是$\hat{\theta}$ 方向贡献

$$\langle n|\frac{\partial|n\rangle}{\partial\theta} = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & \sqrt{2}e^{-i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \frac{\sqrt{2}}{2}e^{i\phi}\cos\theta \\ e^{i2\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

乘开来，化简之后，考虑之前的经验，这肯定是零：

$$-\cos^3\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos\theta + \sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos\frac{\theta}{2} = 0$$

但是我们说一下理由，其实很简单，注意一下中间这一项，这一看格式就跟第一第三项不太一样，直接二倍角公式展开，然后一半跟前面抵消一半跟后面抵消结束

然后我们看 $\hat{\varphi}$ 方向的

$$\langle n|\frac{\partial|n\rangle}{\partial\varphi} = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & \sqrt{2}e^{-i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ i\sqrt{2}e^{i\phi}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ i2e^{i2\phi}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

逐项相乘并化简：

$$= 0 + i\cdot 2\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + i2\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) = i\cdot 2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

不过需要注意的是积分式里这一项前面还要除以$B\sin\theta$，也就是得到

$$\frac{1}{B\sin\theta}\cdot 2i\sin^2(\theta/2)=\frac{2i\sin^2(\theta/2)}{B\sin\theta}$$

那么我们的待积分式是

$$i\langle\vec{n}(\vec{B})|\nabla_B|\vec{n}(\vec{B})\rangle=\frac{2\sin^2(\theta/2)}{B\sin\theta}\hat{\phi}$$

从这里开始，跟原本的过程一模一样，只是我们是两倍而已，因此自然积分出来的空间角也是两倍，证毕。

至于第三问，当然是一样的，只是这里几倍而已。数学上，笔者猜估计可以通过把S自旋的粒子的上面的表达式全部用θ和φ写出来全部的份量然后证明通解是成立的。但是太复杂了，肯定就不证了。

第十五讲

35.几何相位视角的路径积分

之前讨论的是体系的哈密顿量发生变化，但是体系瞬间平衡，也就是绝热近似下的问题。其中我们的关键落在$\langle\vec{n}(t)|\dot{\vec{n}}(t)\rangle$ 即态的时间导数与态内积这个量，并且取其积分，就得到Berry相位

$$\int dt\, i\langle\vec{n}|\dot{\vec{n}}(t)\rangle$$

我们再次重新强调复习一下三个相位。

1. 动力学相位θ，这个是系统固有的指数上由能量决定的演化导致的相位，不是我们的重点。
2. 几何相位(Berry相位)γ，这是由哈密顿量的变化引起的，系统的后续本征态需要在初始时刻本征态基础上添上的相位变化。
3. 规范相位ϕ，这是由薛定谔方程的解的本征态固有的任意相位选取引起的。类似于经典力学里的势能零点的选取。

在一个具体的物理问题里，局部对于某个态的规范相位是任意选取的。那么一般而言，我们之前推到过的几何相位与规范相位的联系里，如下公式

$$\tilde{\gamma}_n(T)=\gamma_n(T)-[\phi(T)-\phi(0)]$$

变得意义不明，因为局部的规范的任意选取，导致上面方括号内任意选取，因此就导致了几何相位也意义不明了起来。

但是，我们一般会进行约定，我们认为系统哈密顿转了一圈后，也就是哈密顿量变为初始的哈密顿时，对应解出来的本征态根据波函数的单值性，我们要求规范相位相同。这种约定没啥特殊的名字，就叫“规范相

位”。也就是此时会有$\phi(T)=\phi(0)+2n\pi$，那么此时上面的几何相位就会有对应的因子的约束，不过也是相差对应的$2n\pi$，也不会影响波函数，因此这个时候我们说几何相位不受规范变化的影响。

另外一种约定是“共同相位”，认为上述规范变化后的几何相位 $\tilde{\gamma}_n(T)=0$是处处光滑的，即几何相位“不存在”，不影响波函数。然而，这对应的代价是波函数会被规范相位影响，此时有

$$0=\gamma_n(T)-[\phi(T)-\phi(0)]$$

也就是系统转了一圈后，规范相位的变化量，等于几何相位未进行规范变化下的相位变化量。但是未进行规范变化下的几何相位并不一定总是恰好周期的，也就是，无法对体系进行复原，这就是说系统转了一圈后规范相位并不复原。因此这种相位约定，问题会出在这里的本征态波函数的规范相位不复原上。

当然，总的体系的波函数的三个相位此时都在，总的波函数的相位是复原的，相较于前面一种情况，共同相位只是把几何相位的东西拖到了规范相位上而已。

上一节还讨论了一些计算影响，面积分，磁单极子的话题，这都是后话了，总之复习到此为止。

我们谨记，几何相位无关时间，只关路径，而我们回头看看路径积分

无论是正常路径积分 $\langle\vec{n}(t)|e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|\vec{n}(0)\rangle\leftrightarrow\int\mathcal{D}\vec{n}\,e^{\frac{iS}{\hbar}}$
还是配分函数路径积分 $\langle\vec{n}|e^{\beta H}|\vec{n}\rangle=\int\mathcal{D}\vec{n}\,e^{-S/\hbar}$

具体的计算会进行插入算符展开，然后都会落到上面S的相位积分上。问题出在这里的相位因子的形式

$$\int_0^{t'}dt\,i\langle\vec{n}(t)|\dot{\vec{n}}(t)\rangle\quad,\quad\int_0^{\beta\hbar}d\tau\,i\langle\vec{n}(\tau)|\dot{\vec{n}}(\tau)\rangle$$

这两个路径积分里要计算的东西，我们将其视作是上面绝热问题里的随时间变化的哈密顿$H(t)$的本征矢量$n(t)$，那么其计算就自然等价于几何相位了。尽管路径积分里，系统没有真的转一圈(哈密顿并没有变化)，但是就这一项的表现来看，确实是与几何相位异曲同工的，因此，似乎路径积分也是一种“绝热问题”下的相位问题?

往回翻书，自旋路径积分这一节我们的自旋态矢量的表达式是

$$|\vec{n}(t)\rangle=e^{ib}(\cos\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\varphi}{2}}|\uparrow\rangle+\sin\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}}|\downarrow\rangle)$$

其中 b 的取值只能是 $\frac{\varphi}{2}$ 或 $-\frac{\varphi}{2}$ ，这是因为转一圈$\varphi\rightarrow\varphi+2\pi$，后本征态要复原。否则比如$b=0$，上面可以发现转一圈导致本征态取负号。

而之前也计算过对应的求导内积的结果是

$$\langle\vec{n}(t)|\dot{\vec{n}}(t)\rangle=i(\dot{b}-\frac{\dot{\varphi}}{2}\cos\theta)$$

则当 $b=\frac{\varphi}{2}$ 时，计算 γ:

$$\gamma=-\int_0^T dt(\frac{\dot\varphi}{2}-\frac{\dot\varphi}{2}\cos\theta)=-\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}d\varphi(1-\cos\theta)=-\frac{\Omega}{2}$$

若取 $b=-\frac{\varphi}{2}$ 则有 $\tilde\gamma=2\pi-\frac{\Omega}{2}$

因此,这里关于自旋的路径积分的粒子，我们也发现，由于我们的规范相位b的取值不同，从而最终的积分结果不同。这跟之前几何相位的结果相似，因此路径积分又跟几何相位的影响加深了，也可以视为是不同路径下本征态取绝热近似的Berry相位的叠加问题。

36.几何相位视角的Aharonov-Bohn效应

回顾A-B效应中粒子的相位，其哈密顿量写作

$$H=\frac{1}{2m}(\vec p-\frac{q\vec A}{c})^2$$

当 $\vec A=0$ 时，对应的初始本征态我们设为 $\psi^{(0)}(\vec x,t)$
那么加入磁矢势后，其解可以表示为 $\psi(\vec x,t)=e^{ig(\vec x)}\psi^{(0)}(\vec x,t)$

其中相位因子 g 会因走上和走下的路径不同而产生相位差，例如走上面：

$$g_{up}(\vec x)=\frac{q}{\hbar c}\int_0^{\vec x}\vec A(\vec x')d\vec x'$$

那么两条路径的粒子汇合，会发生相干或相消。相位差的表达式

$$\phi=g_{down}-g_{up}=\frac{q}{\hbar c}\oint\vec A(\vec x')d\vec x'=\frac{2\pi\Phi}{\hbar c/q}$$

即相差系统的磁通量，改变磁场大小，可以改变相消和相干。至此，复习完毕

现在，我们用路径积分考虑这个问题，首先起点和终点可以用路径积分写

$$\langle\vec x',t'|e^{-\frac{iH(t'-t_0)}{\hbar}}|\vec x_0,t_0\rangle=\int\mathcal{D}\vec x\int\mathcal{D}\vec p\,e^{iS/\hbar}$$

其中作用量(不含磁矢势的形式)

$$S=\int_0^{t'}dt[\vec p(t)\cdot\dot{\vec x}(t)-H(\vec p(t),\vec x(t))]$$

之前也在路径积分里讨论过，如果体系不含磁场，可以把积分先对动量积完，此时相位因子进一步的化简形式为

$$S=\int dt[\frac{m}{2}\dot x^2-V(x)]$$

但现在 H 含 磁矢势$\vec{A}$，这是有点麻烦的，之前的课上这块跳了，现在要还了。

先写含磁矢势的形式，此时使用正则动量把哈密顿里的机械动量替换掉

$$\tilde{S}=\int_0^{t'}dt[\vec{p}(t)\cdot\dot{\vec{x}}(t)-H(\vec{\Pi}(t),\vec{x}(t))]$$

代入具体哈密顿有

$$\tilde{S}=\int_0^{t'}dt[\vec{p}(t)\cdot\dot{\vec{x}}(t)-\frac{(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})^2}{2m}-V(x)]$$

我们先进行一次配方操作，对前面机械动量凑一个矢势进去再扣掉，对后面势能前面加一个扣一个坐标导数平方

$$\tilde{S}=\int dt[(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})\cdot\frac{2\dot{\vec{x}}m}{2m}+\frac{q}{c}\vec{A}\cdot\dot{\vec{x}}-\frac{(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})^2}{2m}-\frac{m^2\dot{\vec{x}}^2}{2m}+\frac{m^2\dot{\vec{x}}^2}{2m}-V(x)]$$

注意此时这个式子里第一第三第四项是一个完全平方公式的三项，可以放到一块得到

$$\tilde{S}=\int dt[\frac{-[(\vec{p}-\frac{q\vec{A}}{c})-\dot{\vec{x}}m]^2}{2m}+\frac{q}{c}\vec{A}\cdot\dot{\vec{x}}+\frac{m^2\dot{\vec{x}}^2}{2m}-V(x)]$$

这跟之前无磁场时，我们尝试积掉动量时得到的式子是一致的，只是这里多了一个磁矢势，但是由于高斯积分是全空间的，因此结果仍然是方括号这一项积完就成系数了。那么此时只考虑坐标的相位因子就是

$$\tilde{S}=\int dt[\frac{q}{c}\vec{A}\cdot\dot{\vec{x}}+\frac{m}{2}\dot{x}^2-V(x)]$$

这就比之前无磁矢势的形式多了一项而已，并且再注意这里磁矢势里面有一个坐标对时间的导数，而外面的积分又是对时间的，因此这一项变为坐标的起始与终点积分

$$\tilde{S}=\frac{q}{c}\int_{\vec{x}}^{\vec{x}'}\vec{A}d\vec{x}+S$$

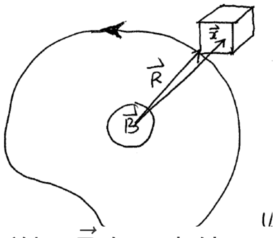
至此，我们的路径积分的相位表达式里，就出现了路径相关的因子。考虑起点和终点所有路径累加，分为走上和走下的两个部分，此时

$$\begin{aligned}\langle\vec{x}'|e^{-\frac{iH(t'-t_0)}{\hbar}}|\vec{x}_0\rangle&=\int_{\text{above}}\mathcal{D}\vec{x}e^{\frac{i\tilde{S}^{(0)}}{\hbar}}\cdot e^{\frac{iq}{\hbar c}\int\vec{A}\cdot d\vec{x}}+\int_{\text{below}}\mathcal{D}\vec{x}e^{\frac{i\tilde{S}^{(0)}}{\hbar}}\cdot e^{\frac{iq}{\hbar c}\int\vec{A}\cdot d\vec{x}}\\&=\int_{\text{above}}\mathcal{D}\vec{x}e^{\frac{i\tilde{S}^{(0)}}{\hbar}}\cdot e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}'}\vec{A}\cdot d\vec{x}}[1+e^{i\phi}]\end{aligned}$$

其中考虑路径上下对称，因此可以合为一个表达式，用 $\phi=\frac{2\pi q}{hc}\oint\vec{A}\cdot d\vec{x}$ 表示上下相位相差。此时相位就是一个环路积分，这个当然，的确就是磁通量。

37.几何相位视角的真实势阱例子

考虑无限深势阱外加磁场



磁场 $\vec{B}$在原点处，垂直于直面，旁边有一个位置矢量$\vec{R}$的箱子，粒子相对箱子的矢量用$\vec{x}-\vec{R}$表示

那么无磁场时，粒子的波函数是

$$\psi_n^{(0)}(\vec{x}-\vec{R})=(\frac{2}{a})^{\frac{3}{2}}\sin\frac{n_1\pi(x_1-R_1)}{a}\sin\frac{n_2\pi(x_2-R_2)}{a}\sin\frac{n_3\pi(x_3-R_3)}{a}$$

现在，我们添加磁场会导致哈密顿量变化

$$H=\frac{(\vec{p}-\frac{\vec{A}}{c})^2}{2m}+V(\vec{x})$$

读者可以自行证明，此时新的解为旧的波函数叠加一个相位

$$\psi_n(\vec{x}-\vec{R})=e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}\psi_n^{(0)}(\vec{x}-\vec{R})$$

其中相位是从箱子的位置积分到粒子所在的地方,对应的意义是外加磁场改变了粒子的相位，这个相位由粒子相对箱子的位置矢量路径上的磁矢势决定。

下面我们考虑箱子绕了原点一圈，即此时箱子位置矢量 $\vec{R}\to\vec{R}(t)$ 会动 ，那么上面 $\vec{R}$ 也会带时间，变为：

$$\psi_n(\vec{x}-\vec{R}(t))=e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}\psi_n^{(0)}(\vec{x}-\vec{R}(t))$$

我们希望考虑箱子转一圈带来的几何相位，显然我们先考虑 ψ_n 的导数：

$$\begin{aligned}
\nabla_{\vec{R}}\psi_n(\vec{x}-\vec{R}) &= \nabla_{\vec{R}}(e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}\psi_n^{(0)}) \\
&= \nabla_{\vec{R}}(e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'})\psi_n^{(0)}+e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}(\nabla_{\vec{R}}\psi_n^{(0)}) \\
&= \nabla_{\vec{R}}(\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}')e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}\psi_n^{(0)}+e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}(\nabla_{\vec{R}}\psi_n^{(0)}) \\
&= \frac{-iq}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}\psi_n^{(0)}+e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}(\nabla_{\vec{R}}\psi_n^{(0)}) \\
&= e^{\frac{iq}{\hbar c}\int_{\vec{R}(t)}^{\vec{x}}\vec{A}(\vec{x}')d\vec{x}'}(\frac{-iq}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})\psi_n^{(0)}+(\nabla_{\vec{R}}\psi_n^{(0)}))
\end{aligned}$$

上面过程倒没啥好说的，数学基本功，注意一下第三行的变下限积分的求导，变成被积分式的下限代入即可，注意不同于积分上限被求导直接代入，这里积分下限被求导是要取负号的。

此外注意，粒子波函数写作上面的写法实质上是基于坐标基进行了展开

$$\psi_n(\vec{x}-\vec{R}(t)) = \langle \vec{x}|n(\vec{R}(t))\rangle$$

因此求波函数的内积，以及求偏导时，要注意插入对全空间积分d^3x

万事俱备，下面开始

$$\begin{aligned}
\gamma &= \oint i\langle n(\vec{R})|\nabla_{\vec{R}} n(\vec{R})\rangle \cdot d\vec{R} \\
&= \oint i\left[\int \psi_n^*(\vec{x}-\vec{R})\nabla_{\vec{R}}\psi_n(\vec{x}-\vec{R})d^3x\right]\cdot d\vec{R} \\
&= \oint i\left[\int \psi_n^*\left(-\frac{iq}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})\psi_n^{(0)} + \nabla_{\vec{R}}\psi_n^{(0)}\right)d^3x\right]\cdot d\vec{R} \\
&= \oint \frac{q}{\hbar c}\vec{A}(\vec{R})\cdot d\vec{R} \\
&= \frac{2\pi q}{hc}\Phi_B
\end{aligned}$$

这里第二到第三行的化简，代入上面偏导后，相位因子因为左矢的复共轭抵消掉了。第三到第四行，第一项因为波函数的归一性，对坐标基$\vec{x}$的展开的全空间积分为1，因此留下来只与盒子坐标有关的磁矢势待积分。而第二项，会有一点点复杂，这一项可以证明是零(或者2π的整数倍)，证明放在后面，总之这一项直接舍弃，于是就来到第四行。第四行利用磁通量的定义就是第五行。

也就是我们得到的结论是，盒子绕一圈，产生的相位也类似Berry相位

盒子坐标偏导的归一化性质证明

对于几何相位的第二项，也就是处理这个玩意(当然了这个也是一个几何相位)

$$\gamma_2 = \oint i\left[\int \psi_n^*(\vec{x}-\vec{R})\nabla_{\vec{R}}\psi_n(\vec{x}-\vec{R})\,d^3x\right]\cdot d\vec{R}$$

首先波函数对坐标基$\vec{x}$是归一的，归一性对盒子坐标求导显然为零，于是求导符号穿透积分号，利用链式法则，我们可以得到

$$\int \psi_n^*\nabla_{\vec{R}}\psi_n\,d^3x + \int(\nabla_{\vec{R}}\psi_n^*)\psi_n\,d^3x = 0$$

若波函数为实函数（比如简单起见，我们规定规范相位不存在），此时波函数是实波函数，取不取共轭没差别，于是此时这个式子表现为归一化式子的求导的一半，显然是零：

$$\int \psi_n \nabla_{\vec{R}} \psi_n \, d^3x = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{R}} \left(\int \psi_n^2 \, d^3x \right) = 0$$

稍微复杂点，若波函数含有规范，那么我们做一次相位的分离，令 $\psi_n = e^{i\phi(\vec{R})} \tilde{\psi}_n(\vec{x} - \vec{R})$（其中 $\tilde{\psi}_n$ 为实函数），则：

$$\int \psi_n^* \nabla_{\vec{R}} \psi_n \, d^3x = i \nabla_{\vec{R}} \phi + \int \tilde{\psi}_n \nabla_{\vec{R}} \tilde{\psi}_n \, d^3x = i \nabla_{\vec{R}} \phi$$

上面代入定义然后基本求导操作，利用归一性就行，其中第二项由于是分离的实函数，上面已经证明过积分是零，因此现在问题来到规范相位$i\phi$上,但是好在我们盒子转了一圈，规范相位转一圈回去为了满足单值性，我们需要保证一圈的差别是2π的整数倍，也就是此时：

$$\gamma_2 = \oint i (i \nabla_{\vec{R}} \phi) \cdot d\vec{R} = - \oint \nabla_{\vec{R}} \phi \cdot d\vec{R} = -2\pi N \quad (N \in \mathbb{Z})$$

那么这就证明了这一部分求出来只是一个2π的整数倍。这是基于单值出发的规范相位约定。

作业十

1. 利用Berry phase论证：如果自然界存在磁单极子，那么对应的磁荷一定是$\hbar c / 2e$的整数倍

很容易想到这一题要从相位因子复原入手，之前盒子绕一圈产生的相位因子是

$$\begin{aligned}
\gamma &= \oint i \langle n(\vec{R}) | \nabla_{\vec{R}} n(\vec{R}) \rangle \cdot d\vec{R} \\
&= \oint i \left[\int \psi_n^*(\vec{x} - \vec{R}) \nabla_{\vec{R}} \psi_n(\vec{x} - \vec{R}) d^3x \right] \cdot d\vec{R} \\
&= \oint i \left[\int \psi_n^* \left(-\frac{iq}{\hbar c} \vec{A}(\vec{R}) \psi_n^{(0)} + \nabla_{\vec{R}} \psi_n^{(0)} \right) d^3x \right] \cdot d\vec{R} \\
&= \oint \frac{q}{\hbar c} \vec{A}(\vec{R}) \cdot d\vec{R} \\
&= \frac{2\pi q}{hc} \mathit{\Phi}_B
\end{aligned}$$

那么我们只要把这里的磁通量求出来，令相位因子为2π整数倍就大功告成了。因此问题落到求磁通量，这个也好整，我们在原点放一个磁单极子，根据类比电荷的定义，发出的磁场是

$$\vec{B} = \frac{g}{r^2} \hat{r}$$

这个磁场对应的球面的积分，自然就是磁通量

$$\Phi_B = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = g\Omega$$

直接代入三维空间球坐标积分，这是算了很多次类似的题，积出来就会发现因子是4π，这就代入回相位因子表达式里就是

$$\gamma = \frac{2\pi q}{hc} g 4\pi = 2n\pi$$

那么改写一下独立出来g，就是

$$g = \frac{n\hbar c}{2q}$$

这里电荷单位q跟题目中的e元电荷是一个东西，左边g表示磁荷，因此这就证明了整数倍关系。

第十六讲

38.从经典力学变换到量子力学变换

复习经典力学转动

在经典力学里我们熟知对矢量的转动：$\vec{V}' = R_z(\varphi)\vec{V}$ 可以看作矢量分量的运算

$$\begin{pmatrix} V_x' \\ V_y' \\ V_z' \end{pmatrix} = (R_z(\varphi)) \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix}$$

由旋转不改变模长，可有

$$\vec{V}'^T \vec{V}' = |\vec{V}'|^2 = |\vec{V}|^2 = \vec{V}^T \vec{V}$$

代入 $\vec{V}'$ 定义有

$$\vec{V}^T R_z^T R_z \vec{V} = \vec{V}^T \vec{V}$$

可得要满足的条件

$$R_z^T R_z \equiv \mathbb{I}$$

，即满足我们旋转定义下的旋转操作，即旋转矩阵，需要满足正交矩阵的性质

而进一步的，经过一些三维空间里的解旋转方程的步骤，上面的旋转矩阵的具体形式是可以求出来的，例如z轴的：

$$R_z(\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

根据坐标轴轮转 $z\to x$，$x\to y$，$y\to z$，也可以得到其他几个轴的

$$R_x(\varphi)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi\\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}$$

同理

$$R_y(\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi & 0 & \sin\varphi\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi\end{pmatrix}$$

这里特别需要提及的是，绕同一个轴的转动是对易的，但绕不同轴的不对易，因为这里的旋转的表现是矩阵，因此这实际上类似代数里的 $AB\neq BA$ ，也就是矩阵乘法不能随意交换

然后我们考虑当 $\varphi\to\varepsilon$（即转动是小量时），有 $\cos\varphi\to 1-\frac{\varepsilon^2}{2}$，$\sin\varphi\to\varepsilon$ ，此时旋转矩阵

$$R_x(\varepsilon)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1-\frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon\\ 0 & \varepsilon & 1-\frac{\varepsilon^2}{2}\end{pmatrix}$$

$$R_y(\varepsilon)=\begin{pmatrix}1-\frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon\\ 0 & 1 & 0\\ -\varepsilon & 0 & 1-\frac{\varepsilon^2}{2}\end{pmatrix}$$

我们计算一下 $R_x(\varepsilon)R_y(\varepsilon)$:

$$R_x(\varepsilon)R_y(\varepsilon)=\begin{pmatrix}1-\frac{\varepsilon^2}{2} & 0 & \varepsilon\\ \varepsilon^2 & 1-\frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon\\ -\varepsilon & \varepsilon & 1-\varepsilon^2\end{pmatrix}$$

其中舍弃了 $O(\varepsilon^3)$ 以上的项 。同理计算 $R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon)$:

$$R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon)=\begin{pmatrix}1-\frac{\varepsilon^2}{2} & \varepsilon^2 & \varepsilon\\ 0 & 1-\frac{\varepsilon^2}{2} & -\varepsilon\\ \varepsilon & \varepsilon & 1-\varepsilon^2\end{pmatrix}$$

因此我们得到矩阵对易子计算结果

$$
[R_x, R_y] = \begin{pmatrix} 0 & -\varepsilon^2 & 0 \\ \varepsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \approx R_z(\varepsilon^2) - \mathbb{I}
$$

其中 $R_z(\varepsilon^2)$ 舍弃了 $O(\varepsilon^3)$ 以上的项，我们近似地得到了一个结果，即绕xy轴旋转对易得到了绕z轴的旋转

态矢量空间（希尔伯特空间）的变换操作

在态矢量空间，即希尔伯特空间，记坐标表象波函数为

$$
\psi_\alpha(x') = \langle x'|\alpha\rangle
$$

我们记操作算符

$$
T(dx')|x'\rangle = |x' + dx'\rangle
$$

其代表对整个坐标基进行一次平移，这类似于经典粒子的平移。对波函数（态矢量）进行上述平移操作，我们把操作的结果记为新的坐标表象波函数

$$
\psi_{\alpha'}(x') = \langle x'|\alpha'\rangle
$$

那么平移操作作用在态矢量上，具体的得到新态矢量的计算过程是：

$$
\begin{aligned}
|\alpha'\rangle &= T(dx')|\alpha\rangle \\
&= T(dx')\int dx'|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle \\
&= \int T(dx')|x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle \\
&= \int |x' + dx'\rangle\langle x'|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

其中很自然的因为平移操作是定义在坐标基上的，因此要先插入单位算符，然后再作用，关键来到最后一步的结果，我们取对左矢$\langle x''|$的内积，于是

$$
\begin{aligned}
\langle x''|\alpha'\rangle &= \int dx'\langle x''|x' + dx'\rangle\langle x'|\alpha\rangle \\
&= \langle x'' - dx'|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

也就是利用了 $\langle x''|x' + dx'\rangle$ 的正交性，积分当且仅当 $x'' = x' + dx'$ 不为零

用坐标波函数的记法，上述结果记作

$$
\psi_{\alpha'}(x'') = \psi_\alpha(x'' - dx')
$$

即从 $|\alpha\rangle \to |\alpha'\rangle$ 相当于逆向对坐标轴作用了平移算符，当然了也可以用最原始的定义认为是正向平移了波函数，这取决于观察的角度是什么。

此外我们考虑一下此时波函数本征的归一性，显然算符作用前后波函数应该都是归一化的

因此$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$，$\langle\alpha'|\alpha'\rangle = 1$

对 $T(dx')|\alpha\rangle$ 取左矢 得 $\langle\alpha|T^\dagger(dx')$

那么有 $\langle\alpha|T^\dagger T|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle = 1$，即我们需要满足 $T^\dagger T = \mathbb{I}$，也就是幺正算符的定义。

这里变化矢量的 T 算符，叫作 translation，叫“平移”。不过值得一提的是，在希尔伯特空间，我们看到态矢量作用的前后仍然都是正交归一化，也就是说 T 不改变模长。因此我们也可以认为这是“转动”。因为经典粒子的坐标空间里，平移是改变原点距离的，只有转动不改变距离。因此这里我们从希尔伯特空间的角度，归一性没有改变，于是我们某种意义上说这是“转动”。

但是这不代表波函数在实空间里是转动的，因为其实这里的归一性反应的是波函数全空间的概率密度加起来是是1，也就是意味着波函数平移前后还是1.0个，而不是突然分裂了，导致全空间密度加起来是2.0了。对于经典粒子，一个粒子就是一个粒子，自然不用担心平移后粒子会分裂。而在量子力学波函数里，现在我们的幺正算符，就确保了平移后波函数不会分裂的问题，因此称之为希尔伯特空间的“转动”。但在实空间里，这只是普通的平移罢了，后续我们下一节还会讨论正常定义的转动，但在这一节我们先看平移。

39.平移算符的群性质

我们很希望上述的平移算符有四个性质：

1. 满足 $T(dx'')T(dx') = T(dx'' + dx')$ 群乘法
2. 存在逆元 $T^\dagger(dx') \equiv T(-dx')$ 满足 $T^\dagger(dx')T(dx') = \mathbb{I}$
   当然了这个时候额外我们发现之前幺正算符的定义是 $T^\dagger T = \mathbb{I}$，因此其实逆元的定义是找到了的 $T^\dagger(dx') = T^{-1}(dx') = T(-dx')$
3. 当 $dx' \to 0$，即 $\lim_{dx'\to 0} T(dx') = \mathbb{I}$ 是单位元
4. 满足结合律 $(T(dx_1)T(dx_2))T(dx_3) = T(dx_1)(T(dx_2)T(dx_3))$

如果我们把 $d\vec{x}$ 看作一个无限取值的变量，那么 $T(d\vec{x})$ 有无穷个，那么假如这无穷个算符都满足上面四个性质，根据群论的定义，我们可以认为 T 构成一个无限群。

不过真的能想办法满足上面四个性质吗?

答案是可以的，我们发现，若假设其具体的形式为

$$T(d\vec{x}) = \mathbb{I} - i\vec{k}\cdot d\vec{x}$$

其中矢量$\vec{x}$是上面一维 x 的推广，此外 $\vec{k}$ 是厄米的。那么上面各种性质可以满足，我们来证明一下：

1. $T^\dagger T=(\mathbb{I}+i\vec{K}^T\cdot d\vec{x})(\mathbb{I}-i\vec{K}\cdot d\vec{x})$

$$
\begin{aligned}
&=\mathbb{I}+i\vec{K}\cdot d\vec{x}-i\vec{K}\cdot d\vec{x}\\
&=\mathbb{I}
\end{aligned}
$$

2. $T(d\vec{x}'')T(d\vec{x}')=(\mathbb{I}-i\vec{K}\cdot d\vec{x}'')(\mathbb{I}-i\vec{K}\cdot d\vec{x}')$

$$
\begin{aligned}
&=\mathbb{I}-i\vec{K}\cdot(d\vec{x}''+d\vec{x}')\\
&=T(d\vec{x}''+d\vec{x}')
\end{aligned}
$$

当然了第3条第4条也类似成立，就不证了

然后我们导出一些重要式子，首先考虑对易关系，这里再次强调一下注意 $\vec{x},\vec{k}$ 本身既是矢量也是算符，也就是这些矢量的各个分量本身也是算符，那么我们考虑将其作用到态矢量上。先平移后取坐标:

$$\vec{x}T(d\vec{x})|\vec{x}\rangle=\vec{x}|\vec{x}+d\vec{x}\rangle=\vec{x}+d\vec{x}|\vec{x}+d\vec{x}\rangle$$

先取坐标再平移:

$$T(d\vec{x})\vec{x}|\vec{x}\rangle=T(d\vec{x})\vec{x}|\vec{x}\rangle=\vec{x}(T(d\vec{x})|\vec{x}\rangle)=\vec{x}|\vec{x}+d\vec{x}\rangle$$

那么就有了对易关系$[\vec{x},T(d\vec{x})]|\vec{x}\rangle=d\vec{x}|\vec{x}+d\vec{x}\rangle\approx d\vec{x}|\vec{x}\rangle$

进一步的，对易关系$[\vec{x},T(d\vec{x})]$，换一种方法计算，采用 $T(d\vec{x})=1-i\vec{K}\cdot d\vec{x}$ 直接代入进去

$$[\vec{x}(1-i\vec{k}\cdot d\vec{x})-(1-i\vec{k}\cdot d\vec{x})\cdot\vec{x}]|\vec{x}\rangle=d\vec{x}|\vec{x}\rangle$$

再次注意 $\vec{x},d\vec{x'},\vec{k}$ 各个分量是算符，要打帽子，因此左边减号不能相减导致零。此外这两边都是同一个态矢量，我们就不写态矢量，改为专注于算符的关系了，那么等号右边此时补一个单位算符，并化简有：

$$-i\vec{x}(\vec{k}\cdot d\vec{x})+i(\vec{k}\cdot d\vec{x})\vec{x}=d\vec{x}$$

取第 i 个分量，可以有：

$$-i\hat{x}_i(\hat{k}_1d\hat{x}_1+\hat{k}_2d\hat{x}_2+\hat{k}_3d\hat{x}_3)+i(\hat{k}_1d\hat{x}_1+\hat{k}_2d\hat{x}_2+\hat{k}_3d\hat{x}_3)\hat{x}_i=d\hat{x}_i$$

当然了，同样表示坐标部分的算符当分量也是一样的时候，是可以互换的，因此我们先看$d\hat{x}_1$的分量，可以得到

$$
\begin{aligned}
-\hat{x}_1\hat{k}_2+\hat{k}_2\hat{x}_1=0\\
-\hat{x}_1\hat{k}_3+\hat{k}_3\hat{x}_1=0\\
(-i\hat{x}_1\hat{k}_1+i\hat{k}_1\hat{x}_1)d\hat{x}_1=d\hat{x}_1
\end{aligned}
$$

即 $\vec{k}$ 与 $\vec{x}$ 对应分量上是不对易的，具体的计算，对易结果可以总结为$[\hat{x}_i,\hat{k}_j]=i\delta_{ij}$

这当然有点像$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$

因此我们可以认为其实这里的k本质上就是$k = \frac{p}{\hbar}$。或者我们从量纲的角度考虑，转动算符本身肯定不带量纲，那么其定义里面k是跟x乘在一块的，这说明k的单位是长度倒数，也就是波矢的单位，即德布罗意波波矢，那么这跟动量的关系，自然也就是$k = \frac{p}{\hbar}$.

上面我们讨论的都是无穷小平移 ，不过对于有限平移Δx，上面的式子也类似地成立，此时为

$$T(\Delta\vec{x})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \Delta\vec{x}\rangle$$

因为群元可以进行分解，即

$$T(\Delta\vec{x}) = \underbrace{T(\frac{\Delta\vec{x}}{N})T(\frac{\Delta\vec{x}}{N})\cdots T(\frac{\Delta\vec{x}}{N})}_{N}$$

视 $\frac{\Delta\vec{x}}{N} = d\vec{x}$ 是之前的无穷小平移元即可 ，此时代入 T 的假设式子得到

$$T(\frac{\Delta\vec{x}}{N}) = 1 - i\vec{k}\cdot\frac{\Delta\vec{x}}{N} = e^{-i\vec{k}\cdot\frac{\Delta\vec{x}}{N}}$$

这里还利用了泰勒展开的定义逆回去，然后我们连乘回去，就是指数函数上的叠加，也就是

$$T(\Delta\vec{x}) = e^{-i\vec{k}\cdot\Delta\vec{x}} = e^{-i\frac{\vec{p}}{\hbar}\cdot\Delta\vec{x}}$$

因此根据这个式子，在群论里，我们也称 $\vec{p}$ 是平移算符的生成元

现在我们考虑不止x坐标轴的，或者说，其实就是按上面的矢量$\vec{x}$视为x, y, z三个坐标轴的，那么我们根据指数函数的性质，就可以验证下面的群元乘法结果相等

$$T(\Delta y'\hat{e}_y)T(\Delta x'\hat{e}_x) = T(\Delta x'\hat{e}_x + \Delta y'\hat{e}_y) = T(\Delta x'\hat{e}_x)T(\Delta y'\hat{e}_y)$$

那么我们考虑对易关系

$$[T(\Delta\vec{y}), T(\Delta\vec{x})] = \frac{-\Delta x'\Delta y'}{\hbar^2}[P_y, P_x] = 0$$

这里展开到$\Delta x^2, \Delta y^2$就可以得到中间这个式子，具体计算放在后文。而左边式子又是根据上面群元乘法，结果为零，因此对易关系$[P_y, P_x] = 0$

也就是说我们的生成元也是互相对易的，根据定义，群的生成元都是对易的群是阿贝尔群 。

展开群的对易关系的计算过程

计算两个平移算符的对易子：

$$[T(\Delta y'\hat{e}_y), T(\Delta x'\hat{e}_x)] = T(\Delta y'\hat{e}_y)T(\Delta x'\hat{e}_x) - T(\Delta x'\hat{e}_x)T(\Delta y'\hat{e}_y)$$

根据平移算符的乘法性质，右边两项相等，因此：

$$[T(\Delta y'\hat{e}_y), T(\Delta x'\hat{e}_x)] = 0$$

将平移算符展开到二阶小量：

$$T(\Delta x'\hat{e}_x) \approx \mathbb{I} - i\frac{p_x}{\hbar}\Delta x' - \frac{p_x^2}{2\hbar^2}\Delta x'^2$$

$$T(\Delta y'\hat{e}_y) \approx \mathbb{I} - i\frac{p_y}{\hbar}\Delta y' - \frac{p_y^2}{2\hbar^2}\Delta y'^2$$

计算乘积 $T(\Delta y')T(\Delta x')$ 和 $T(\Delta x')T(\Delta y')$：

$$(yx) \approx \mathbb{I} - i\frac{p_x}{\hbar}\Delta x' - i\frac{p_y}{\hbar}\Delta y' - \frac{p_x^2}{2\hbar^2}\Delta x'^2 - \frac{p_y^2}{2\hbar^2}\Delta y'^2 - \frac{p_x p_y}{\hbar^2}\Delta x'\Delta y'$$

$$(xy) \approx \mathbb{I} - i\frac{p_x}{\hbar}\Delta x' - i\frac{p_y}{\hbar}\Delta y' - \frac{p_x^2}{2\hbar^2}\Delta x'^2 - \frac{p_y^2}{2\hbar^2}\Delta y'^2 - \frac{p_y p_x}{\hbar^2}\Delta x'\Delta y'$$

那么对易子为：

$$[T(\Delta y'), T(\Delta x')] \approx -\frac{p_x p_y}{\hbar^2}\Delta x'\Delta y' + \frac{p_y p_x}{\hbar^2}\Delta x'\Delta y' = -\frac{[p_x, p_y]}{\hbar^2}\Delta x'\Delta y'$$

这就是原本要求的内容，结束

平移算符下的坐标期望值

我们简单计算一下坐标期望值，同时也是回顾一下上一节的知识点，证明如下公式。即变换前后的坐标期望值会差一个变换的距离dx'：

$$\langle\alpha'|\hat{X}|\alpha'\rangle = \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle + dx'$$

过程其实没啥好说的，只要记住了上节课的内容就像。直接展开 $|\alpha'\rangle$ 为平移算符的作用形式，并且插入坐标基：

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|T^\dagger \hat{X} T|\alpha\rangle &= \langle\alpha|T^\dagger(dx')\hat{X}T(dx')\int |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger \hat{X}\int |x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger[x''+dx']\int |x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|(x''+dx')\int |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}\int |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle + dx'\langle\alpha|\int |x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle + dx'
\end{aligned}
$$

第一行到第二行只是把平移算符拖进积分号作用完毕了，第三行是把坐标算符作用完毕，注意不要把这一项当成前面复共轭空间上平移算符的变量了，因此我们暂时用方括号代替圆括号。第四行是把复共轭的平移算符作用到了右矢上，毕竟复共轭的平移就是逆向平移。最后再把圆括号内拆出来两项，前一项写回坐标算符的形式，后一项直接归一，得到原右式，证毕。

值得一提的，先前我们讨论的平移转动等算符，都是么正的 $T^\dagger T = 1$ 。但并不是所有常用算符都是幺正的，比如投影算符。
$P = |\alpha'\rangle\langle\alpha'|$ 作用是把 $|\alpha\rangle$ 投影到 $|\alpha'\rangle$ 上取分量。
其性质就是 $P^\dagger = P$ ， $P^\dagger P = P \cdot P = P \neq I$

也就是不是幺正的算符。

平移算符导出动量算符的坐标表象具体形式

考虑之前定义的平移算符 $T(\vec{dx}) = \mathbb{I} - i\frac{\vec{p_x}}{\pi}\cdot d\vec{x}$ 作用在态右矢上的式子：

$$
\begin{aligned}
\langle x'|1-\frac{ip_x}{\hbar}\cdot dx|\alpha\rangle &= \langle x'|T(dx)\int dx''|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
\langle x'|\alpha\rangle - \langle x'|\frac{ip_x}{\hbar}\cdot dx|\alpha\rangle &= \langle x'|\int dx''|x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
\psi_\alpha(x') - \frac{i}{\hbar}\langle x'|p_x dx|\alpha\rangle &= \langle x'|\int dx''|x''\rangle\langle x''-dx|\alpha\rangle \\
&= \langle x'|\int dx''|x''\rangle(\psi_\alpha(x'') - \frac{d\psi_\alpha(x'')}{dx'}dx') \\
\psi_\alpha(x') - \frac{i}{\hbar}\langle x'|p_x|\alpha\rangle dx &= \psi_\alpha(x') - \frac{d\psi_\alpha(x')}{dx'}dx'
\end{aligned}
$$

左边是简单的按部就班拆成两项，然后平移小量dx直接提取出来即可。右边是根据定义先把平移作用在坐标基上，然后用到积分号的变量哑指标替换，全部x''代换成$x''-dx$.然后是把波函数的内积泰勒展开为

波函数减去差值部分。最后是利用另外一个内积的正交性关系限制x''为x'。因此我们对比最后等式左右两边就有:

$$\langle x'|\vec{p_x}|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha(x')}{\partial x'} = \hat{p}\psi_\alpha(x')$$

这就是动量算符在坐标表象形式。也就是我们只要承认动量算符是平移算符的生成元，就可以导出其形式，因此这又是一种“量子力学”的从底层构建的思路。

第十七讲

平移算符下的坐标期望值

我们简单计算一下坐标期望值，同时也是回顾一下上一节的知识点，证明如下公式。即变换前后的坐标期望值会差一个变换的距离dx':

$$\langle\alpha'|\hat{X}|\alpha'\rangle = \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle + dx'$$

过程其实没啥好说的，只要记住了上节课的内容就像。直接展开 $|\alpha'\rangle$ 为平移算符的作用形式，并且插入坐标基:

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|T^\dagger\hat{X}T|\alpha\rangle &= \langle\alpha|T^\dagger(dx')\hat{X}T(dx')\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger\hat{X}\int|x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger[x''+dx']\int|x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|(x''+dx')\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle + dx'\langle\alpha|\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle + dx'
\end{aligned}$$

第一行到第二行只是把平移算符拖进积分号作用完毕了，第三行是把坐标算符作用完毕，注意不要把这一项当成前面复共轭空间上平移算符的变量了，因此我们暂时用方括号代替圆括号。第四行是把复共轭的平移算符作用到了右矢上，毕竟复共轭的平移就是逆向平移。最后再把圆括号内拆出来两项，前一项写回坐标算符的形式，后一项直接归一，得到原右式，证毕。

值得一提的，先前我们讨论的平移转动等算符，都是么正的 $T^\dagger T = 1$ 。但并不是所有常用算符都是幺正的，比如投影算符。
$P = |\alpha'\rangle\langle\alpha'|$ 作用是把 $|\alpha\rangle$ 投影到 $|\alpha'\rangle$ 上取分量。
其性质就是 $P^\dagger = P$ ，$P^\dagger P = P\cdot P = P \neq I$

也就是不是幺正的算符。

平移算符导出动量算符的坐标表象具体形式

考虑之前定义的平移算符 $T(\vec{dx})=\mathbb{I}-i\frac{\vec{p_x}}{\pi}\cdot d\vec{x}$ 作用在态右矢上的式子：

$$\begin{aligned}
\langle x'|1-\frac{ip_x}{\hbar}\cdot dx|\alpha\rangle &= \langle x'|T(dx)\int dx''|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
\langle x'|\alpha\rangle-\langle x'|\frac{ip_x}{\hbar}\cdot dx|\alpha\rangle &= \langle x'|\int dx''|x''+dx'\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
\psi_\alpha(x')-\frac{i}{\hbar}\langle x'|p_x dx|\alpha\rangle &= \langle x'|\int dx''|x''\rangle\langle x''-dx|\alpha\rangle \\
&= \langle x'|\int dx''|x''\rangle(\psi_\alpha(x'')-\frac{d\psi_\alpha(x'')}{dx'}dx') \\
\psi_\alpha(x')-\frac{i}{\hbar}\langle x'|p_x|\alpha\rangle dx &= \psi_\alpha(x')-\frac{d\psi_\alpha(x')}{dx'}dx'
\end{aligned}$$

左边是简单的按部就班拆成两项，然后平移小量dx直接提取出来即可。右边是根据定义先把平移作用在坐标基上，然后用到积分号的变量哑指标替换，全部x''代换成$x''-dx$.然后是把波函数的内积泰勒展开为波函数减去差值部分。最后是利用另外一个内积的正交性关系限制x''为x'。因此我们对比最后等式左右两边就有:

$$\langle x'|\vec{p_x}|\alpha\rangle=-i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha(x')}{\partial x'}=\hat{p}\psi_\alpha(x')$$

这就是动量算符在坐标表象形式。也就是我们只要承认动量算符是平移算符的生成元，就可以导出其形式，因此这又是一种“量子力学”的从底层构建的思路。

40.时间平移算符的作用及性质

我们考虑另外一种希尔伯特空间的“转动”，时间平移算符，其作用结果是我们很熟悉的

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

相应波函数的内积也是我们熟悉的：

$$\begin{aligned}
\langle\alpha(t)|\alpha(t_0)\rangle=\sum_{\alpha'}\langle\alpha(t)|\alpha'\rangle\langle\alpha'|\alpha(t_0)\rangle=\sum_{\alpha'}|C_{\alpha'}(t_0)|^2=1 \\
\langle\alpha(t)|\alpha(t)\rangle=\sum_{\alpha'}\langle\alpha(t)|\alpha'\rangle\langle\alpha'|\alpha(t)\rangle=\sum_{\alpha'}|C_{\alpha'}(t)|^2=1
\end{aligned}$$

这里要注意的是，总的波函数的归一化和为1，但上述每个分量并不会一一对应， 即$C_{\alpha'}(t_0)\neq C_{\alpha'}(t)$，这式子取等并不总是成立，绝大部分情况是不成立的。

但是反正从波函数归一化的角度，时间的演化也是希尔伯特空间“转动”，并且很容易知道其也是一个么正算符。

并且，与之前如出一辙的，我们希望时间演化算符满足这三个形式：

1. $U(t_2,t_0)=U(t_2,t_1)U(t_1,t_0)$ 群乘
2. $\lim_{dt\to 0}U(t_0+dt,t_0)=1$ = 单位元
3. 由么正性有 $U^\dagger(t,t_0)=U^{-1}(t,t_0)=U(t_0,t)$ 逆元
4. 结合律就不说了，显然我们也希望成立

那么这样的话，时间演化算符就构成一个群。那么是不是这样呢，我们发现，如果我们假设其具体形式是

$$U(t_0+dt,t_0)=1-\mathcal{D}dt$$

其中 $\mathcal{D}$ 是厄米算符，那么上面的群的性质就满足了。但是这里的$\mathcal{D}$具体形式是什么呢，上一节的k是波矢，也就是跟动量相关，那么这里呢。事实上，类似地可以证明 $\mathcal{D}=\frac{H}{\hbar}$ ，从薛定谔方程出发，是可以证明这里$\mathcal{D}$的形式的。

不过我们现在倒过来，我们假设$\mathcal{D}$的形式是成立的，即哈密顿是时间演化算符的生成元，倒过来我们推出薛定谔方程。只需要先利用群乘法得到第一行

$$\begin{aligned}U(t+dt,t_0)=U(t+dt,t)U(t,t_0)&=(1-\frac{iH}{\hbar}dt)U(t,t_0)\\U(t+dt,t_0)-U(t,t_0)&=-\frac{i}{\hbar}HU(t,t_0)dt\\\frac{\partial U(t,t_0)}{\partial t}dt&=-\frac{i}{\hbar}HU(t,t_0)dt\end{aligned}$$

随后第二行是进行了移项，第三行是写成了偏导的形式。最后两边移项 $\frac{1}{\hbar}$ ，约掉 dt 得到：

$$i\hbar\frac{\partial U}{\partial t}=HU$$

此即薛定谔方程。或者更常见形式，作用到 $|\alpha(t)\rangle$ 上是：

$$i\hbar\frac{\partial|\alpha(t)\rangle}{\partial t}=H|\alpha(t)\rangle$$

当然了从薛定谔方程出发，把上面的过程全部逆回去也可以推导出 $\mathcal{D}=\frac{H}{\hbar}$ ，因此可以说薛定谔方程与“哈密顿算符是时间演化算符的生成元”互为充要条件。

41.希尔伯特空间的转动算符

我们希望看到的转动算符 $\vec{R}$ ，作用在角动量期望值(这个期望值本身是一个三维矢量)的结果，跟新的态矢量在一样的角动量算符作用下得到的期望值一样(再次强调此时期望值是一个三维矢量)：

$$R\langle\alpha|\vec{J}|\alpha\rangle = {}_R\langle\alpha|\vec{J}|\alpha\rangle_R$$

这里我们记新的态矢量是基于旧态矢量的作某种变换：

$$|\alpha\rangle_R = \mathcal{D}|\alpha\rangle$$

非常显然的是，三维空间的旋转算符$\vec{R}$肯定是一个三维的矩阵。那么对应的很容易想明白，这里 $\mathcal{D}$ 的维度当然也要由 $|\alpha\rangle$ 决定，比如1/2自旋粒子那么这里肯定就是二维的，S自旋的维度就是$2S+1$. 此外，我们还很容易想到 $\mathcal{D}$ 的具体内容肯定由 R 决定，因为不同的三维旋转，当然对应不同的新态矢量，也就是可以把希尔伯特空间的转动写为三维转动的函数，或者写为对应三维旋转角的函数

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(\theta, \varphi)$$

当然了，显然由波函数的归一性也会得到幺正性 $\mathcal{D}^\dagger\mathcal{D} = 1$

首先显然根据之前的叙述，我们最好给三维空间旋转 $\vec{R}$ 定义一个转轴 $\vec{n}$ 和转角$d\phi$ ，我们现在，类似于之前定义平移算符群和时间演化算符群一样，现在我们可以给转动算符群一个类似的定义

$$\mathcal{D}(R_{\vec{n}}(d\phi)) = 1 - i\frac{\vec{J}\cdot\vec{n}}{\hbar}d\phi$$

其中，生成元是角动量算符 $\vec{J} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$,额外的引入转轴矢量$\vec{n} = (\hat{n}_x, \hat{n}_y, \hat{n}_z)$显然是用于标记转动轴的影响的。因此会比之前的两种群复杂一点点。但是具体的为什么这里选择角动量算符作为生成元，上课并没有过多的讨论，这块或许需要参考额外的教材。但是总之如果能接受这个假设，我们是可以导出角动量算符的对易关系的。

之前有推导过三维转动对易关系 $[R_x(\epsilon), R_y(\epsilon)] = R_z(\epsilon^2) - 1$ ，这个是已知成立的条件。那么现在会有希尔伯特空间对应的转动对易关系 $[\mathcal{D}(R_x(\epsilon)), \mathcal{D}(R_y(\epsilon))] = \mathcal{D}(R_z(\epsilon^2)) - 1$ 。这个推广的成立是因为从三维空间到希尔伯特空间的转动是线性映射，保持李代数结构——虽然笔者没听懂，但是总之记住数学家证明的就好了。在利用这个关系之前，我们先直接写出上面转动群定义下的具体表达式，注意之前的定义是展开到一阶的，这里我们保留到二阶：

$$\mathcal{D}(R_x(\epsilon)) = 1 - \frac{iJ_x\epsilon}{\hbar} - \frac{J_x^2\epsilon^2}{2\hbar^2}$$
$$\mathcal{D}(R_y(\epsilon)) = 1 - \frac{iJ_y\epsilon}{\hbar} - \frac{J_y^2\epsilon^2}{2\hbar^2}$$

接下来直接拿这两项做对易关系，慢慢展开，然后消元即可，我们可以得到

$$[\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y] = -\frac{\epsilon^2}{\hbar^2}[J_x, J_y]$$

而根据定义，保留到二阶的z方向的希尔伯特空间转动是

$$\mathcal{D}(R_z(\epsilon^2)) = -i\frac{J_z\epsilon^2}{\hbar}$$

故有

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$$

于是我们拿到了角动量算符的对易关系。当然了，把上面的过程逆过来，承认角动量算符对易关系，我们就可以导出角动量算符是转动算符群的生成元的结论。

42.计算$\frac{1}{2}$ 自旋系统

其角动量（泡利）算符为 $\vec{S}$ ，形式为二维的，其形式我们很熟悉

$$\begin{aligned}
S_x &= \frac{\hbar}{2}(|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+|) \\
S_y &= i\frac{\hbar}{2}(-|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+|) \\
S_z &= \frac{\hbar}{2}(|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|)
\end{aligned}$$

则我们想要验证的结论是

$$R_z(\phi)\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle = \ _R\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle_R \quad \text{其中} \quad |\alpha\rangle_R = \mathcal{D}(\phi)|\alpha\rangle$$

我们先利用转动算符定义展开右式：

$$\begin{aligned}
_R\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle_R &= \langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\phi)\vec{S}\mathcal{D}_z(\phi)|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|e^{\frac{iS_z\phi}{\hbar}}\vec{S}e^{\frac{-iS_z\phi}{\hbar}}|\alpha\rangle
\end{aligned}$$

下面方便起见我们先考虑 S_x 情况

$$
\begin{aligned}
{}_R\langle\alpha|S_x|\alpha\rangle_R &= \langle\alpha|\frac{\hbar}{2}e^{\frac{iS_z\phi}{\hbar}}(|+\rangle\langle-|+|-\rangle\langle+|)e^{\frac{-iS_z\phi}{\hbar}}|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\frac{\hbar}{2}(e^{\frac{i\phi}{2}}|+\rangle\langle-|e^{\frac{-i\phi}{2}}+e^{\frac{-i\phi}{2}}|-\rangle\langle+|e^{\frac{i\phi}{2}})|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\frac{\hbar}{2}\left(e^{i\phi}|+\rangle\langle-|+e^{-i\phi}|-\rangle\langle+|\right)|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\frac{\hbar}{2}\left[(\cos\phi+i\sin\phi)|+\rangle\langle-|+(\cos\phi-i\sin\phi)|-\rangle\langle+|\right]|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\frac{\hbar}{2}\cos\phi\,(|+\rangle\langle-|+|-\rangle\langle+|)+\frac{\hbar}{2}i\sin\phi\,(|+\rangle\langle-|-|-\rangle\langle+|)\,|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|S_x\cos\phi-S_y\sin\phi|\alpha\rangle \\
&= \langle S_x\rangle_\alpha\cos\phi-\langle S_y\rangle_\alpha\sin\phi
\end{aligned}
$$

其中计算细节是，得到第一行代入了S_x具体形式，第一行到第二行把指数上的算符作用完，到第三行合并指数，第四行欧拉公式，第五行合并相同三角函数，第六行代入上面S_x, S_y定义，第七行写成期望值的形式。

同理我们有：

$$
\begin{aligned}
{}_R\langle\alpha|S_y|\alpha\rangle_R &= \langle S_y\rangle_\alpha\sin\phi+\langle S_y\rangle_\alpha\cos\phi \\
{}_R\langle\alpha|S_z|\alpha\rangle_R &= \langle S_z\rangle_\alpha
\end{aligned}
$$

- 即综上，我们有期望值的变化关系：

$$
\begin{pmatrix}\langle S_x\rangle_R\\ \langle S_y\rangle_R\\ \langle S_z\rangle_R\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\langle S_x\rangle\\ \langle S_y\rangle\\ \langle S_z\rangle\end{pmatrix}
$$

这就证明了其期望值(期望值是三维矢量，上面是列矩阵表示形式的矢量)在三维空间转动是三维旋转矩阵，因此验证了 $\mathcal{D}$ 的形式中的角动量算符的形式，是自洽合理的，可以推到回三维实空间的旋转算符的，类似地其他例子还有很多，当然也是自洽的。

值得注意的是，上面各部分，不限于角动量的形式，具体而言可以是 $\vec{S}$ 、 $\vec{L}$ 、 $\vec{J}$ ，因为我们只用从实空间 $[R_x, R_y]=iR_z$ 使用三维的对易关系，利用数学上李代数的同构 $[\mathcal{D}_x,\mathcal{D}_y]=\mathcal{D}_z-1$ 即可，因此这对于任何形式角动量都是合理的，哪怕是经典力学没有对应的自旋角动量$\vec{S}$以及耦合角动量$\vec{L}$，都行。

作业十一

1. 计算有限平移算符 $T(\mathbf{a})|\mathbf{x}\rangle=|\mathbf{x}+\mathbf{a}\rangle$ 与 x_i 的对易式，并据此计算 $\langle\mathbf{x}\rangle$ 在平移后的变化。
2. 证明 $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ 的正本征态 $|\vec{n},+\rangle$ 可以通过对 $|z,+\rangle$ 的两步转动得到。

$$
|\vec{n},+\rangle=e^{-i\sigma_z\phi/2}e^{-i\sigma_y\theta/2}|z,+\rangle
$$

其中 $\vec{n} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$

第一题非常标准啊，直接把课上的内容抄一遍就完事了。

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|T^\dagger\hat{X}T|\alpha\rangle &= \langle\alpha|T^\dagger(a)\hat{X}T(a)\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger\hat{X}\int|x''+a\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|T^\dagger[x''+a]\int|x''+a\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|(x''+a)\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle + a\langle\alpha|\int|x''\rangle\langle x''|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle + a \\
&= \langle\alpha|T^\dagger T\hat{X}|\alpha\rangle + \langle\alpha|T^\dagger Ta|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

上面我们就补充了最后一行，这一行直接就可以看出来对易关系结果

$$[x, T(a)] = a$$

不过我们上面考虑的情形是偏简单了，也就是算符$\hat{x}$我们假设是跟平移a处于同一个维度的了。但是实际上对于更一般的情况很容易想出来，对y轴的平移当然不会影响x轴的测量，因此我们对易关系打一个狄拉克函数就结束了

$$[x_i, T(a_j)] = a_j\delta_{ij}$$

诶这个时候有同学要问了，那如果从头算的话，跟之前的差异在哪呢。很显然，差异在第二行到第三行的坐标算符的作用，如果平移动的不是x_i这个方向的位置，那么测量出来就不会多一个a了，而是维持原样的x''，那么对易结果自然就是零了。

下面是第二题，这一题的结论，或者说思想事实上在四次作业前笔者用过，即任意的自旋态都可以用另外的自旋态使用wigner-d矩阵进行旋转，从而简化一些计算。那么现在相当于要证明了。

实际上就直接开始把，二维系统，用列矢量表示向上向下自旋，然后二维矩阵描述算符，直接算就好了

首先泡利矩阵 σ_y 以及其指数形式的矩阵表达写出来：

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad e^{-i\sigma_y\theta/2} = \cos(\frac{\theta}{2})I - i\sin(\frac{\theta}{2})\sigma_y$$

作用在列矢量表达的初始自旋矢量 $|z,+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 上：

$$
\begin{aligned}
e^{-i\sigma_y\theta/2}|z,+\rangle &= \cos(\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} - i\sin(\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \\
&= \cos(\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \sin(\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

因此：

$$
e^{-i\sigma_y\theta/2}|z,+\rangle = \begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ \sin(\theta/2)\end{pmatrix}
$$

σ_z 的指数形式为：

$$
e^{-i\sigma_z\phi/2} = \begin{pmatrix}e^{-i\phi/2} & 0\\ 0 & e^{i\phi/2}\end{pmatrix}
$$

作用在上一步的结果上就行，这个简单很多，我们z分量自旋算符是这样的，就是这么简单：

$$
e^{-i\sigma_z\phi/2}\begin{pmatrix}\cos(\theta/2)\\ \sin(\theta/2)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}e^{-i\phi/2}\cos(\theta/2)\\ e^{i\phi/2}\sin(\theta/2)\end{pmatrix}
$$

这正是 $|\vec{n},+\rangle$ 的写成上下自旋形式的标准形式，因为这是可能几周前验证过的，这里就不继续了。证毕。

第十八讲

43.更一般的验证希尔伯特空间转动算符结论

之前我们给出了二分之一自旋系统的计算验证，现在我们要一般地证明

$$
\langle\alpha'|\vec{S}|\alpha'\rangle = R\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle
$$

这要用到引理 Baker - Hausdorff 展开：

$$
\begin{aligned}
e^{i\lambda}Ae^{-i\lambda} &= A + i\lambda[G,A] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}[G,[G,A]] \\
&+ \cdots + \frac{(i\lambda)^n}{n!}[G,\cdots[G,A]]
\end{aligned}
$$

其中 $G=G^{+}$ ，λ 是参数。这个引理的证明过程只是数学运算，泰勒展开然后合并，这在喀兴林老师的《高等量子力学》里笔者记得出现过证明过程。

现在开始证明，先考虑 $\vec{S}$ 的 $\hat{S}_x$ 分量，并且方便起见假设旋转沿 z 轴 ϕ 角：

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha'|\hat{S}_x|\alpha'\rangle &= \langle\alpha|e^{\frac{-i\hat{S}_z\phi}{\hbar}}\hat{S}_x e^{\frac{-i\hat{S}_z\phi}{\hbar}}|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{S}_x + \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)[\hat{S}_z,\hat{S}_x] + \frac{1}{2}\left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2[\hat{S}_z,[\hat{S}_z,\hat{S}_x]] + \cdots|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{S}_x - \phi\hat{S}_y - \frac{\phi^2}{2!}\hat{S}_x + \frac{\phi^3}{3!}\hat{S}_y + \cdots|\alpha\rangle \\
&= \langle\alpha|\hat{S}_x\cdot\cos\phi - \hat{S}_y\cdot\sin\phi|\alpha\rangle \\
&= \cos\phi\langle\alpha|\hat{S}_x|\alpha\rangle - \sin\phi\langle\alpha|\hat{S}_y|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

这里具体的过程，第一步是代入基变换的定义，第二步是使用上面的引理，第三步是代入对易关系的结果，发现是结果是交替的，这正好可以写成第四行三角函数的形式，于是就拿到结果，第五行。

同理可证 $\hat{S}_y$ 对应变换结果 $\sin\phi\langle\alpha|\hat{S}_x|\alpha\rangle + \cos\phi\langle\alpha|\hat{S}_y|\alpha\rangle$

$\hat{S}_z$ 对应 $1\langle\alpha|\hat{S}_z|\alpha\rangle$

因此综合上面的三个分量，这就证明了

$$
\langle\alpha'|\vec{S}|\alpha'\rangle = R\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle = \begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\langle\alpha|\vec{S}|\alpha\rangle
$$

另一方面，上式我们也可以认为是海森堡绘景下，对 $\hat{S}_x$ 的变化，变为了新的 $\hat{S}'_x$

比如把 $\hat{S}_x$ 算符，现在变为了 $\hat{S}_x\cdot\cos\phi - \hat{S}_y\cdot\sin\phi$

同理更一般的情况下，记作

$D^\dagger(R)\vec{S}D(R) = \vec{S}' = R\cdot\vec{S}$

也就是海森堡绘景下，新的算符$\vec{S}'$由旧的算符$\vec{S}$经过希尔伯特空间的变换$D(R)$而成，这种变换也可以写为通过三维空间的旋转算符R联系起来的形式，即上面刚才证明的形式。

44.方位角与全局相位的倍数关系

仍然考虑粒子绕圈运动，哈密顿写作

$$
H = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\frac{\hbar\omega}{2}\cdot\hat{\sigma}_z = -\mu_0\cdot\hat{\sigma}_z
$$

这里磁场方向 z 轴，$\vec{B} = B\hat{z}$ ，$\vec{\mu}$ 是磁矩，$\vec{\mu} = \mu_0\vec{\sigma}$

初态矢量记作 $|t=0\rangle = |\vec{n}(\theta,\phi)\rangle = \begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi}\end{pmatrix}$，其中 $\phi(t') = \phi(0) - \omega t'$ 是方位角，这是一个会随时间变化的量(其演化的形式的缘由后面会给出)，但是在初始时刻我们显然简单起见，设定$\phi(0)=0$

则演化

$$
\begin{aligned}
|t=t'\rangle = \frac{e^{-iHt'}}{\hbar}|\vec{n}\rangle &= e^{\frac{-i\hat{\sigma}_z(-\omega t')}{\hbar}}|\vec{n}\rangle \\
&= \cos\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\omega t'}{2}}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi}e^{\frac{-i\omega t'}{2}}|-\rangle \\
&= e^{i\frac{\omega}{2}t'}|\vec{n}(\theta,\phi(0)-\omega t')\rangle
\end{aligned}
$$

显然我们发现时间变化过后，态矢量写作一个全局相位$e^{i\frac{\omega}{2}t'}$乘以态矢量$|\vec{n}(\theta,\phi-\omega t')\rangle$，不考虑全局相位，就是方位角发生了变化，因此我们说方位角的演化就是之前提出的式子。现在问题来到全局相位上，我们知道这种全局相位一般只有标记的作用，实际的物理量总是会左右矢内积，导致这一项没有物理意义。比如自旋期望值

$$
\langle t'|\vec{\sigma}|t'\rangle = \frac{\hbar}{2}\langle t'|\vec{\sigma}|t'\rangle = \frac{\hbar}{2}\vec{n}(\theta,\phi(0)-\omega t')
$$

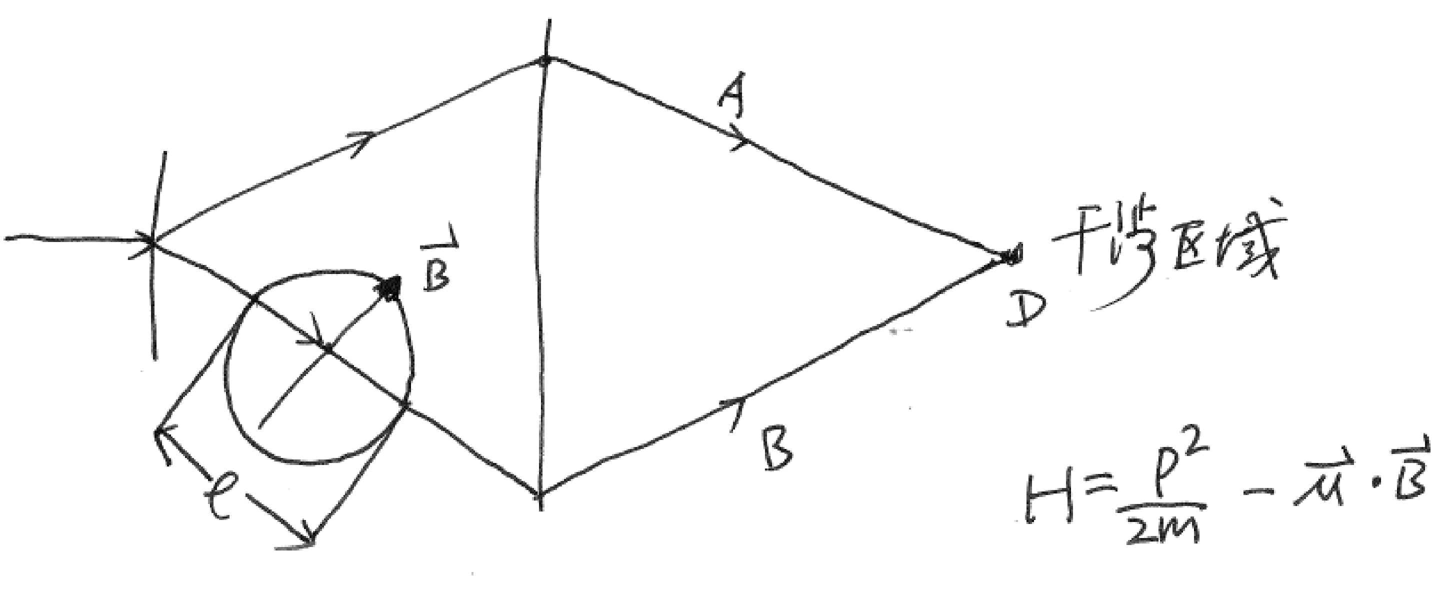
上面具体计算就不做了，之前是做过这个计算的，结果就是全局相位不影响结果，期望值(期望矢量)只跟自旋矢量的方向有关。

但是，实际上是有一定的其他影响的，我们考虑方位角转一圈的时候，即$\omega t' = \phi(0) + 2n\pi$

但此时全局相位带来的影响是 $e^{i\frac{\omega}{2}t'}|\vec{n}(t=T)\rangle = e^{i\pi}|\vec{n}(t=T)\rangle = -|\vec{n}\rangle$

整体波函数没有复原，而是加了一个负号。

只有方位角转两圈时，才能负负得正回到原始的情况，那么这种影响，是否有物理上的影响?



如图，考虑 A、B 两个路径的中子，A 路径的粒子不经过磁场，各自的波函数的写法是：

$$Z_A=\begin{pmatrix}C_1^A\\C_2^A\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}e^{i\delta}\quad Z_B=\begin{pmatrix}C_1^B\\C_2^B\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_1e^{\frac{i\omega\tau}{2}}\\C_2e^{\frac{-i\omega\tau}{2}}\end{pmatrix}$$

其中A因为没有加磁场，因此整体给一个全局相位即可，不标也行。而B因为有磁场，因此向上向下的自旋的相位就不一样了，因此采用之前计算过的结论写。

然后，假设终点汇总的时候，我们加一个装置，使得只测量向上的粒子，那么其强度模方：

$$I_+=\left|C_1e^{i\delta}+C_1e^{\frac{i\omega\tau}{2}}\right|^2=2|C_1|^2\left(1+\cos\left(\frac{\omega\tau}{2}-\delta\right)\right)$$

向下：

$$I_-=2|C_2|^2\left(1+\cos\left(-\frac{\omega\tau}{2}-\delta\right)\right)$$

对于中子， 自旋频率的计算公式是 $\omega=\frac{g_neB}{mc}$ ，中子通过磁场的时间是 $\tau=\frac{l}{v}=\frac{lm\lambda}{h}$

那么假设磁场的变化量 ΔB 可以使上述的相干相消经过一个周期，应该有

$$\frac{g_ne}{mc}\Delta B\cdot\frac{\tau}{2}=2\pi$$

或者说 $\omega\tau=4\pi$ 是要满足的条件。

而我们之前讨论过，关于自旋被影响下，转2π是方位角复原，也就是自旋其实已经复原了，此时是全局相位还没有复原。只有转2π时候，全局相位才复原。

因此这个实验就证明了全局相位带来的影响，必须要转两圈自旋的方位角，才能再次完成相干。

这也是由狄拉克证明的实验，此外一个通俗易懂的实验是皮带自传与绕圈实验。

45.一般的希尔伯特空间的旋转算符的表示形式

之前我们考虑希尔伯特空间的自旋旋转算符，取的本征态是沿z方向的，旋转也是绕z轴的，这是比较简单的情况。现在我们不考虑绕 z 轴转，我们要考虑更一般的旋转，因此先从 y 轴转开始 。

本征态沿用 z 方向的本征的自旋态 $|+\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$

其对应自旋算符的期望值(期望矢量)是 $\langle+|\vec{\sigma}|+\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

现在我们把初始态绕 y 轴转 θ 角：

$$|+\rangle_{R_y(\theta)} = e^{-i\frac{S_y}{\hbar}\theta}|+\rangle = e^{-i\frac{\sigma_y}{2}\theta}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

问题来到 $|+\rangle$ 不是 σ_y 算符的本征态，因此这里的指数算符是不能乱动的。

我们利用一系列数学结论，首先是

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})^n = \begin{cases}\mathbb{I} & n\text{偶}\\ \vec{\sigma}\cdot\vec{n} & n\text{奇}\end{cases}$$

则对更一般的指数算符$e^{-i\frac{\vec{S}\cdot\vec{n}}{\hbar}\phi}$(这里是考虑矢量形式)的展开写为

$$e^{-i\frac{\vec{S}\cdot\vec{n}}{\hbar}\phi} = e^{-i\frac{\vec{\sigma}\cdot\vec{n}}{2}\phi} = \cos\frac{\phi}{2}\mathbb{I} - i\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\sin\frac{\phi}{2}$$

代入上述问题由于上述问题不是矢量的形式，仅仅只有对y轴有旋转，得

$$|+\rangle_{R_y(\theta)} = (\cos\frac{\theta}{2}\mathbb{I} - i\sigma_y\sin\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

再绕 z 轴转 ϕ 角有

$$\begin{aligned}|+\rangle_{R_y(\theta)R_z(\phi)} &= e^{-i\frac{\sigma_z}{2}\phi}\cdot(\cos\frac{\theta}{2}\mathbb{I} - i\sigma_y\sin\frac{\theta}{2})\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\\ &= e^{-i\frac{\sigma_z}{2}\phi}\cdot\left[\cos\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \sin\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\right]\\ &= \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\phi}{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\phi}{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\end{aligned}$$

其中第一行到第二行是把σ_y算符作用完毕了，最后再与方括号外的σ_z作用拿到结果。

同理对于向下自旋的矢量，其对应的结果是

$$|-\rangle_{R_y(\theta)R_z(\phi)} = -e^{-i\frac{\phi}{2}}\sin\frac{\theta}{2}|+\rangle + e^{i\frac{\phi}{2}}\cos\frac{\theta}{2}|-\rangle$$

可以用矩阵的形式描述上述的变换关系

$$R_y(\theta)R_z(\phi) = \begin{pmatrix}e^{-i\frac{\phi}{2}}\cos\frac{\theta}{2} & -e^{-i\frac{\phi}{2}}\sin\frac{\theta}{2}\\ e^{i\frac{\phi}{2}}\sin\frac{\theta}{2} & e^{i\frac{\phi}{2}}\cos\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$$

此时可以直接作用于任何自旋态 $\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$ 上，得到旋转后的态。

更一般地情况是，对绕非坐标轴的旋转，也就是绕$\vec{n}$轴的旋转α，这个时候，利用之前的数学引理，可以证明

$$
\begin{aligned}
D_{\vec{n}}(\alpha)=e^{-i\frac{\vec{\sigma}\cdot\vec{n}}{2}\alpha} &= \cos\frac{\alpha}{2}\mathbb{I}-i(\sigma_x n_x+\sigma_y n_y+\sigma_z n_z)\sin\frac{\alpha}{2} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2}-in_z\sin\frac{\alpha}{2} & (-in_x-n_y)\sin\frac{\alpha}{2} \\ (-in_x+n_y)\sin\frac{\alpha}{2} & \cos\frac{\alpha}{2}+in_z\sin\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

作业好像有验证把上述先绕z再y再z的旋转(z-y-z约定)写为绕$\vec{n}$旋转α的检验一致性的练习。

作业十二

1. 对于考虑自旋1/2粒子，三步欧拉转动可以表示为$R(\alpha,\beta,\gamma)=R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)$，证明对应的算符在$S_z$表象下可以写为

$$
\mathcal{D}(\mathcal{R})=\begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}
$$

   根据群的性质，它应该等于一个绕特定轴的转动，找到轴$\vec{n}$和转角ϕ 。
2. 考虑一个粒子的轨道运动。证明：
   (1) 令$\vec{J}=\vec{x}\times\vec{p}$，利用$\vec{p}$是平移生成元，有

$$
\mathcal{D}_z(\delta\phi)|x',y',z'\rangle=|x'-y'\delta\phi,y'+x'\delta\phi,z'\rangle
$$

   (2) 进而

$$
\langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\delta\phi)\vec{x}\mathcal{D}_z(\delta\phi)|\alpha\rangle=R_z(\delta\phi)\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle
$$

   可以看到$\vec{J}$使得粒子的位置发生了转动。

首先第一题，这个之前其实都做得差不多了，本质上无非是写出z,y,z对应轴的算符矩阵，三个乘在一块就完事了

$$
R_z(\alpha)=\begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha/2}\end{pmatrix}, R_y(\beta)=\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix}, R_z(\gamma)=\begin{pmatrix} e^{-i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\gamma/2}\end{pmatrix}
$$

先计算 $R_y(\beta)R_z(\alpha)$：

$$
R_y(\beta)R_z(\alpha)=\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha/2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & -\sin\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2} \\ \sin\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & \cos\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2}\end{pmatrix}
$$

再左乘 $R_z(\gamma)$：

$$\begin{aligned}
R_z(\gamma)R_y(\beta)R_z(\alpha) &= \begin{pmatrix} e^{-i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\gamma/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & -\sin\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2} \\ \sin\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & \cos\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} e^{-i\gamma/2}\cos\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & -e^{-i\gamma/2}\sin\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2} \\ e^{i\gamma/2}\sin\frac{\beta}{2}e^{-i\alpha/2} & e^{i\gamma/2}\cos\frac{\beta}{2}e^{i\alpha/2} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

证毕，$z-y-z$约定确实是极其常用的。下面考虑如何写成绕$\vec{n}$的旋转。

绕轴$\vec{n}=(n_x,n_y,n_z)$旋转ϕ的矩阵为：

$$D_{\vec{n}}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\phi}{2} - in_z\sin\frac{\phi}{2} & (-in_x - n_y)\sin\frac{\phi}{2} \\ (-in_x + n_y)\sin\frac{\phi}{2} & \cos\frac{\phi}{2} + in_z\sin\frac{\phi}{2} \end{pmatrix}$$

1. **左上角元素**：

   $$\cos\frac{\phi}{2} - in_z\sin\frac{\phi}{2} = e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2}$$

   分离实部和虚部：
   - 实部：$\cos\frac{\phi}{2} = \cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha+\gamma}{2}$
   - 虚部：$-n_z\sin\frac{\phi}{2} = -\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha+\gamma}{2}$
   - 因此由实部解得得：

   $$\phi = 2\arccos\left(\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\alpha+\gamma}{2}\right)$$

2. **右上角元素**：

   $$(-in_x - n_y)\sin\frac{\phi}{2} = -e^{i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2}$$

   令$e^{i(\alpha-\gamma)/2} = e^{i\theta}$，分解实虚部分得：

   $$n_x = \sin\theta\cdot\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\sin\frac{\phi}{2}}, \quad n_y = -\cos\theta\cdot\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\sin\frac{\phi}{2}}$$

   其中$\theta = \frac{\alpha-\gamma}{2}$

于是至此就全部结束了，代入回θ的定义：

$$n_x = \sin\left(\frac{\alpha-\gamma}{2}\right)\cdot\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\sin\frac{\phi}{2}}, \quad n_y = -\cos\left(\frac{\alpha-\gamma}{2}\right)\cdot\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\sin\frac{\phi}{2}}, \quad n_z = \frac{\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\alpha+\gamma}{2}}{\sin\frac{\phi}{2}}$$

验证单位向量条件是很直接的，直接运算证明：

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2=\frac{\sin^2\frac{\beta}{2}+\cos^2\frac{\beta}{2}\sin^2\frac{\alpha+\gamma}{2}}{\sin^2\frac{\phi}{2}}=1$$

上面利用一下ϕ的表达式，结合三角函数恒等式，即可。

下面第二题

根据生成元的定义，绕z轴的无限小旋转算符为：

$$\mathcal{D}_z(\delta\phi)=e^{-iJ_z\delta\phi/\hbar}\approx 1-\frac{i}{\hbar}J_z\delta\phi \quad (\text{当}\delta\phi\to 0)$$

而轨道角动量算符为$\vec{J}=\vec{x}\times\vec{p}$，取其z分量：

$$J_z=xp_y-yp_x$$

计算J_z的作用：

$$J_z|x',y',z'\rangle=(xp_y-yp_x)|x',y',z'\rangle=-i\hbar\left(x'\frac{\partial}{\partial y}-y'\frac{\partial}{\partial x}\right)|x',y',z'\rangle$$

往回代入：

$$\mathcal{D}_z(\delta\phi)|x',y',z'\rangle\approx|x',y',z'\rangle-\frac{i}{\hbar}(-i\hbar)\delta\phi\left(x'\frac{\partial}{\partial y}-y'\frac{\partial}{\partial x}\right)|x',y',z'\rangle$$

化简得：

$$\mathcal{D}_z(\delta\phi)|x',y',z'\rangle\approx|x',y',z'\rangle-\delta\phi\left(x'\frac{\partial}{\partial y}-y'\frac{\partial}{\partial x}\right)|x',y',z'\rangle$$

现在我们似乎走不下去了，但是我们考察一下波函数的泰勒展开是怎么样的

$$|x'-y'\delta\phi,y'+x'\delta\phi,z'\rangle\approx|x',y',z'\rangle+\delta\phi\cdot\left(-y'\frac{\partial}{\partial x}+x'\frac{\partial}{\partial y}\right)|x',y',z'\rangle$$

上面就是展开到一阶的结果，发现此时式子跟之前角动量算符的形式完全一致。证毕

好像差负号了？算了不管了

然后下一问，首先利用上一问的结论，第一行先把旋转算符作用完毕

$$
\begin{aligned}
\langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\delta\phi)\vec{x}\mathcal{D}_z(\delta\phi)|\alpha\rangle &= \int\langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\delta\phi)\vec{x}|x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z'\rangle\langle x',y',z'|\alpha\rangle \\
&= \int\langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\delta\phi)(x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z')|x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z'\rangle\langle x',y',z'|\alpha\rangle \\
&= \int(x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z')\langle\alpha|\mathcal{D}_z^\dagger(\delta\phi)|x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z'\rangle\langle x',y',z'|\alpha\rangle \\
&= \int(x'-y'\delta\phi, y'+x'\delta\phi, z')\langle\alpha|x',y',z'\rangle\langle x',y',z'|\alpha\rangle
\end{aligned}
$$

作用掉坐标算符得到第二行，拖出去得到第三行，然后平移算符的厄米就是逆算符，作用完毕得到第四行。然后此时完备性关系把坐标基改为单位算符移除，得到第五行，结束。

然后我们考虑三维空间$R_z(\delta\phi)$绕z轴的旋转矩阵：

$$
R_z(\delta\phi) = \begin{pmatrix} \cos\delta\phi & -\sin\delta\phi & 0 \\ \sin\delta\phi & \cos\delta\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
$$

保留一阶，展开得到

$$
R_z(\delta\phi) = \begin{pmatrix} 1 & -\delta\phi & 0 \\ \delta\phi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
$$

将其作用在位置矢量$\vec{v} = (x', y', z')^T$上的结果是

$$
\vec{v}' = R_z(\delta\phi)\vec{v} = \begin{pmatrix} 1 & -\delta\phi & 0 \\ \delta\phi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'-y'\delta\phi \\ y'+x'\delta\phi \\ z' \end{pmatrix}
$$

注意这里的三个新的分量恰好对应上面希尔伯特空间里旋转再求位置的相应的三个分量。意思就是说，我们考虑原态矢量上的位置期望值，表达式是

$$
\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle = \int(x',y',z')\langle\alpha|x',y',z'\rangle\langle x',y',z'|\alpha\rangle
$$

这里的三个分量就是上面的$\vec{v}$，因此作用旋转矩阵后得到$\vec{v'}$，这跟之前的形式完全一致。证毕

46.群角度的希尔伯特空间转动

对于三维的转动群元素 R ，满足正交性 $R^TR = \mathbb{I}$ ，所有元素构成的群是 $O(3)$

但是其中会涉及反演的旋转，因此我们抽出满足 $||R||=\mathbb{I}$ 的矩阵，即一个子群，称之为 $SO(3)$ ，这是实际生活中的旋转的通用表示群。

而上面讨论的希尔伯特空间的转动 $D_{\vec{n}}(\phi)$ 与三维空间的转动一致，也是3个变量(注意$\vec{n}$是单位矢量，这一个约束导致，少一个变量)，这个群称为 $U(2)$，同理可以通过限制$||D||=\mathbb{I}$ 得到 $SU(2)$

但是需要注意的是$SO(3)$ 与 $SU(2)$ 的群元，并不一一对应。

比如 $SO(3)$ 中要转动 4π的操作，对应 $SU(2)$ 中转 2π
但我们知道 $SO(3)$ 中 2π 和 4π 都是周期的，都等于单位算符，因此似乎$SU(2)$比$SO(3)$大一倍?

因此只能说这两个群是局部同构的

角动量量子数为 j 的系统的转动矩阵

对于角动量量子数为 j 的系统，绕轴 $\hat{n}$ 转动角度 ϕ 的操作 $R_{\hat{n}}(\phi)$ 对应的转动算符 $D(R_{\hat{n}}(\phi))$ 具有矩阵形式。以 $(\mathbf{J}^2)$ 与 J_z 的共同本征态 $|j,m\rangle$ 为基矢，转动算符矩阵元为：

$$D_{m'm}^{(j)}(R)=\langle j,m'|e^{-i\frac{\mathbf{J}\cdot\hat{n}}{\hbar}\phi}|j,m\rangle$$

这是 $(2j+1)\times(2j+1)$ 维的矩阵，矩阵元称为 Wigner 函数。$D_{m'm}^{(j)}(R)$ 称为 $D(R)$ 的 $2j+1$ 维不可约表示（irreducible representation）。反之，对于不确定 j 的系统，$D(R)$ 是可约表示 。

第十九讲

48.欧拉转动的说明

利用欧拉转动可以进一步理解转动的表示。根据ZYZ约定，任意转动可通过三步有序转动实现：

1. 绕 z 轴转 α 。
2. 绕 y' 轴转 β 。
3. 绕 z' 轴转 γ 。

这个转动可写为：$R(\alpha,\beta,\gamma)=R_{z'}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha)$ 。但是注意的是，这里每一步旋转之后的轴不一定与初始的轴重叠，即$y'=y$是不知道是否成立的。或者确切的说，根据我们的知识，根据不同的转动是不对易的这个结论，我们很容易知道，反而$y'\neq y$是成立的，类似地也会有$z'\neq z$。这对于我们描述一个旋转角而言，就带来了一些麻烦。

但是幸运的是，考虑旋转群的相似变换，总可以记绕新轴的转动为

$$R_{y'}(\beta)=R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z^{-1}(\alpha)$$

也就是与绕旧轴的角度的旋转通过共轭关系联系起来。类似地也会有

$$R_{z'}(\gamma) = R_{y'}(\beta)R_z(\gamma)R_{y'}^{-1}(\beta)$$

由此可推出：

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

第一行和第二行利用了上面的两个共轭关系代入，然后利用逆进行消元，于是就得到了结论：欧拉旋转尽管会导致轴变换，但是其实现的旋转角度是与初始轴定义的旋转等价的。

即，这是一个固定坐标系下的转动（space - fixed）

转动算符的具体形式

利用欧拉角定义ZYZ的选转转 $R(\alpha,\beta,\gamma) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)$ ，其对应的希尔伯特空间的转动是：

$$\begin{aligned} D(\alpha,\beta,\gamma) &= D_z(\alpha)D_y(\beta)D_z(\gamma) \\ &= e^{-i\frac{J_z\alpha}{\hbar}}e^{-i\frac{J_y\beta}{\hbar}}e^{-i\frac{J_z\gamma}{\hbar}} \end{aligned}$$

对于 $s=\frac{1}{2}$ 的系统，这是我们才求过的：

$$\begin{aligned} D(\alpha,\beta,\gamma) &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\gamma}{2}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{(\alpha+\gamma)}{2}}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{-i\frac{(\alpha-\gamma)}{2}}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{i\frac{(\alpha-\gamma)}{2}}\sin\frac{\beta}{2} & e^{i\frac{(\alpha+\gamma)}{2}}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

更为一般的，利用转动算符的矩阵元定义：

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(j)}(\alpha,\beta,\gamma) &= \langle j,m'|e^{-i\frac{J_z\alpha}{\hbar}} \cdot e^{-i\frac{J_y\beta}{\hbar}} \cdot e^{-i\frac{J_z\gamma}{\hbar}}|j,m\rangle \\ &= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)}\langle j,m'|e^{-i\frac{J_y\beta}{\hbar}}|j,m\rangle \\ &= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)}d_{m'm}^{(j)}(\beta) \end{aligned}$$

我们就拿到了任意自旋态的希尔伯特空间转动算符的表示，其中重要的矩阵元落到了$d_{m'm}^{(j)}(\beta)$上，关于这个的求解，本课程没有过多的讨论。不过笔者在写关于等变性神经网络的综述时参考教材推导过一部分内容，放在后面了，不过实际上这部分直接看喀老师的书应该会更加严谨一些。

49.wigner-d矩阵的计算

The spherical harmonic basis representation of the rotation operator is the Wigner-D matrix

The rotation operator can be expressed in terms of the angular momentum operator

Consider the infinitesimal rotation operator $R(\alpha,0,0)$ about the Z-axis, where$\alpha\rightarrow\delta\theta$ infinitely small. Expanding the trigonometric function $-sin\delta$ to the first order yields $-\delta\theta$ and $cos\delta\rightarrow1$. Hence, the coordinate transformation from Equation \ref{eq:rotation_martix} can be expressed as $x'=x-y\delta\theta$, $y'=x\delta\theta+y$, $z'=z$

Consider the infinitesimal coordinate transformation of the wave function $\psi'(x,y,z)=R(\alpha,0,0)\psi(x,y,z)$, which can now be expressed to $\psi'(x,y,z)=\psi(x-y\delta\theta,x\delta\theta+y,z)$. Carry out Taylor expansion to obtain $\psi'(x,y,z)=\psi(x,y,z)+\frac{\partial\psi}{\partial x}y\delta\theta-\frac{\partial\psi}{\partial y}x\delta\theta$

Review the basic concepts of quantum mechanics. The form of the angular momentum operator $\hat{L}_z$ is: $\hat{L}_z=-i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x})$. The above rotation operator $R(\delta\theta,0,0)$is similar to this form and can be rewritten to obtain $\hat{R}(\delta\theta,0,0)=1-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\delta\theta$. Same for x and y axis.

Since a rotation of a limited angle can be decomposed to the sum of infinitesimal rotations (the rotation group is closed and the elements of the rotation group are associative): $R(\theta,0,0)=\lim_{N\rightarrow\infty}R^N(\frac{\theta}{N},0,0)=R^N(\frac{\theta}{N},0,0)=(1-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\frac{\theta}{N})^N$. It should be noted that the operator expressed in the form of an exponent is not necessarily identical to the exponent operation rules of numbers. However, in this case, it holds true, and we obtain $R(\theta,0,0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\theta}$.

The rotations in the x and y directions are analogous as well. Hence, in accordance with the Z-Y-Z rotation convention, we have:

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\alpha}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\beta}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\gamma}$$

Act the angular momentum operator on the spherical harmonic functions

The spherical harmonic functions $Y_l^m(\hat{r})$ (where $l=0,1,2,\cdots;m=-l,\cdots,l$) fulfill the eigenvalue equations of angular momentum, namely, $\hat{L}^2Y_l^m(\hat{n})=l(l+1)\hbar^2Y_l^m(\hat{n})$ and $\hat{L}_zY_l^m(\hat{n})=m\hbar Y_l^m(\hat{n})$, where $\hat{L}^2$ represents the square operator of total angular momentum and $\hat{L}_z$ stands for the operator of the z component of angular momentum.

Further considering the specific effect of the rotation operator, the rotation in the spherical harmonic function space $RY_l^m(\hat{n})$is equivalent to the reverse rotation of the spatial vector $\{Y_l^m(R^{-1}\hat{n})\}$. For any rotation operator R, $Y_l^m(R^{-1}\hat{n})$ can be expanded as $Y_l^m(R^{-1}\hat{n})=\sum_{m'}c_{m'm}Y_l^{m'}(\hat{n})$ because $\{Y_l^m(\hat{n})\}$ constitutes a complete orthogonal basis of the eigenfunction space of the l-th order angular momentum. That is to say, for any rotation operation R, $RY_l^m(\hat{n}) = \sum_{m'} c_{m'm} Y_l^{m'}(\hat{n})$ holds. Then our goal is to find $c_{m'm}$.

Multiply both sides of the above equation by $Y_l^{m''}$ on the left simultaneously and integrate for all space Ω . By using the orthogonality of spherical harmonic functions, we obtain $\langle Y_l^{m''}(\hat{n})|R|Y_l^m(\hat{n})\rangle = c_{m''m}$. Then we expand the rotation operator R into the form of the angular momentum operator : $\langle Y_l^{m''}(\hat{n})|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\alpha}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\beta}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\gamma}|Y_l^m(\hat{n})\rangle = c_{m''m}$.

When R is applied to the spherical harmonic function, the $\hat{L}_z$ operator in the exponent can act on the eigenfunction Y directly to obtain the eigenvalue, but $\hat{L}_y$ cannot act directly and needs to be retained: $Y_l^{*m''}(\hat{n})\hat{R}Y_l^m(\hat{n}) = e^{-im''\alpha}Y_l^{*m''}(\hat{n})e^{-i\beta\hat{L}_y}Y_l^m(\hat{n})e^{-im\gamma}$, where $Y_l^{*m''}(\hat{n})$ represents the conjugate function corresponding to $Y_l^{m''}(\hat{n})$.

So now $c_{m''n}$ can be written in a new form, we replace m'' by m:

$$c_{m'm} = e^{-\frac{i}{\hbar}m'\alpha}\langle Y_l^{m'}(\hat{n})|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\beta}|Y_l^m(\hat{n})\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}m\gamma}$$

Replace Y_l^m with the abstract state vector in Hilbert space, we get the definition of Wigner-D matrix:

$$RY_l^m(\hat{n}) = \sum_{m'} D_{m'm}Y_l^{m'}(\hat{n}) \quad \text{where} \quad D_{m'm} = e^{-\frac{i}{\hbar}m'\alpha}\langle l,m'|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\beta}|l,m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}m\gamma}$$

Sometimes we will define the Wigner-d matrix additionally:

$$D_{m'm} = e^{-\frac{i}{\hbar}m'\alpha}d_{m'm}e^{-\frac{i}{\hbar}m\gamma} \quad \text{where} \quad d_{m'm} = \langle l,m'|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\beta}|l,m\rangle$$

So far, we have proved that the Wigner-D matrix is the representation of the rotation matrix in the angular momentum space, but the calculation formula of the Wigner-d matrix has not been given yet.

The calculation of Wigner-d matrix

Although the definition of the above Wigner-D operator is based on the orbital angular momentum $\hat{L}$, yet as the rotation operator in the $SO(3)$space, it is a "relatively obvious" conclusion that it is applicable to the coupled angular momentum $J = L + S$ of both orbital and spin. The strict proof can be referred to the textbooks of group theory. Here, we refer to textbook \cite{Ka2001AdvancedQuantumMechanics} chapter 30, we directly deal with the case where its j takes the value of $1/2$, that is:

$$d_m^{(1/2)m'} = \langle 1/2,m'|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{S}_y\beta}|1/2,m\rangle = \langle 1/2,m'|e^{-i\frac{\beta}{2}\sigma_y}|1/2,m\rangle$$

Since the spin is $1/2$, the Pauli matrix was used to replace the operator $\hat{S}_y$ above. Then, by utilizing the properties of the Pauli matrix $\sigma_y^2 = I$, the exponential operator was expanded in a Taylor series.

$$
\begin{aligned}
e^{-i\frac{\beta}{2}\sigma_y} &= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-i\frac{\beta}{2}\sigma_y)^{2k}}{(2k)!}+\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-i\frac{\beta}{2}\sigma_y)^{2k+1}}{(2k+1)!} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k(\frac{\beta}{2})^{2k}}{(2k)!}I+\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k(-i)(\frac{\beta}{2})^{2k+1}}{(2k+1)!}\sigma_y \\
&= \cos\frac{\beta}{2}I-i\sin\frac{\beta}{2}\sigma_y \\
&= \begin{pmatrix}\cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

The third line above utilizes the definition of trigonometric functions, and the fourth line substitutes the specific forms of the Pauli matricesσ_y and the unit matrix I. Then, the rotation operator operates on the particles with upward spin $|\alpha\rangle$ and downward spin $|\beta\rangle$ in the following:

$$
d_m^{(1/2)m'}(\beta)|\alpha\rangle=\cos\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\beta\rangle \quad , \quad d^{1/2}(\beta)|\beta\rangle=-\sin\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\cos\frac{\theta}{2}|\beta\rangle
$$

Then, in the case where $j\geq 1$, it is considered that it can invariably be decomposed into the coupling of $2j$ identical particles with spin 1/2. For any corresponding m, among these particles, there are $j+m$ in the upward spin $|\alpha\rangle$ and $j-m$ in the downward spin $|\beta\rangle$.

$$
|jm\rangle=\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_P P\underbrace{|\alpha\rangle|\alpha\rangle\cdots|\alpha\rangle}_{(j+m)}\underbrace{|\beta\rangle|\beta\rangle\cdots|\beta\rangle}_{(j-m)}
$$

Among them, the coefficient in the front is to ensure the normalization under the assumption of identical particles, and P is the permutation operator, which is used to ensure traversing all possibilities. Rotation of the entire system is equivalent to that of each identical particle. Hence, by directly applying the rotation operator of spin 1/2 to each particle, we obtain:

$$
\begin{aligned}
d_m^{(j)m'}(\beta)|jm\rangle &= \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\times\sum_P P\left[\cos\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\beta\rangle\right]^{j+m}\left[-\sin\frac{\theta}{2}|\alpha\rangle+\cos\frac{\theta}{2}|\beta\rangle\right]^{j-m} \\
&= \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_P P\sum_r\sum_s\frac{(j+m)!}{r!(j+m-r)!}\frac{(j-m)!}{s!(j-m-s)!} \\
&\times\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^r\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{j+m-r}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^s\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{j-m-s}|\alpha\rangle^r|\beta\rangle^{j+m-r}|\alpha\rangle^s|\beta\rangle^{j-m-s}
\end{aligned}
$$

Among them, the second equal sign uses the binomial theorem to expand $j+m$ and $j-m$, and the expansion coefficients are r and s respectively.

Let $r+s=j+m'$, and changing the summation from r to m', the above equation become:

$$
\begin{aligned}
d_m^{(j)m'}(\beta)|jm\rangle = \sum_{m'} & \left[\sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(2j)!}}\sum_P P|\alpha\rangle^{j+m'}|\beta\rangle^{j-m'}\right] \\
& \times \sum_s (-1)^s \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}{(j+m-s)!(j-m'-s)!s!(m'-m+s)!}} \\
& \times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j-m+m'-2s}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m-m'+2s}
\end{aligned}
$$

Considering that the content in the square brackets can be rewritten as $|j,m'\rangle$, thus by contrast, the Wigner-d matrix definition for l can be written as:

$$
d^l_{m'm}(\beta) = \sum_{k=\max(0,m-m')}^{\min(l+m,l-m')} \frac{(-1)^k\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!}}{k!(l+m-k)!(l-m'-k)!(m'-m+k)!}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2l-m+m'-2k}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m-m'+2k}
$$

So far we have obtained the specific form of the Wigner-d matrix, and then the Wigner-D matrix is naturally derived.

50.简并与连续对称性

经典力学中的对称性

考虑经典力学的拉格朗日量 $L(q,\dot{q})$ ，若在某变换下不变，即 $\frac{\partial L}{\partial q_i}=0$，则根据欧拉 - 拉格朗日方程

$$
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial q_i}=0
$$

可知 $\frac{dp_i}{dt}=0$（用到 $p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$），即动量守恒。同理，哈密顿量中若 $\frac{\partial H}{\partial q_i}=0$，则 $\frac{dp_i}{dt}=0$，这对应势能 $V(q)=\text{常数}$ 。也就是系统平移不改变能量，平移不变。当然了不是所有的系统都满足这个要求，比如外加电场的话平移当然就会改变势能了，或者是重力场的情况下。不过如果系统能满足一定的对称性，比如平移不变性、旋转不变性，那么这自然就是一些特殊一点的我们感兴趣的例子了。

量子力学中的对称性

量子力学中，对称操作对应一个幺正算符，记为 φ，无论这个操作是否具有不变性，一般都用这个记号表示。

对于对应的无穷小的变换表示为

$$
\hat{\varphi}=1-\frac{i\hat{G}}{\hbar}\cdot\varepsilon
$$

其中 $\hat{G}^\dagger=\hat{G}$ 是该操作的生成元。而当系统在该操作下不变时，这个生成元会成为守恒量。

其中不变性的定义是，该算符操作满足:

$$\langle\alpha|\hat{\varphi}^{\dagger}\cdot H\cdot\hat{\varphi}|\alpha\rangle=\langle\alpha|\mathcal{H}|\alpha\rangle$$

其中态矢量是任意的，因此这也就等价于对易关系成立 $[\hat{H},\hat{G}]=0$，于是进一步由海森堡方程可以得到算符的演化公式

$$\frac{d\hat{G}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{G},\hat{H}]=0$$

即 $\hat{G}$ 为守恒量，或者我们称之为运动常数。例如，如果选择φ是平移算符，则该系统满足平移不变性时候，$\hat{G}$ 就是动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$，此时我们由上述算符的演化公式，很容易看出来会有动量守恒。

或者也可以从态矢演化看，设初始态 $|g\rangle$ 满足 $\hat{G}|g\rangle=g|g\rangle$，则 $t>0$ 时，态矢的演化由演化算符进行 $|t\rangle=U(t,0)|g\rangle$，其中 $U(t,0)=e^{-i\hat{H}t/\hbar}$，那么很容易由对易关系，推出

$$\hat{G}|t\rangle=g|t\rangle$$

这表明守恒量的本征值不随时间变化，系统永远处于$\hat{G}$的本征态，也就是放到上面的例子，动量本征值不随时间演化，这就是动量守恒。

对称性与能级简并

按照之前讨论，现在设对称操作算符 $\hat{\varphi}$ 与哈密顿量 H 对易，即 $[\hat{\varphi},H]=0$ （等价于 $\hat{\varphi}^{\dagger}H\hat{\varphi}=H$ ）。并且考虑 H 的本征态 $|n\rangle$ ，满足 $H|n\rangle=E_n|n\rangle$

那么由于 $H\hat{\varphi}|n\rangle=\hat{\varphi}H|n\rangle=E_n\hat{\varphi}|n\rangle$ ，即如果此时又满足 $\hat{\varphi}|n\rangle$ 与 $|n\rangle$ 线性无关（$\hat{\varphi}|n\rangle\neq e^{i\delta}|n\rangle$ ，δ 为实数 ）时，就会出现能级简并。因为此时被对称操作后的态与原态并不相关，这意味着是新的态，但是这些态都具有同样地能量本征值，这就是能级简并。

考虑 $\hat{\varphi}=D(R)$ （$D(R)$ 为希尔伯特空间的转动算符 ），即假设一个系统具有转动不变性，$D^{\dagger}(R)HD(R)=H$ ，也就是 $[D(R),H]=0$

满足这样性质的转动在前几节是讨论过的，这是存在的，其存在由其生成元的对易关系 $[\mathbf{J},H]=0$ 推出，同时 $[\mathbf{J}^2,H]=0$ 。

因此我们可以找到 $\mathbf{J}^2$、J_z 与 H 的共同本征态 $|n,j,m\rangle$

由前面的讨论可知，此时发生能级简并，即$D(R)|n,j,m\rangle$ 与 $|n,j,m\rangle$ 属于同一能级 。那么，由于 $D(R)$ 不改变 j，因此 $D(R)|n,j,m\rangle$ 利用完备性关系可以按基矢 $|n,j,m'\rangle$ 展开:

$$D(R)|n,j,m\rangle=\sum_{m'}|n,j,m'\rangle\langle n,j,m'|D(R)|n,j,m\rangle$$

其中利用完备性的思想是对于给定的j总角动量，$2j+1$个z分量的数量是确定的，那么就不会有更多的线性无关的基矢，因此任意的j总角动量下的态矢量都可以由基矢量进行展开，也就是完备性关系 $\mathbb{I}=\sum_{m'}|n,j,m'\rangle\langle n,j,m'|$

上式可写成算符矩阵元的形式 $D(R)|n,j,m\rangle=\sum_{m'}D_{m'm}^{(j)}(R)|n,j,m'\rangle$

对于任意转动 R ，$D(R)|n,j,m\rangle$ 都对应同一个能量，这意味着每个 $|n,j,m'\rangle$ 都具有相同能量，所以能级简并度为 $2j+1$ 。即 $D(R)|n,j,m\rangle$ 的能量等价于 $|n,j,0\rangle$

以碱金属原子系统为例，哈密顿量

$$H=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+V(r)+V_{ls}(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$$

因为 $2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}=\mathbf{J}^2-\mathbf{L}^2-\mathbf{S}^2$ ，即三个分别是总角动量平方、轨道角动量平方、自旋角动量平方，这三个都是旋转不变的，因此会跟总角动量算符对易，那么进一步就可以求得 $[\mathbf{J},H]=0$ ，因此对于这个系统，得到对易关系 $[D(R),H]=0$ 是显然的，系统具有转动不变性 。

从而能级具有 $2j+1$ 重简并 。相反，如果存在外电场或外磁场（破坏空间转动对称性，如 $\vec{A}\cdot\vec{B}$ ），能级不再具有 $2j+1$ 重简并，这就是Zeeman效应 。

51.离散对称性与宇称

此前讨论的都是连续对称操作（如无穷小变换），现在我们要考虑离散对称操作，如宇称（Parity）操作 $\hat{\pi}$

其物理意义为空间反演（坐标变换 $\mathbf{x}\to-\mathbf{x}$）。从量子态看，宇称算符满足 $\hat{\pi}|\mathbf{x}\rangle=|-\mathbf{x}\rangle$，那么由此很容易推导出对应的结论 $\hat{\pi}^{+}\hat{\mathbf{x}}\hat{\pi}=-\hat{\mathbf{x}}$，即坐标算符在宇称变换下反号，上述可视为宇称算符的定义和基本性质 。 一个简单的宇称例子就是右手系变换到左手系的操作。

由于 $\vec{x}\pi|\vec{x}\rangle=-\pi\vec{x}|\vec{x}\rangle=-\pi(x')|\vec{x}\rangle=(-x')\pi|\vec{x}\rangle$ ，所以 $\pi|\vec{x}\rangle$ 是 位置算符$\vec{x}$ 的本征值为 $-\vec{x}$ 的本征态

因此会有相位因子的选取 $\pi|\vec{x}\rangle=e^{i\delta}|-\vec{x}\rangle$ ，其中 δ 是任意实常数，一般选 $\delta=0$ ，即 π 操作将 $|\vec{x}\rangle$ 变成 $|-\vec{x}\rangle$

规范选择 $\delta=0$ ，可以保证 $\pi^2|\vec{x}\rangle=\pi|-\vec{x}\rangle=|\vec{x}\rangle$

因为 $\pi^2=1$ ，由此可得 $\pi^\dagger=\pi=\pi^{-1}$ ，这表明 π 是幺正的，是一个力学量

动量在宇称作用下的性质

利用 $\vec{p}$ 是平移操作生成元这一性质，分析 $\langle\alpha|\pi^\dagger\vec{p}\pi|\alpha\rangle$ 与 $\langle\alpha|\vec{p}|\alpha\rangle$ 的关系来求解。在此之前，我们先研究 $\pi\mathcal{T}(d\vec{x}')|\alpha\rangle$ 的效果

定义态矢量为 $|\alpha\rangle = |\vec{x}\rangle$ ，定义平移算符的作用 $\mathcal{T}(d\vec{x}')|\vec{x}\rangle = |\vec{x}+d\vec{x}'\rangle$

那么我们会有

$$\pi\mathcal{T}(d\vec{x}')|\vec{x}\rangle = |-(\vec{x}+d\vec{x}')\rangle = |-\vec{x}-d\vec{x}'\rangle = \mathcal{T}(-d\vec{x}')|-\vec{x}\rangle = \mathcal{T}(-d\vec{x}')\pi|\vec{x}\rangle$$

由此可得 $\pi\mathcal{T}(d\vec{x}') = \mathcal{T}(-d\vec{x}')\pi$ ，进一步有 $\pi\mathcal{T}(d\vec{x}')\pi^\dagger = \mathcal{T}(-d\vec{x}')$

又因为平移算符的定义 $\mathcal{T}(d\vec{x}') = 1 - \frac{i\vec{p}\cdot d\vec{x}'}{\hbar}$ ，所以利用上述性质得到

$$\pi(1-\frac{i\vec{p}\cdot d\vec{x}'}{\hbar})\pi^\dagger = 1 + \frac{i\vec{p}\cdot d\vec{x}'}{\hbar}$$

上述左边括号拆掉，利用幺正性$\pi\pi^\dagger = 1$,与右边消元，此外考虑$d\vec{x'}$是无穷小平移矢量，因此对应的动量部分等式两边要相等。即可推出 $\pi^\dagger\vec{p}\pi = -\vec{p}$ ，即 $\{\pi, \vec{p}\} = 0$ 。

注意这里用到的反对易大括号。之前的坐标也是类似的反对易大括号的形式。

也就是说反演变化会反转坐标与动量期望值。

角动量在宇称变换下的性质

对于轨道角动量的定义式 $\vec{L} = \vec{x}\times\vec{p}$ ，可以证明 $\pi^\dagger\vec{L}\pi = \vec{L}$ 。因为之前讨论过 $\vec{x}$ 和 $\vec{p}$ 的每个分量都与宇称算符 π 对易，即 $\pi^\dagger\vec{x}\times\vec{p}\pi = \pi^\dagger\vec{x}\pi\times\pi^\dagger\vec{p}\pi = \vec{x}\times\vec{p}$

考虑三维空间的转动与反射操作，对于矢量 $\vec{V} = (V_1, V_2, V_3)^T$ ，可以写出宇称算符 π 的矩阵

$$R^{(p)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

此时其显然与任意的旋转矩阵$R^{(r)}$都是对易的，即会有 $R^{(p)}R^{(r)} = R^{(r)}R^{(p)}$ 以及对应的希尔伯特空间旋转矩阵的关系 $\pi D(R^{(r)}) = D(R^{(r)})\pi$ ，其中 $D(R) = 1 - i\frac{\vec{J}\cdot\vec{n}}{\hbar}\varepsilon$ ，因此类似的，仿照上面动量的例子，可以推出 $\pi^\dagger\vec{J}\pi = \vec{J}$ ，即 $[\pi, \vec{J}] = 0$ 。

在转动操作 R 下，有 $\langle\vec{x}\rangle_{D(R)} = R\langle\vec{x}\rangle$ ，$\langle\vec{J}\rangle_{D(R)} = R\langle\vec{J}\rangle$ 。即在转动情况下，角动量 $\vec{J}$ 与位置矢量 $\vec{x}$ 的变换方式相同，所以角动量 $\vec{J}$ 可视为矢量 。

然而，如上述讨论，位置矢量 $\vec{x}$ 与动量矢量 $\vec{p}$ 在宇称变换 π 下是奇性的（即 $\pi^\dagger\vec{x}\pi = -\vec{x}$ ，$\pi^\dagger\vec{p}\pi = -\vec{p}$ ），但角动量 $\vec{J}$ 在宇称变换下是偶性的（$\pi^\dagger\vec{J}\pi = \vec{J}$ ），它们性质不同 。

$\vec{x}$ 与 $\vec{p}$ 这类在宇称变换下为奇性的称为极矢量（polar 矢量），而 $\vec{J}$ 这类称为轴矢量（axial 矢量），也叫赝矢量（pseudo vectors）

$\vec{S}\cdot\vec{x}$ 在宇称变换下的性质

利用对易关系容易证明 $[D(R),\vec{S}\cdot\vec{x}]=0$ ，类似于 $\vec{S}\cdot\vec{L}$ 与 $\vec{x}\cdot\vec{p}$。这表明在转动操作 $D(R)$ 下，$\vec{S}\cdot\vec{x}$ 的平均值不变，即 $\langle\vec{S}\cdot\vec{x}\rangle_{D(R)}=\langle\vec{S}\cdot\vec{x}\rangle$ 。

但在宇称变换下，$\pi^{\dagger}\vec{S}\cdot\vec{x}\pi=-\vec{S}\cdot\vec{x}$ ，而对于 $\vec{S}\cdot\vec{L}$ 有 $\pi^{\dagger}\vec{S}\cdot\vec{L}\pi=\vec{S}\cdot\vec{L}$ 。所以 $\vec{S}\cdot\vec{x}$ 被称为赝标量（pseudo scalar），与之相对，像 $\vec{S}\cdot\vec{L}$ 这样在宇称变换下不变的是真标量（true scalar）

简单总结一下，在宇称下，变化的矢量和标量是真的，不变的是假的。总结一下就是如下的表格

类别	变换性质	宇称变换下的表现	示例物理量
真标量	转动操作下平均值不变：$[D(R),A]=0$； 宇称变换下不变：$\pi^{\dagger}A\pi=A$	偶性	$\vec{S}\cdot\vec{L}$
赝标量	转动操作下平均值不变：$[D(R),B]=0$； 宇称变换下变号：$\pi^{\dagger}B\pi=-B$	奇性	$\vec{S}\cdot\vec{x}$
极矢量 （真矢量）	转动操作下按 $\langle\vec{V}\rangle_{D(R)}=R\langle\vec{V}\rangle$ 变换； 宇称变换下变号：$\pi^{\dagger}\vec{V}\pi=-\vec{V}$	奇性	$\vec{x}$、$\vec{p}$
轴矢量 （赝矢量）	转动操作下按 $\langle\vec{J}\rangle_{D(R)}=R\langle\vec{J}\rangle$ 变换； 宇称变换下不变：$\pi^{\dagger}\vec{J}\pi=\vec{J}$	偶性	$\vec{J}$

宇称变换下的波函数

已知波函数 $\psi(\vec{x})=\langle\vec{x}|\alpha\rangle$ ，那么宇称可以反转波函数 $\langle\vec{x}|\pi|\alpha\rangle=\langle-\vec{x}|\alpha\rangle=\psi(-\vec{x})$ 。而如果额外满足性质，此态矢量同时也是宇称算符 π 的本征态 $|\alpha\rangle$ ，即满足 $\pi|\alpha\rangle=\pm|\alpha\rangle$ ，那么可以结合上述两项，有 $\langle\vec{x}|\pi|\alpha\rangle=\pm\langle\vec{x}|\alpha\rangle$ ，即 $\psi(-\vec{x})=\pm\psi(\vec{x})$ ，说明该波函数是偶或奇宇称的 。

显然的是，并非所有波函数都满足上述的是宇称算符本征态的形式，因此是没有确定宇称的，比如动量本征态形式的波函数 $\psi_p(x)=e^{i\frac{px}{\hbar}}$ ，因为 $[P,\pi]\neq 0$ （P 为动量算符 ），因此它不可能是宇称算符的本征态，没有宇称性。

而角动量的本征态则有确定宇称，例如球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^{l}Y_{lm}(\theta',\varphi')$ ，其中 $\theta'=\pi-\theta$ ，$\varphi'=\pi+\varphi$ ，这是由于 $[\pi,\vec{J}]=0$ （$\vec{J}$ 为角动量算符 ） 。

定理：设 $[\pi,H]=0$ ，$|n\rangle$ 是哈密顿量 H 属于能量 E_n 的本征态，且 $|n\rangle$ 不简并，则 $|n\rangle$ 有确定宇称 。

证明思路：构造 $\frac{1}{2}(1\pm\pi)|n\rangle$ ，证明它既是 π 的本征态，本征值为 ±1 ，又是 H 的本征态，本征值为 E_n 。因为 $|n\rangle$ 不简并，所以可以得出 $|n\rangle$ 有确定宇称 。具体来说：

先看 π 作用

$\pi \cdot \frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle = \frac{1}{2}(\pi \pm \pi^2)|n\rangle$ ，由于 $\pi^2 = 1$ ，则 $\pi \cdot \frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle = \pm\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ ，说明 $\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ 是 π 本征态，本征值为 ± 1 。

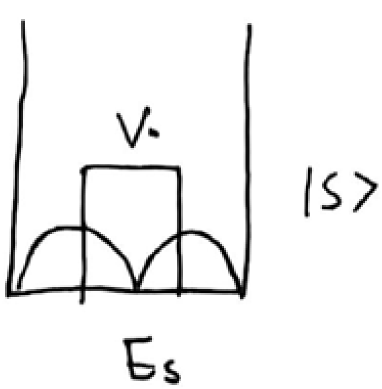
再看 H 作用

因为 $[\pi, H] = 0$ ，即 $\pi H = H\pi$ ，$H \cdot \frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle = \frac{1}{2}(H \pm H\pi)|n\rangle = \frac{1}{2}(H \pm \pi H)|n\rangle = \frac{1}{2}(1 \pm \pi)H|n\rangle$ ，又 $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ ，所以 $H \cdot \frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle = E_n \cdot \frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ ，说明 $\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ 是 H 本征态，本征值为 E_n 。由于 $|n\rangle$ 不简并，所以 $|n\rangle$ 与 $\frac{1}{2}(1 \pm \pi)|n\rangle$ 本质上是同一个态（最多差一个常数系数 ），也就表明 $|n\rangle$ 有确定宇称 。

第二十讲

52.隧穿、宇称守恒与跃迁定则

隧穿转化



如图，考虑两个束缚态被势阱束缚的情况，用 S（Symmetry）和 A(Antisymmetry) 来标记波函数对称性。其中更简单的例子是没有中间突起的情况，即普通的深势阱下，基态的正弦函数是 S，第一激发态是 A。图中加了突起，但是可以证明不会改变波函数的对称性。

很显然基态的波函数的能量是更低的，有$E_S < E_A$

我们构造新的态 $|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle)$ ，其对应的意义由图可以看出来，加法下相位反号的地方会互相抵消，结果是完全在右边的波函数 。

类似地，$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle + |A\rangle)$ 完全在右边

现在我们的问题是，假设系统$t = 0$ 时设其处于 $|R\rangle$ ，问其什么时候会跑到左边，即演化成为 $|L\rangle$ 。

演算很简单，时间演化下 $t > 0$，直接用时间演化算符作用就行：

$$
\begin{aligned}
|t\rangle &= e^{\frac{-iHt}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e^{\frac{-iE_St}{\hbar}}|S\rangle - e^{\frac{-iE_At}{\hbar}}|A\rangle\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\frac{iE_St}{\hbar}}\left[|S\rangle - e^{\frac{-i(E_A-E_S)t}{\hbar}}|A\rangle\right]
\end{aligned}
$$

最后一步提取因子出来是为了凑出方括号的形式，因为方括号外面的相位对期望值并不重要，重要的是方括号内我们发现当 $\frac{E_A-E_S}{\hbar}t = \pi + 2n\pi$ 时，这一项是负号，于是此时波函数变为 $|L\rangle$ 形式，即波函数跑到了左边，这个过程穿过了中间突起的势垒，我们称之为"隧穿" 。

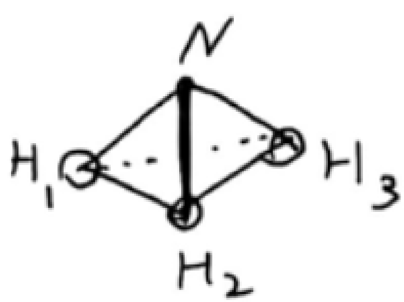
现在我们考虑势垒的影响，很显然的是如果势垒不存在，那么$\frac{E_A-E_S}{\hbar}$能量差是取最大的情况，这是因为随势垒 $V_0\uparrow$，波函数在势垒中间出现的概率极度的缩小，从而无论是对称态还是反对称态，都会被切割为两段独立的部分，考虑中间这一部分实际上是导致对称态稳定，不对称态不稳定的，因此此时破坏中间部分，导致 $E_S\uparrow$，$E_A\downarrow$，两能量差小 ，趋于简并 。当势垒无限大的时候，这个能量差无限趋近于零。

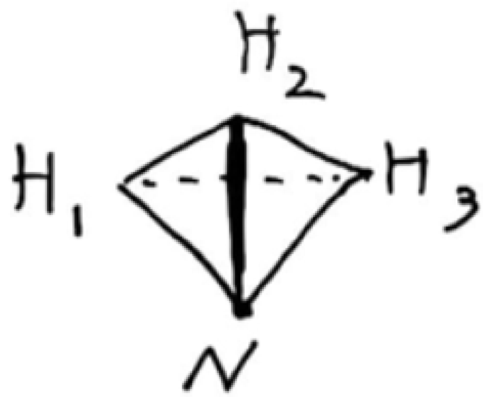
并且这个时候可以发现 $|L\rangle$ 完全只局限于左边，$|R\rangle$ 完全只在右边，这两个叠加态都是完全没有对称性的 。

但是此时由于上面势垒无限大，导致能量简并，发生$E_S = E_A$，因此我们可以检验能量本征值，会有 $H|L\rangle = E_A(E_S)|L\rangle$，$H|R\rangle = E_S(E_A)|R\rangle$，无论如何算，结果表明这两个态确有本征值，确实是哈密顿算符的本征值，因此确实是本征态 。

上一节的定理中要求 H 无简并，就是这个原因 。因为对于上面两个叠加态而言，尽管 $[\Pi, H]$ 仍对易，但本征态还是无对称性 ，并且此时 $E_A - E_S \to 0$，隧穿转换几乎无法发生 ，因此分子总是完全一直待在左边或者右边，无法恢复高对称性的态，这就是对称性破缺 。

NH_3 分子的构型





考虑氨分子的原始哈密顿，其最原始的形式无非是动能和库伦势能，因此其满足 $[\Pi, H] = 0$是显然的，那么其对应的本征态也应该是有对称性的，类似地标记

对于偶宇称态：$\Pi|S\rangle = |S\rangle$，E_S
奇态：$\Pi|A\rangle = |A\rangle$，E_A

类似地我们构造两个新态：
$|U\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle)$
$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle + |A\rangle)$

其对应的逆构造记为 $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|U\rangle + |D\rangle)$，$|A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|U\rangle - |D\rangle)$

现在问题是，我们的画图真实的氨分子，一般既不是对称的也不是反对称的，而是上面的R, S构型的两个画法，那么真实的情况是什么?首先我们要认识到原子核是波函数，因此上面的构型画法其实都是极端情况，类比之前的深势阱的例子，我们可以认为这两种画法是完全在左边或者在右边的例子，也就是说，我们化学上常用的标记，这里其实是$|U\rangle, |D\rangle$ 两种叠加态。而我们上面讨论的对称态和反对称态，是难以用画图的形式描述的，如果真的要画，就得把N原子和H原子用波函数画随坐标变化的密度曲线了，那么这个时候没有太大意义，因为画出来是跟上面深势阱差不多的样子。

我们考虑，两种的不同构型的氨分子的隧穿转换，类似地，也由 $E_A - E_S$ 差值控制，根据计算以及实验测定，结果是$\frac{E_A - E_S}{\hbar} = \omega = 2.4 \times 10^{10} Hz$。

由 $\omega t = \pi$ 解得 $t \sim 10^{-10} s$ 发生一次转换。这听起来很不可思议，但是事实上这是由实验证明的，也就是氨分子尽管可以引入取代基而成为手性分子，但是至少在没有取代的情况下，我们认为类比深势阱的例子，势垒是很低的，因此转化飞快。但是真实的复杂分子，这种过程几乎不发生，就是因为额外的基团引入相当于极大提升了 $V_0 \uparrow$，因此不会发生转化。即，N 原子一旦破缺到某个态，就只选择在 R 或 S 构型里一直待下去，这就是手性分子。

宇称守恒

考虑两个具有宇称性质的量子态 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$，满足 $\Pi|\alpha\rangle = \xi_\alpha|\alpha\rangle$，$\Pi|\beta\rangle = \xi_\beta|\beta\rangle$ （其中标记宇称本征值 $\xi_\alpha, \xi_\beta = \pm 1$ ）

考虑两个量子态之间的跃迁，因此考虑矩阵元

$$\langle\beta|\vec{x}|\alpha\rangle = \langle\beta|\Pi^\dagger\Pi\vec{x}\Pi^\dagger\Pi|\alpha\rangle = \xi_\alpha\xi_\beta\langle\beta|\Pi\vec{x}\Pi^\dagger|\alpha\rangle = -\xi_\alpha\xi_\beta\langle\beta|\vec{x}|\alpha\rangle$$

其中利用了宇称算符的幺正性插入两遍，然后靠近态矢的两个宇称算符各自作用拿出本征值，然后中间利用了对易关系使得 $\Pi\vec{x}\Pi^\dagger \to -\vec{x}$。

上面这个方程最后导致，要么满足$\xi_\alpha = -\xi_\beta$即宇称异号，要么要满足 $\langle\beta|\vec{x}|\alpha\rangle = 0$

由此我们就得到了结论，相同宇称的波函数之间不能跃迁，这就是跃迁定则。

下面考虑具有宇称的波函数的时间演化

考虑宇称的标记 $\Pi|t=0\rangle = \xi|t=0\rangle$ ，同时该系统有 $[\Pi, H]$ (时间演化算符是H构成的，因此自然其也与时间演化算符对易)，则 $t>0$ 时系统的态写作：

$$\begin{aligned}\Pi|t>0\rangle = \Pi U|t=0\rangle = U\Pi|t=0\rangle = U\xi|t=0\rangle &= \xi U|t=0\rangle \\ &= \xi|t>0\rangle\end{aligned}$$

也就是说随时间演化后的波函数，也是 Π 的本征态，且宇称值相同，不会导致变号，这就是宇称守恒 。

值得一提的是，宇称是可以通过实验测量的。

考虑自旋-动量耦合算符$\vec{S}\cdot\vec{P}$之前讨论过，动量算符 $\vec{P} = -i\hbar\nabla$ 是**奇宇称算符**，即 $\Pi\vec{P}\Pi^\dagger = -\vec{P}$。 而自旋算符 $\vec{S}$ 是**偶宇称算符**，即 $\Pi\vec{S}\Pi^\dagger = \vec{S}$。因此二者的耦合(作内积运算后)算符是一个赝标量算符。

下面考虑态 $|\psi\rangle$ 的宇称性质，计算 $\langle\psi|\vec{S}\cdot\vec{P}|\psi\rangle$

若 $|\psi\rangle$ 有确定宇称（$\Pi|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle$），利用 $\Pi^\dagger\vec{S}\cdot\vec{P}\Pi = -\vec{S}\cdot\vec{P}$

$$\langle\psi|\vec{S}\cdot\vec{P}|\psi\rangle = \langle\psi|\Pi^\dagger(\Pi\vec{S}\cdot\vec{P}\Pi^\dagger)\Pi|\psi\rangle = \langle\psi|\Pi^\dagger(-\vec{S}\cdot\vec{P})\Pi|\psi\rangle = -\langle\psi|\vec{S}\cdot\vec{P}|\psi\rangle.$$

这意味着 $\langle\vec{S}\cdot\vec{P}\rangle = -\langle\vec{S}\cdot\vec{P}\rangle$，故$\langle\vec{S}\cdot\vec{P}\rangle = 0$

对应的是，若 $|\psi\rangle$ 无确定宇称，那么宇称算符作用后 $\Pi|\psi\rangle \neq \pm|\psi\rangle$，上述推导不成立，$\langle\vec{S}\cdot\vec{P}\rangle$ 可能非零。因此通过测量 $\langle\vec{S}\cdot\vec{P}\rangle$ 是否为零，可判断量子态是否具有确定宇称。

53.离散晶格平移算符

除了宇称是一个典型的离散对称性外，我们还可以考虑晶体的单元平移，这也是离散的对称操作。

考虑固体中的一个周期势场：$V(x) = V(x + n \cdot a)$

类似于之前连续平移算符的性质，现在我们的离散平移操作$T(a)$ 定义下，自然也有 $T^{\dagger}(a)xT(a) = x + a$ 。而 V 是 x 的函数，那么就会有 $T^{\dagger}(a)V(x)T(a) = V(x+a) = V(x)$ ，即 T 与 V 对易，而固体的哈密顿算符 H 中的 P^2 动量部分显然也与 T 对易 ，故有最终我们有 $[H, T] = 0$ ，这说明固体周期里的粒子具有离散平移对称性 。

问题来到，由于上述的对易关系，那么哈密顿的本征态也会有离散对称性，而我们尚且不知道这种态长啥样，我们只知道，我们可以采取一些合理的近似，猜一猜。首先假如原胞彼此作用微弱，即假设每个原胞中的电子只束缚于本地，而仅有极少部分溢出到旁边的晶胞。那么整个体系由N个完全上述一样的电子波函数构成，各自的能量显然是一样的，都是能量简并态。那么我们能否通过这些态的线性组合，即一种“简并微扰”的方法，把这些态变为不简并的态，这样我们之前的定理就起作用了，此时不简并的态在 $[H, T] = 0$下就必定有宇称，这就是我们想要的本征态。(这样的近似在固体物理里就是TBA紧束缚近似)

因此，我们标记第n个晶胞里的波函数为$|n\rangle$ ，其满足 $\langle n|H|n\rangle = E_0$ ，即有相同能量 E_0 ，且假设邻近的重叠对应能量 $\langle n \pm 1|H|n\rangle = -\Delta \neq 0$ 。则根据上述条件，我们可以找到哈密顿算符作用在态上面的结果是

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle$$

下面我们该如何操作呢，我们发现叠加 $|n\rangle$ ，定义一个新的态为

$$|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka}|n\rangle \quad , -\pi \leq ka < \pi$$

则此时对这个态，我们可以证明其满足 $T(a)|k\rangle = e^{-ika}|k\rangle$

将 $T(a)$ 作用在 $|k\rangle$ 上：

$$T(a)|k\rangle = T(a)\left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka}|n\rangle\right).$$

交换求和和算符：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka}T(a)|n\rangle.$$

根据 $T(a)|n\rangle = |n+1\rangle$，我们有：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka}|n+1\rangle.$$

令 $m = n + 1$，则 $n = m - 1$，且当 $n \to \pm\infty$ 时，$m \to \pm\infty$。因此，求和可以改写为：

$$T(a)|k\rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{i(m-1)ka}|m\rangle.$$

将相位因子拆开：

$$T(a)|k\rangle = e^{-ika}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{imka}|m\rangle.$$

注意到 $|m\rangle$ 是求和变量，可以重新标记为 $|n\rangle$（因为求和指标是任意的），所以：

$$T(a)|k\rangle = e^{-ika}\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inka}|n\rangle = e^{-ika}|k\rangle.$$

此即证明了 $|k\rangle$ 是离散平移算符 $T(a)$ 的本征态，对应的本征值为 e^{-ika}

那么此时系统就具有宇称了，并且我们再来看看其对应的能量本征值

$$\begin{aligned}
H|k\rangle &= \sum_n e^{inka}(E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle) \\
&= E_0\sum_n e^{inka}|n\rangle - \Delta\sum_n(e^{ikan-ika} + e^{ikan+ika})|n\rangle \\
&= E_0|k\rangle - 2\Delta\cos ka|k\rangle \\
&= (E_0 - 2\Delta\cos ka)|k\rangle
\end{aligned}$$

因此这证明了这个态是能量本征态，也拿到了本征值，而其中， E 关于 ka 的函数就是固体物理中的能带定义。

布洛赫波的构造与证明

我们进一步考虑上述的构造出来的波函数在坐标表象的波函数的形式。

首先将其投影到坐标基上就是 $\langle x'|T(a)|k\rangle$

那么代入定义，进行演算

$$\begin{gathered}
\langle x'|T(a)|k\rangle = \langle x'|e^{-ika}|k\rangle \\
\langle x'-a|k\rangle = e^{-ika}\langle x'|k\rangle
\end{gathered}$$

左上到右上利用上面求过的本征值即可，随后把值提取出来得到右下。而平移算符对坐标基的作用是早已学过的，于是左上直接得到左下。此时，我们观察第二行左右两边，这正是坐标表象的波函数

$$\psi_k(x'-a) = e^{-ika}\psi_k(x')$$

这说明周期性体系的能量本征函数必定具有上述的性质，满足这个条件的波函数，其通解是

$$\psi_k(x') = e^{ikx'} u_k(x')$$

其中满足 $u_k(x') = u_k(x'+a)$ ，这就是布洛赫波。下面我们求出$u_k(x')$的具体形式。

考虑

$$\begin{aligned}\psi_k(x') = \langle x'|k\rangle &= \sum_n e^{inka} \langle x'|n\rangle \\ &= e^{ikx'} \left[\sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n\rangle\right]\end{aligned}$$

因此我们就通过提取因子的形式，凑出来了中括号外满足上面的布洛赫条件，那么自然中括号内就是我们要求的 $u_k(x') = \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n\rangle$ 的具体形式

我们也可以演算一下这个形式的周期性是不是满足的:

$$\begin{aligned}u_k(x'+a) &= \sum_n e^{inka-ik(x'+a)} \langle x'+a|n\rangle \\ &= e^{-ika} \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|T^\dagger(a)|n\rangle \\ &= e^{-ika} \sum_n e^{inka-ikx'} \langle x'|n-1\rangle \\ &= e^{-ika} \sum_m e^{i(m+1)ka-ikx'} \langle x'|m\rangle \qquad (\text{令 } m = n-1) \\ &= e^{-ika} \cdot e^{ika} \sum_m e^{imka-ikx'} \langle x'|m\rangle \\ &= \sum_m e^{imka-ikx'} \langle x'|m\rangle \\ &= u_k(x')\end{aligned}$$

上述第一行代入定义，第二行提取相位因子并且内积部分抽取平移算符，将算符作用在右矢得到第三行。随后就是换元，由于求和是无穷的，因此改为m后求和范围不变，随后再提取一个相位因子得到第五行，最后消除得到第六行，这就是布洛赫函数的定义，证毕。

作业十三

1. 考虑两个厄密算符 A 和 B 的共同本征态 $|\Psi\rangle$ 。如果 $AB+BA=0$ ，$|\Psi\rangle$ 有什么性质？可以利用宇称算符 π 和动量 $\mathbf{p}$ 来说明。
2. 一个自旋 $1/2$ 粒子在球面上运动 $H = \frac{L^2}{2\mu R^2} + a\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ 。能量本征态为 $|l, j, m_j\rangle$ 。
    i. 给出对应波函数的奇偶性质。

ii. $H' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$，证明 H' 是 pseudo scalar。
iii. 如果在零时刻加上微扰，利用 H' 的属性给出跃迁定则。

第一题直接把算符作用到态上，标记各自的本征值

$$A|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle, \quad B|\Psi\rangle = b|\Psi\rangle,$$

其中 a 和 b 为本征值。由反对易关系：

$$AB|\Psi\rangle + BA|\Psi\rangle = A(b|\Psi\rangle) + B(a|\Psi\rangle) = ab|\Psi\rangle + ba|\Psi\rangle = 2ab|\Psi\rangle = 0.$$

因此 $2ab = 0$，即 $ab = 0$，故至少一个本征值为零：$a = 0$ 或 $b = 0$（或两者均为零）。

举例子，宇称算符 π 和动量算符 $\mathbf{p}$ 均为厄密算符，且满足上述反对易关系，则根据上述性质，至少一个本征值为零。

但是宇称本征值恒为 ± 1（因 $\pi^2 = I$，不可能为零，故动量本征值必须为零：$\mathbf{p} = 0$

其对应的物理意义是，动量本征值为零对应粒子静止态。即，动量本征态（平面波）仅在 $\mathbf{p} = 0$ 时可为宇称本征态（否则宇称操作 $\pi|\mathbf{p}\rangle = |-\mathbf{p}\rangle$ 改变动量方向，破坏共同本征性）

哈密顿量 $H = \frac{L^2}{2\mu R^2} + a\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$，能量本征态为 $|l, j, m_j\rangle$，其中 l 为轨道角动量量子数，$j = l \pm 1/2$ 为总角动量量子数，m_j 为总角动量 z 分量量子数。

第二题第一问:

自旋部分 $\mathbf{S}$ 在空间反演下不变（赝矢量），故不影响总宇称。因此问题来到轨道部分宇称 $(-1)^l$（球谐函数 Y_{lm} 的性质）,其是跟维度有关的，因此，态 $|l, j, m_j\rangle$ 的宇称为 $(-1)^l$，由球谐函数的维度定义。

第二问，证明 $H' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$ 是赝标量 (pseudo scalar)

这在之前讲实验测量的时候有证明过，

考虑动量 $\mathbf{p}$ 为极矢量：$\pi\mathbf{p}\pi^\dagger = -\mathbf{p}$。自旋 $\mathbf{S}$ 为赝矢量（轴矢量）：$\pi\mathbf{S}\pi^\dagger = \mathbf{S}$

因此：

$$\pi(\mathbf{S} \cdot \mathbf{p})\pi^\dagger = (\pi\mathbf{S}\pi^\dagger) \cdot (\pi\mathbf{p}\pi^\dagger) = \mathbf{S} \cdot (-\mathbf{p}) = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$$

即 $\pi H' \pi^\dagger = -H'$，故 H' 为赝标量。

第三问，微扰 H' 的跃迁定则

在零时刻加微扰 $H' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$，根据微扰论，跃迁矩阵元为 $\langle f|H'|i\rangle$，其中 $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 是 H 的本征态 $|l_i, j_i, m_{j_i}\rangle$ 和 $|l_f, j_f, m_{j_f}\rangle$。

要计算这个矩阵元，就要考虑态矢和中间微扰算符的性质。

根据第一问，态 $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 的宇称分别为 $P_i = (-1)^{l_i}$ 和 $P_f = (-1)^{l_f}$

而根据第二位，围绕算符H' 为赝标量（奇宇称算符），因此考虑矩阵元选择定则，仿照之前计算$\vec{x}$时候的操作，可以得到：

$$\langle f|H'|i\rangle \neq 0 \quad \text{仅当} \quad P_i P_f = -1 \quad \text{（即初末态宇称相反）}$$

即 $(-1)^{l_i}(-1)^{l_f} = -1$，等价于 $l_i + l_f$ 为奇数（宇称奇偶性不同）。这也意味着 $\Delta l = l_f - l_i$ 必须是奇数（例如 $l_i = 0 \to l_f = 1$，或 $l_i = 1 \to l_f = 0, 2$ 等）。=

此外值得一提的是由于 H' 为标量算符（总角动量守恒），而不同的分角动量之间的波函数是正交的，因此有跃迁也需要满足 $\Delta j = 0$ 和 $\Delta m_j = 0$（但宇称定则为主导）。

因为 H' 与总角动量算符 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 对易：

$$[H', \mathbf{J}] = 0$$

因此，跃迁矩阵元 $\langle l_f, j_f, m_{j_f}|H'|l_i, j_i, m_{j_i}\rangle$ 必须满足总角动量守恒，以及很自然的自旋角动量守恒：

$$j_f = j_i, \quad m_{j_f} = m_{j_i}$$

由此会衍生一些额外的选择定则，考虑一个具体的例子，粒子的自旋是 $s = 1/2$ ，因此j 只能取 $l \pm 1/2$ 之间的值。因此：

- 若 $l_i \to l_f = l_i + 1$，即轨道角动量提升1，那么此时总角动量需要满足 $j_i = l_i \pm 1/2$ 必须等于 $j_f = (l_i + 1) \pm 1/2$。
- 这意味着：
  - 如果 $j_i = l_i + 1/2$，则 $j_f = (l_i + 1) - 1/2 = l_i + 1/2$（允许）。
  - 即这是允许的跃迁，跃迁后的总角动量仍然落在允许的范围内，只是原本是取扣掉二分之一，现在取增加二分之一。
  - 如果 $j_i = l_i - 1/2$，则跃迁后总角动量可能取值是 $j_f = (l_i + 1) \pm 1/2$,此时无论正负号如何取值，都无法与原本满足总角动量不变，因此这是禁阻的。
- **结论**：仅当 $j = l + 1/2$ 时，$\Delta l = +1$ 的跃迁允许；若 $j = l - 1/2$，则 $\Delta l = +1$ 禁止。反过来向下的跃迁$\Delta l = -1$ ，也是类似的。

对于微扰 $H' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$，跃迁矩阵元 $\langle l_f, j_f, m_{j_f}|H'|l_i, j_i, m_{j_i}\rangle$ 非零的条件为：

1. **总角动量守恒**：

$$\Delta j = 0, \quad \Delta m_j = 0.$$

2. **宇称选择定则**：

$$\Delta l = \pm 2n+1 \quad \text{（差值奇数）}.$$

3. **自旋-轨道耦合约束**：
   - 如上述例子，对于自旋二分之一的粒子
   - 若 $j = l + 1/2$，允许 $\Delta l = +1$（如 $l_i = 0 \rightarrow l_f = 1$）
   - 若 $j = l - 1/2$，允许 $\Delta l = -1$（如 $l_i = 1 \rightarrow l_f = 0$）
   - 对于自旋为二分之一的粒子，典型的电子，很容易证明只有上述两种情况允许发生，因此$\Delta l = \pm 3$、± 5等的过程都不会发生，除非此时不是电子跃迁了。

但是也需要注意的是，上述的讨论，似乎我们得出了结论，电子的跃迁就是可供选择很少的，那么真实的分子都是电子组成的，因此分子的性质也类似，可供选择的跃迁很少？

这里的误区在于，上述是基于$H' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{p}$微扰讨论的，实际的分子大概率不是这种微扰。我们简单问一问AI，看看怎么说

在真实物理或化学体系中，若存在 **其他相互作用** 或 **对称性破缺**，可能允许 Δl 的更大变化：

（1）多极矩跃迁（如电四极、磁偶极跃迁）

- **高阶微扰**：若跃迁由电四极矩（允许$\Delta l = \pm 2$）或磁偶极矩（允许$\Delta l = 0$）驱动，这就突破了 $\Delta l = \pm 1$ 的限制。
- **例子**：
  - 原子光谱中，电四极跃迁（如 $l = 0 \rightarrow l = 2$）虽弱但可能发生（需宇称守恒）。
  - 分子中振动-转动耦合可能导致 $\Delta l > 1$ 的角动量变化。

（2）强场效应或对称性破缺

- **外场或晶格势**：在强磁场或低对称性环境（如分子或固体）中，l 可能不再是好量子数，此时 Δl 的选择定则松弛。
- **例子**：
  - 晶体场中，d-电子跃迁（如 $l = 2 \rightarrow l = 0$）可通过振动耦合实现。

（3）多体效应或非弹性过程

- **电子-声子耦合**：分子或固体中，电子跃迁伴随声子发射/吸收，可间接导致 Δl 的剧烈变化。
- **例子**：
  - 光激发分子时，电子从 π 轨道（$l = 1$）跃迁至 σ 轨道（$l = 0$）并释放声子。

（4）相对论效应或高能过程

- **高能电子**：在相对论性体系（如重原子内壳层）中，自旋-轨道耦合极强，可能导致 $\Delta l > 1$ 的跃迁（如 $l = 1 \rightarrow l = 3$）。
- **粒子转化**：若能量足够高，电子可能转化为其他粒子（如正电子），但此类过程已超出常规化学范畴。

在分子光化学中，电子跃迁通常由 **电偶极跃迁**（$\Delta l = \pm 1$）主导，但以下情况例外：

- **禁戒跃迁的弱允许**：
  - 若分子对称性降低（如非中心对称），原本禁戒的 $\Delta l = 0, \pm 2$ 跃迁可能通过振动耦合或自旋-轨道耦合微弱发生。
- **多光子过程**：
  - 双光子吸收可间接实现 $\Delta l = 0, \pm 2$ 的跃迁（如 $l = 0 \to l = 2$）。

利用双光子的实例还真有，笔者简单看了看，前几年似乎有很典型的用于医学影响的例子:
J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 18, 7628–7636.
J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 24, 8693–8701.

此外似乎类似的案例还真不少？不过笔者不是很看得懂应用，就不看了。

第二十一讲

54.SSH模型

考虑之前的紧束缚近似下各个格点的波函数

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle$$

一般而言简单起见我们会设$E_0 = 0$，那么现在我们可以采用投影算符的写法改写哈密顿算符的形式

$$H = -\Delta \sum_{i=1} (|i+1\rangle\langle i| + |i\rangle\langle i+1|)$$

其跟原来的形式本质一样，作用于 $|n\rangle$ 时仅当 $i = n$ 和 $i = n-1$ 时会产生上述两个 Δ 项

因此可以把这种“投影”利用记号 $|i+1\rangle\langle i| = c_{i+1}^\dagger c_i$，这种记号是更方便的

于是此时写作

$$H = -\Delta \sum_{i=1} (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1})$$

考虑之前证明过的哈密顿算符的本征波函数，简单起见设晶格常量 $a = 1$，函数形式为 $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ink} |n\rangle$

其也是平移算符的本征函数，平移本征值对应有 $T(a)|k\rangle = e^{ik}|k\rangle$

能量本征值有 $H|k\rangle = -2\Delta \cos k |k\rangle$

很显然当波矢 $k = 0$ 时相当于所有格点上的子波函数 $|n\rangle$ 同相叠加，自然此时能量最低 $E = -2\Delta$

当波矢 $k=\pm\pi$ 时代表各个格点的波函数邻居彼此之间异相，则此时能量最高 $E=2\Delta$

显然 $\Delta=0$ 时，不同格点间无相互作用，因此同相或者异相无有差别，从而上述的分立的能级处处相等，此时退化为简并的情况。

上述是我们固体物理学过的内容，也是上节课从新的思路证明过的内容，下面我们考虑固体物理里学的另一种情况。

双原子周期长链

考虑聚乙炔ABABAB式的晶格，双键链接的两个原子为一个晶格单元，晶格单元之间用单键连接，这两个键长度不一样。先前的波函数假定是每个晶胞是一个波函数，此时晶胞内部两个原子地位是不相等的，因此应该假设其各自有一套波函数，因此此时我们的波函数标记为 $|n,A\rangle$ 和 $|n,B\rangle$ ，即除了晶胞标记n之外还有内部的原子标记A,B

则此时对这两套波函数作用哈密顿算符，考虑邻居的作用，可以近似认为是如下的形式(我们这里为了简便起见，也假设了$E_A=0,E_B=0$)

$$H|n,A\rangle=-\Delta_1|n,B\rangle-\Delta_2|n-1,B\rangle$$

$$H|n,B\rangle=-\Delta_1|n,A\rangle-\Delta_2|n+1,A\rangle$$

即靠左边的A原子会跟上一格点的B以及本格点的B原子有作用，B原子也类似。

用类似于之前的投影的形式写：

$$\begin{aligned}H=&-\Delta_1\sum_i(|i,B\rangle\langle i,A|+|i,A\rangle\langle i,B|)\\&-\Delta_2\sum_i(|i-1,B\rangle\langle i,A|+|i,A\rangle\langle i-1,B|)\end{aligned}$$

这就是Su - Schrieffer - Heeger 即SSH模型，这个模型求解并不轻松，此外其带有的物理意义也很丰富，因此我们慢慢来。

首先，我们可以考虑把 $|n,\alpha\rangle$ 记作 $|n\rangle\otimes|\alpha\rangle\in\mathcal{H}_{\text{external}}\otimes\mathcal{H}_{\text{internal}}$，即把波函数进行拆分，分为内部和外部自由度的波函数的直积，这里外部代表着周期场，周期性晶格等等，内部则代表AB原子之间的影响。

考虑周期体系中，晶胞内部是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，即把上面的AB看作是上下自旋的粒子，显然上下自旋对应内部子空间 $\mathcal{H}_{\text{internal}}$ ，这一部分的哈密顿算符是泡利算符。

即用到 $\sigma_+=\frac{1}{2}(\sigma_x+i\sigma_y)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}+\frac{i}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}$

以及$\sigma_- = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

作用到不同自旋态上结果不同，上面泡利算符如果不用矩阵形式，写成投影的形式那自然就是$\sigma_+ = |\uparrow\rangle\langle\downarrow| = |A\rangle\langle B|$，其他的也类似

因此，上面的总哈密顿算符可以拆成晶格部分投影算符$|i\rangle\langle i|$和泡利算符直积的形式

$$H = -\Delta_1 \sum_{i=1} |i\rangle\langle i| \otimes \sigma_x - \sum_{i=1} (|i\rangle\langle i+1| \otimes \sigma_- + \Delta_2 |i+1\rangle\langle i| \otimes \sigma_+)$$

我们希望找出符合对称性的该哈密顿的本征态 $|k\rangle$

但是需要注意此时本征函数和本征值的形式是

$$H|\psi_n(k)\rangle = E_n(k)|\psi_n(k)\rangle$$

$$|\psi_k(k)\rangle = |k\rangle \otimes |u_n(k)\rangle = e^{ikx}|u_n(k)\rangle$$

即波函数除了 k 以外，现在额外要下标 $n = A, B$ 来标记解

考虑到哈密顿的拆分允许分为晶格波函数和上面讨论的自旋波函数，因此现在 H 的作用，如果只作用到晶格波函数上，此时哈密顿算符还剩余自旋矩阵部分没有被消耗，已经消耗掉受到的影响用k来作为变量标记，即

$$\langle k|H|k\rangle \equiv H(k)$$

展开来就是

$$\begin{aligned} \langle k|H|k\rangle &= -\Delta_1 \sum_i \langle k|i\rangle\langle i|k\rangle \otimes \sigma_x - \Delta_2 \sum_i [\langle k|i\rangle\langle i+1|k\rangle \otimes \sigma_- + \langle k|i+1\rangle\langle i|k\rangle \otimes \sigma_+] \\ &= -\Delta_1 \sigma_x - \Delta_2 e^{-ik}\sigma_- - \Delta_2 e^{ik}\sigma_+ \\ &= (-\Delta_1 - \Delta_2 \cos k)\sigma_x - \Delta_2 \sin k \cdot \sigma_y - 0 \cdot \sigma_z \\ &= -\vec{d}(k) \cdot \vec{\sigma} \end{aligned}$$

(或者展开成2*2泡利矩阵的形式，也一样)

$$\langle k|H|k\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_1 - \Delta_2 e^{-ik} \\ -\Delta_1 - \Delta_2 e^{ik} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle k|H|k\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_1 - \Delta_2 \cos k + i\Delta_2 \sin k \\ -\Delta_1 - \Delta_2 \cos k - i\Delta_2 \sin k & 0 \end{pmatrix}$$

这里第一行利用了上面哈密顿算符的定义，左右各作用了态矢量，然后要利用晶格波函数的正交归一性(由于分离了晶格空间，因此这里的波函数其实就是普通的平面波) $\langle j|k\rangle = e^{i(k-j)}$，于是得到第二行。然后

欧拉公式展开指数，对余弦部分的泡利矩阵相加正是σ_x的定义于是合并，对于正弦部分类似，这里额外插入一下0的分量，方便最后一行定义矢量的运算

$$\vec{d}(k)=(\Delta_1+\Delta_2\cos k,\Delta_2\sin k,0)$$

现在我们发现这里 $-\vec{d}(k)\cdot\vec{\sigma}$ 形似磁场哈密顿算符

$$-\vec{B}\cdot\vec{\mu}=-\mu_0(B_x\sigma_x+B_y\sigma_y+B_z\sigma_z)$$

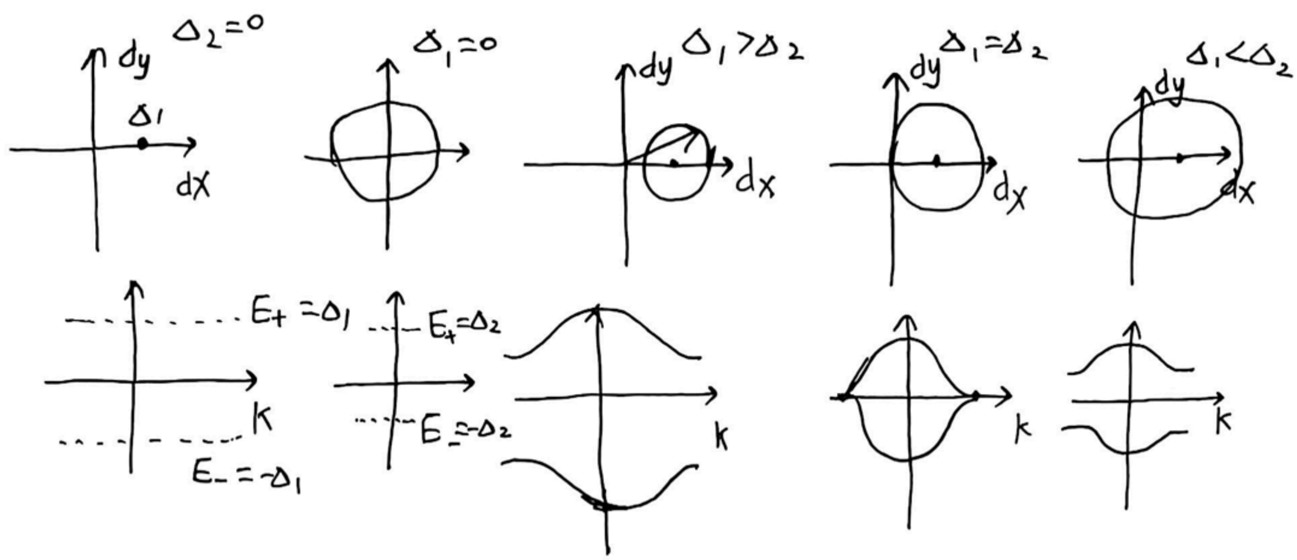
因此我们说矢量$\vec{d}$充当了一个类似于磁场$\vec{B}$的作用

同样地考虑之前的结论，磁场影响下导致粒子的上下自旋的能级分裂，其能量差正比于磁场，类似地，这里在矢量$\vec{d}$的影响下，对应求解薛定谔方程得到的本正能量，结论和之前是一样的

$$E_{\pm}^{(k)}=\pm|\vec{d}|=\pm\sqrt{\Delta_1^2+\Delta_2^2+2\Delta_1\Delta_2\cos k}$$

下面，我们考虑矢量$\vec{d}$的取值，以及对应的能量$E_{\pm}^{(k)}$的变化

- i. 如图一，当 $\Delta_2=0$ 时，即不同格点见无作用，此时矢量$\vec{d}$的可能取值范围在d_x-d_y平面内是一个点，对应的能量随矢量$\vec{d}$ 模的变化是如第二行图一所示，上下两条带都是常数 $E_{\pm}^{(k)}=E_{\pm}=\pm\Delta_1$
- ii. 当 $\Delta_1>\Delta_2\neq 0$ 时,如图三，此时矢量$\vec{d}$的可能取值是一个圆，这是很容易看出来的因为上面定义这个矢量的时候用了三角函数，因此是一个圆心在$(\Delta_1,0)$，半径为Δ_2的圆，其对应的能量此时会随着矢量的模变化而变化，显然其形状如第二行图三所示。
- iii. 当恰好$\Delta_1=\Delta_2$时，以及更进一步$\Delta_1<\Delta_2$时候，则如图四图五所示。对于图二，也是一样的分析。



Berry 相位与极化率的关联

现在问题出现，先前讨论磁场的变化绝热近似的时候，我们考虑了Berry 相位(几何相位)，那么现在假设我们的电子会沿着波矢k运动，即也就是说沿着$\vec{d}$运动，但是上面又说明了了$\vec{d}$ 类比视为外磁场，因此在图中绕圆一圈，即使波矢归位，但类似地，这仍然会引起 **Berry 相位**

但是需要注意，先前讨论几何相位时，我们证明了几何相位对应路径张成的空间角，而磁场是垂直于z方向的，因此张成的空间角很好分析，但是现在问题出现了。现在的$\vec{d}$所绕的圈是基于$x-y$空间的，这对应的空间角，在拓扑学上，要非常注意。

- $\Delta_1 > \Delta_2$ 时：如图三，此时绕一圈是不张成空间角的，无 Berry 相位，无极化率。
- $\Delta_1 < \Delta_2$ 时：如图五，此时注意绕一圈，张成了 2π 角，因此Berry 相位 $\gamma_B = \frac{2\pi}{2} = \pi$，即带来了负号相位，此时体系有极化率。

图三和图五的区别只是绕圈，看上去差别是圈是否包含了原点，但是这在拓扑学上是本质的区别，因此由此导致的相位是完全不一样的。

需要注意的是，上面讨论的相位是有物理意义的，比如极化率

在 SSH 模型（或类似一维晶格）中，极化率描述的是“晶格中电荷的宏观有序分布”，本质是微观键偶极矩（bond dipole）的宏观累加

晶格中，相邻格点 i 和 $i+1$ 间的电子分布会形成“键”，若电子云偏向 i 或 $i+1$，就会产生 **键偶极矩** $\vec{p}_{\text{bond},i}$（类比电偶极矩 $\vec{p}=q\vec{l}$，$\vec{l}$ 是电荷偏移距离 ）。

宏观极化 $\vec{P}$ 是所有键偶极矩的密度（单位体积累加）：

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_i \vec{p}_{\text{bond},i}$$

在周期性体系中，电子态用布洛赫波描述：

$$|\psi_{n,k}\rangle = |k\rangle \otimes |u_n(k)\rangle = e^{ikx}|u_n(k)\rangle$$

其中 $|u_n(k)\rangle$ 是晶胞内周期性部分(这里额外用n标记能带，当然不标也无所谓)，k 是波矢。

Berry 联络定义为：

$$\mathcal{A}_k = i\langle u_k|\partial_k|u_k\rangle$$

通过“键偶极矩→宏观极化”的量子力学推导（利用电流算符、周期边界条件等），可得到 **一维体系极化率** 的拓扑形式：

$$P = \frac{e}{2\pi}\oint_{\text{BZ}} \mathcal{A}_k\, dk$$

其中 $\oint_{\mathrm{BZ}}$ 是对第一布里渊区（$k \in [-\pi, \pi]$）的闭合回路积分。

物理意义：

- $\mathcal{A}_k$ 是 Berry 联络，积分结果是 **Berry 相位** $\gamma_B = \oint_{\mathrm{BZ}} \mathcal{A}_k\, dk$（因 k 绕布里渊区一圈，对应参数空间闭合回路）。
- 由此极化率 P 与 Berry 相位直接关联：$P = \frac{e}{2\pi}\gamma_B$。

回到 SSH 模型，由于有效哈密顿的“参数空间”由 Δ_1, Δ_2 控制，对应布洛赫波 $|u_k\rangle$ 的 Berry 相位 γ_B 有上面讨论的两种拓扑相：

1. 拓扑平庸相（$\Delta_1 > \Delta_2$）

- 此时，参数空间回路（k 绕布里渊区一圈）不包围简并点(原点)
- Berry 联络 $\mathcal{A}_k$ 是“平庸”的（可通过规范变换消去），积分得 Berry 相位 $\gamma_B = 0$
- 对应极化率 $P = \frac{e}{2\pi} \cdot 0 = 0$，无宏观极化，电荷分布无序

2. 拓扑非平庸相（$\Delta_1 < \Delta_2$）

- 此时，参数空间回路包围简并点(原点)
- Berry 联络 $\mathcal{A}_k$ 无法通过规范变换消去，积分得 Berry 相位 $\gamma_B = \pi$
- 对应极化率 $P = \frac{e}{2\pi} \cdot \pi = \frac{e}{2}$（有宏观极化，电荷分布有序）

3. 宏观极化的表现

- 拓扑非平庸相（$\Delta_1 < \Delta_2$）中，$P = \frac{e}{2}$ 意味着“每单位原胞”有 $\frac{e}{2}$ 的电荷偏移，宏观上表现为 固有电偶极矩（类似电介质的极化）。
- 拓扑平庸相（$\Delta_1 > \Delta_2$）中，$P = 0$ 意味着电荷分布“中心对称”，无固有电偶极矩。

4. 极化率与拓扑相变

- 当 $\Delta_1 = \Delta_2$ 时，能隙闭合（$|\vec{d}(k)| = 0$），体系发生 拓扑相变：从平庸相（$P = 0$）转变为非平庸相（$P = \frac{e}{2}$）。
- 这种“极化率突变”是拓扑相变的标志，对应 Berry 相位从 0 跃变到 π，本质是参数空间回路从“不包围简并点”变为“包围简并点”

SSH模型的对称性保护

上面研究的 SSH 模型有 $\sigma_z^\dagger H \sigma_z = -H$ 对称性，这保护了 $d_z = 0$，因此使得矢量的运动绕圈不会在 $x-y$平面外，这个时候才会有上面的图三图五的区别。如果无法保证，那么图三图五假如都偏离z轴，那么在拓扑学上，这二者张成的空间角会对应的产生偏离，就不会严格为零和严格为2π了，此时的空间角可以自行积分计算。

作业十四

1. 请推广 SSH 模型：每个原胞里面有三个子晶格。
   （1）写出哈密顿量：hoppings t_1, t_2, t_3。
   （2）用数值方法求出能带（给定 t_1, t_2, t_3）。

首先需要明确题目的意思，由于是考虑一维模型，因此排列就是ABCABC的形式，每一个晶格里含有ABC，边界处的A或C才会考虑与上一个或者下一个格点的重叠，因此设原胞内三子晶格标记为 $|n, A\rangle, |n, B\rangle, |n, C\rangle$， hopping 项为 t_1, t_2, t_3，哈密顿量用产生/湮灭算符表示：

$$H = \sum_n \left[t_1 \left(c_{n,A}^\dagger c_{n,B} + c_{n,B}^\dagger c_{n,A}\right) + t_2 \left(c_{n,B}^\dagger c_{n,C} + c_{n,C}^\dagger c_{n,B}\right) + t_3 \left(c_{n,C}^\dagger c_{n+1,A} + c_{n+1,A}^\dagger c_{n,C}\right)\right]$$

在之前求解ABAB双原子SSH模型的时候，下面的步骤是把哈密顿分离成晶胞周期性的空间和晶格内的内部空间，先将其作用到晶胞空间的波函数上，由此得到“约化哈密顿”的形式就是

$$\langle k|H|k\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_1 - \Delta_2 e^{-ik} \\ -\Delta_1 - \Delta_2 e^{ik} & 0 \end{pmatrix}$$

那么现在非常显然我们的哈密顿，同样需要作用到晶格波函数上，由此也会得到3*3的约化哈密顿，只是现在不一定能进一步引用泡利矩阵的形式写成σ了，不过无妨，我们先写成矩阵的形式，矩阵元的计算是很标准的，只需要注意上面的$n, n+1$的标记，其对应的晶格波函数取内积无非是$e^{i(m-n)}$得形式，因此这显然对应到要求得哈密顿矩阵里只有右上右下角对应之前的AC交界的元，其他部分都不带波矢k，总之结果是

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & t_1 & t_3 e^{-ik} \\ t_1 & 0 & t_2 \\ t_3 e^{ik} & t_2 & 0 \end{pmatrix}$$

现在得到了约化哈密顿矩阵$H(k)$，显然要对其进行求解，其本征方程为：

$$\det\left[H(k) - E(k)I\right] = 0$$

代入矩阵元，展开行列式：

$$\begin{vmatrix} -E & t_1 & t_3 e^{-ik} \\ t_1 & -E & t_2 \\ t_3 e^{ik} & t_2 & -E \end{vmatrix} = 0$$

计算得到三次方程：

$$-E^3 + E(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2) + 2t_1 t_2 t_3 \cos k = 0$$

由此三次方程的解一旦拿到，本题就结束了，因此下面我们开始讨论解

对于任意t_1, t_2, t_3，使用数值方法求解三次方程：

$$E(k) = 2\sqrt{\frac{t_1^2 + t_2^2 + t_3^2}{3}} \cos\left(\frac{1}{3}\arccos\left(\frac{-3\sqrt{3}t_1t_2t_3\cos k}{(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2)^{3/2}}\right) + \frac{2\pi m}{3}\right)$$

其中$m = 0, 1, 2$，对应三条能带

下面是使用Python实现的数值计算和绘图代码：

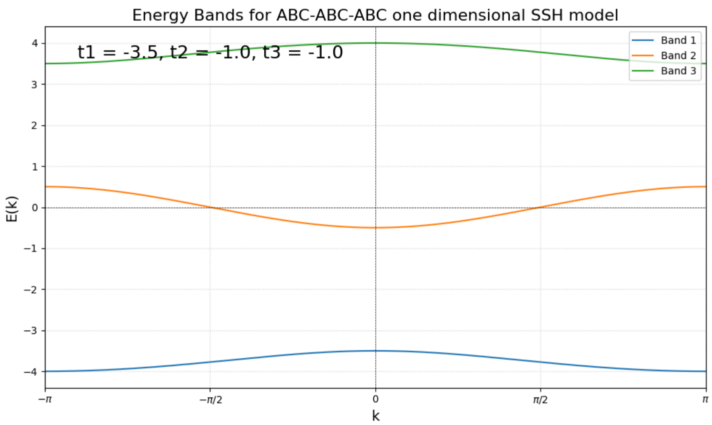
```python
import numpy as np
from scipy.optimize import root
import matplotlib.pyplot as plt

# 定义三次方程：-E^3 + E*(t1^2 + t2^2 + t3^2) + 2*t1*t2*t3*cos(k) = 0
def equation(E, k, t1, t2, t3):
    return -E**3 + E * (t1**2 + t2**2 + t3**2) + 2 * t1 * t2 * t3 * np.cos(k)

# 求解能带E(k)
def solve_bands(k_values, t1, t2, t3):
    bands = []
    t_max = max(abs(t1), abs(t2), abs(t3))
    for k in k_values:
        # 对于每个k，求解方程的三个根（三个能带）
        x0 = np.array([-2*t_max, 0.0, 2*t_max])  # 动态初值
        sol = root(equation, x0=x0, args=(k, t1, t2, t3))
        roots = sorted(sol.x)
        bands.append(roots)
    return np.array(bands)

# 参数设置
t1, t2, t3 = 5.0, 1.0, 1.0  # 可以调整这些参数
k_values = np.linspace(-np.pi, np.pi, 10000)  # k从-π到π

# 求解能带
bands = solve_bands(k_values, t1, t2, t3)

# 绘制能带
plt.figure(figsize=(10, 6))
for i in range(3):
    plt.plot(k_values, bands[:, i], label=f'Band {i+1}')

plt.xlabel('k', fontsize=14)
plt.ylabel('E(k)', fontsize=14)
plt.title('Energy Bands for ABC-ABC-ABC one dimensional SSH model', fontsize=16)
plt.axhline(0, color='black', linestyle='--', linewidth=0.5)
plt.axvline(0, color='black', linestyle='--', linewidth=0.5)
plt.grid(True, linestyle=':', alpha=0.5)
plt.legend()
plt.xlim(-np.pi, np.pi)
plt.xticks([-np.pi, -np.pi/2, 0, np.pi/2, np.pi],
           [r'$-\pi$', r'$-\pi/2$', '0', r'$\pi/2$', r'$\pi$'])
annotation_text = f"t1 = {t1}, t2 = {t2}, t3 = {t3}"
plt.text(0.05, 0.95, annotation_text, transform=plt.gca().transAxes, fontsize=18, verticalalignmer
```

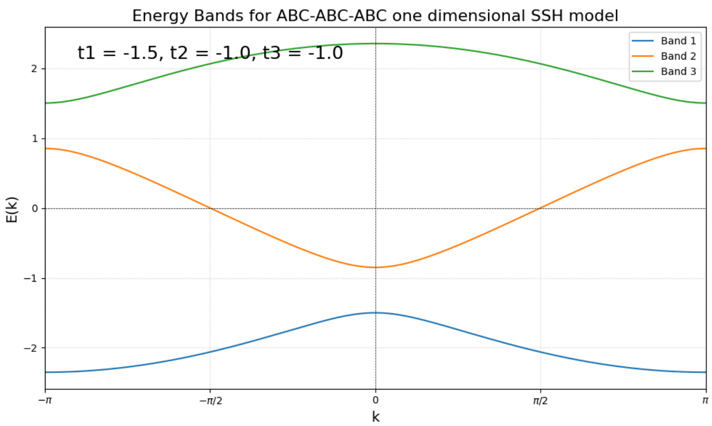
```
plt.tight_layout()
plt.show()
```

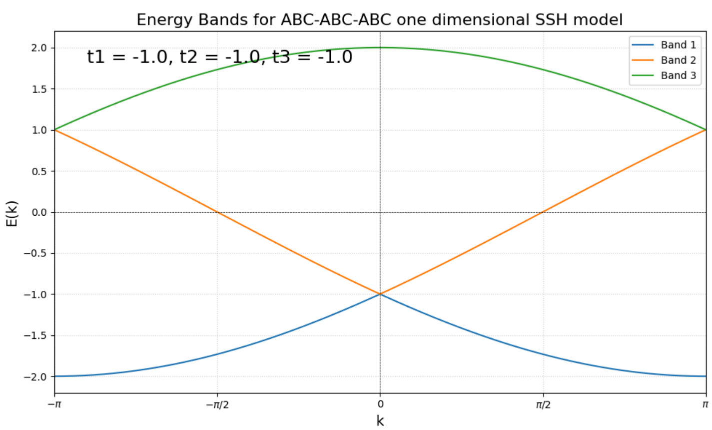
这个代码可以计算并绘制任意参数t_1, t_2, t_3下的能带结构。通过调整参数即可，注意这里用的初猜求根，初猜已经设置的比较合理因此应该不会出现啥问题，但是无法保证奇怪的参数能收敛出三个根，或者也可以改用三次方程求根公式。

下面我们对代表性的绘图结果进行讨论，注意t_1, t_2, t_3取负值代表吸引的稳定势能，取正代表排斥，这跟之前的ABAB的例子是不同的因为那个时候预先提取了负号，这里没有提取

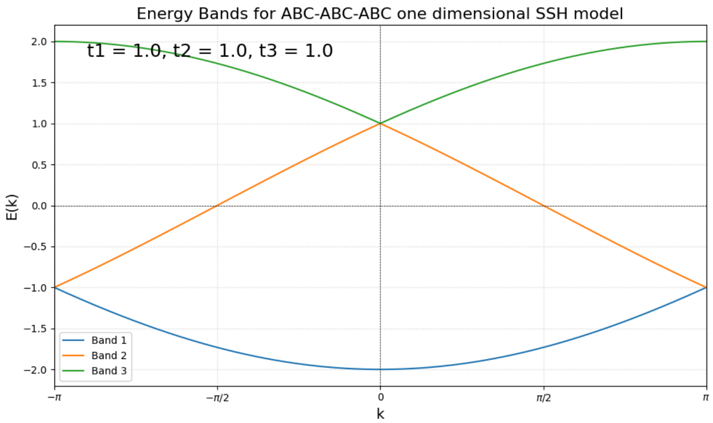
下面五幅图的参数依次是
(-3.5,-1.0,-1.0),(-1.5,-1.0,-1.0),(-1.0,-1.0,-1.0)

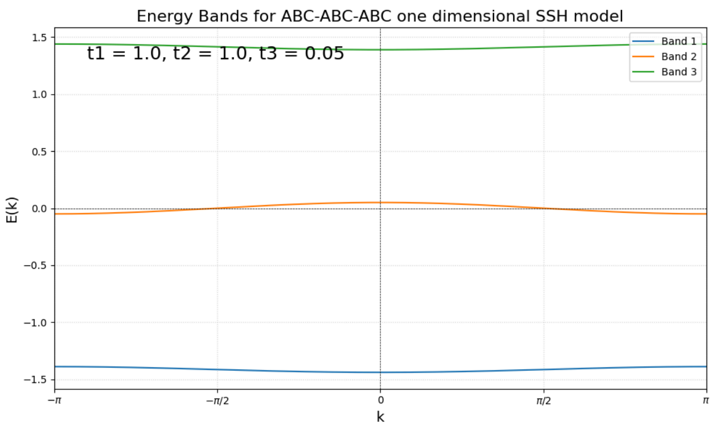






(1.0,1.0,1.0),(1.0,1.0,0.05)





在三子晶格模型中，哈密顿量对 t_1, t_2, t_3 的对称性体现在行列式展开后的三次方程中，三者以平方项和乘积项形式耦合，因此**交换参数值不会改变能量本征值**（仅改变能带顺序）。但与 ABAB 模型不同，三子晶格系统无法通过简单矢量 $\vec{d}$ 类比磁场，需聚焦能量本身的拓扑与几何特性。

（1）带隙的出现

- **条件**：当 t_1, t_2, t_3 不全相等时（如 $t_1 \neq t_2 \neq t_3$），三次方程的三个根 $E_1(k), E_2(k), E_3(k)$ 在部分 k 区间会出现**能量间隔**（带隙）。
- **物理意义**：带隙的存在表明电子在该动量区间无法传播，对应绝缘体或半导体行为；带隙闭合（如 $t_1 = t_2 = t_3$）时可能出现金属性或拓扑相变。

（2）简并点

- **条件**：当 $t_1 = t_2 = t_3$ 时，**仅在 $k = 0$ 或 $k = \pi$ 处可能出现能带简并**。
- **与 ABAB 模型的对比**：ABAB 模型的简并点由参数差（如 $\Delta_1 - \Delta_2$）决定，而三子晶格模型的简并点更依赖参数间的**比例关系**。

（3）跃迁积分（t）的符号

- **物理意义**：$t_{ij} > 0$ 表示电子从格点 $i \to j$ 的跃迁振幅为正，反之则为负，影响波函数的相位相干性。
- **对能带的影响**：
  - 如图三和图四，本质上就是颠倒了，当然这也带来了底带的性质，在各个跃迁都是负数的情况，即正常符合波函数重叠的时候，波矢k增大引起底带能量增大，这是符合材料中一般的(100)面性质的，而如果倒过来则反了；

（4）参数散布（t 的差异程度）

- **高度对称情况**（如 $t_1 = t_2 = t_3 = t$）：
  - 能带呈现**严格对称性**，能量极值为 $\pm 2t$，能带曲线陡峭（斜率大），对应强耦合。
- **参数差异显著**（如 $t_1 \gg t_2, t_3$）：
  - 如图一和图二对比，曲线**平缓**（斜率小），表明电子运动受限于主导跃迁（如原胞内 $A \leftrightarrow B$ 跃迁）。

（5）单参数主导（比如图五 $t_3 \to 0$）

- 哈密顿量退化为**原胞内孤立三子晶格模型**（无原胞间耦合），能带退化为三个平带：

$$E_1 = -t_1, \quad E_2 = 0, \quad E_3 = t_1 \quad (\text{此时如图 } t_1 = t_2 = 1.0, t_3 = 0)$$

- 这个也不难理解，因为这相当于把ABCABCABC切了一刀，切t_3相当于切成ABC，切t_1相当于成BCA，结果都是彼此晶胞孤立了，因此三条能带此时都是平的，对应无周期性时候能带分立的情况。

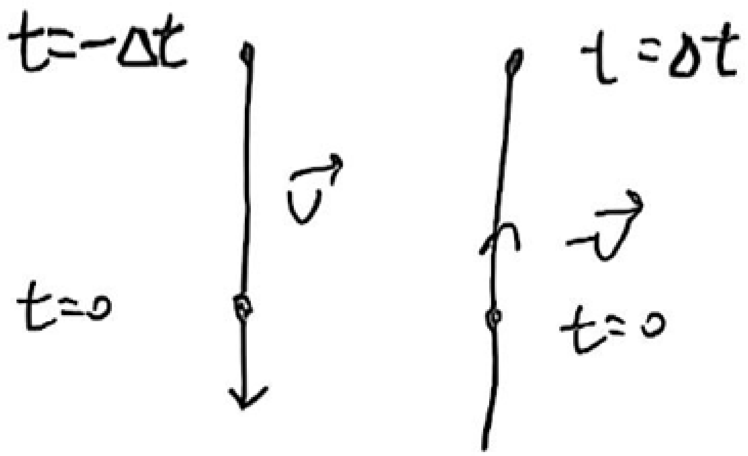
第二十二讲

55.时间反演对称性

时间反演对称性，又称运动反转对称性，指的是反转速度方向，此后的运动仍然符合原本的运动公式。举例子，就是将一段图像倒放，但是却看不出违反运动公式的端倪来。

比如，自由落体是可反转的，但是如果运动的体系有了摩擦力，或受到磁力 $\vec{v} \times \vec{B}$ ，那么此时反转是很容易看出来有问题的，比如粗糙的桌面上物体越来越快，电子绕圈的顺逆时针不符合左右定则。

当然了有一种看法是，对运动完全反转时，磁场是由电流产生的，电流是电子的运动的，因此要把更大的体系里的电子也反转，由此电场和磁场都反向，那么这种情况下确实就没啥问题了。不过一般而言我们考虑运动反转是不动外场的



考虑自由落体运动 $\ddot{x} = -\nabla V(x) = mg$

左边的图是正常的解

$$x_1(t) = vt + \frac{1}{2}gt^2$$

也就是从 $t = -\Delta t$ 运动到 $t = 0$ 时刻对应的图像

右边的解的初速度是反向的，从下往上运动，方程是

$$x_2(t) = -vt + \frac{1}{2}gt^2$$

这当然也是 $\ddot{x} = mg$ 的解，是符合牛顿方程的，因此上述左右两个图只是互为时间反演运动，这从时间上来看意义更明确。

因为右图运动到 $t = \Delta t$ 时等价于左图还未运动的$t = -\Delta t$时刻在原点的位置，只是速度是反向的。

简单复习了一下经典力学的反演，我们来看看量子力学是不是这样的，只需要把速度取反就可以完成反演了呢？实际上没这么简单，因为之前我们也做过规范变换下的例子，实践证明规范变换下，对经典电动力学没有影响，但是却对波函数有相位的影响。

考虑薛定谔方程和其解，记为

$$i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha(x,t)}{\partial t} = H\psi_\alpha(x,t)$$

我们可以证明 $\psi_{\tilde{\alpha}} = \psi^*_\alpha(x,-t)$ 也是该薛定谔方程的解，证法很简单，首先取复共轭

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*_\alpha(x,t)}{\partial t} = H\psi^*_\alpha(x,t)$$

左右统一改变 $t \to -t$ ，得到

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha^*(x,-t)}{\partial(-t)} = H\psi_\alpha^*(x,-t)$$

此时左边负号和分母的负号抵消，于是此时波函数$\psi_{\tilde{\alpha}} = \psi_\alpha^*(x,-t)$满足薛定谔方程的形式，得证

即两个波函数都满足薛定谔方程，只是这个新的波函数的时间变量是取反号的，因此这就是说 $\psi_{\tilde{\alpha}}$ 是 $\psi_\alpha^*(x,-t)$ 的反转态，很容易进一步取模得到

$$|\psi_{\tilde{\alpha}}(x,\Delta t)|^2 = |\psi_\alpha^*(x,-\Delta t)|^2 \to |\psi_\alpha(x,-\Delta t)|^2$$

意思就是，反转态的波函数演化Δt相当正常波函数倒着演化

时间反演算符的定义

我们需要更系统的描述时间的反演，因此考虑定义时间反演算符 Θ 可以对波函数进行反演操作

$$\Theta|\alpha\rangle = |\tilde{\alpha}\rangle$$

当 $t=0$ 时，态 $|\alpha\rangle$ 是由前一步 $t=-\delta t$ 的态 $|-\delta t\rangle$演化而来，写为时间演化算符形式

$$|\alpha\rangle = U|-\delta t\rangle = \left(1-\frac{iH}{\hbar}\delta t\right)|-\delta t\rangle$$

考虑时间演化算符的厄米性质 $U^\dagger U = \mathbb{I}$ ，因此左乘 $U^\dagger$ 得

$$\left(1+\frac{iH}{\hbar}\delta t\right)|\alpha\rangle = |-\delta t\rangle$$

而 $t=\delta t$ 时的反转态波函数 $\Theta|-\delta t\rangle$(注意这里反转态波函数正着走δt表现在参数上取负号的) 是由$t=0$时的反转态波函数$\Theta|\alpha\rangle$ 演化而来

$$\Theta|-\delta t\rangle = U\Theta|\alpha\rangle = \left(1-\frac{iH}{\hbar}\delta t\right)\Theta|\alpha\rangle$$

现在这个式子可以利用之前左乘厄米时间演化算符的式子进一步化简，注意到之前的式子相当于给出了$|-\delta t\rangle$是如何展开的，因此把展开带入到这里的式子，得到

$$\Theta\left(1+\frac{iH}{\hbar}\delta t\right)|\alpha\rangle = \left(1-\frac{iH}{\hbar}\delta t\right)\Theta|\alpha\rangle$$

约掉其中的 1 ，得到 $\Theta iH|\alpha\rangle = -iH\Theta|\alpha\rangle$ 该式子需要对所有 $|\alpha\rangle$ 成立，因此这相当于算符部分等价，即

$$\Theta iH = -iH\Theta$$

似乎按照正常的逻辑，我们会再次约掉虚数i，由此我们可以推导出$-H\Theta = \Theta H$

这意味着记能量态本征值 $H|n\rangle = E_n|n\rangle$的情况下 ，利用上面的算符等价关系就有

$$H\Theta|n\rangle = -\Theta H|n\rangle = -\Theta E_n|n\rangle = -E_n(\Theta|n\rangle)$$

这个式子意味着 Θ 使能量本征态 $|n\rangle$ 变为一个新的也是哈密顿算符的本征态$\Theta|n\rangle$，只是这个本征态的期望值是原本本征态的负数。但这是会有非常多的反例，比如能量的平面波本征态，显然时间反演算符只是把其方向变了，那么其能量怎么会变为负数呢？因此出现矛盾了，上面我们的“算符等价关系”，实际上是出问题了的。

实际上，上面消去 i 是有误的，我们的时间反演算符可以分为两个部分 $\Theta = UK$，其中U承担了幺正性 $U^\dagger U = \mathbb{I}$， K 表示取复共轭算符

那么此时有 $\Theta iH|\alpha\rangle = -i\Theta H|\alpha\rangle$ 则此时再消去$-i$，就会得到$[H,\Theta] = 0$对易式，那么再代入能量本征态进行演算，就不会出现上面的负的能量的矛盾了 。下面我们讨论其复共轭算符的性质

幺正算符要满足 $U^\dagger U = 1$ 是因为新波函数一般要满足内积相比于旧波函数不变的约束

$$\langle\tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle = \langle\beta|U^\dagger U|\alpha\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle$$

但若我们这里放宽约束，只保证模不变，即允许

$$|\langle\tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle| = |\langle\beta|\alpha\rangle|$$

就够了，那么这个时候我们不一定再次需要 $U^\dagger U = 1$ 了。因为我们只要模不变，因此就算内积变为了原本内积的复数，也无所谓，也是满足模不变的。

即这种情况下，$\langle\tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$

因此我们定义复共轭算符，其会把遇到的任意系数变为复共轭(下面a和α长得比较像，要区分一下)

$$K|\alpha\rangle = K\sum_{a'}|a'\rangle\langle\alpha|a'\rangle = \sum_{a'}\langle\alpha|a'\rangle^* K|a'\rangle$$

以及对于波函数的叠加系数也是一样的

$$Kc|\alpha\rangle = c^*K|\alpha\rangle$$

一般认为复共轭算符不改变基矢 $K|a'\rangle = |a'\rangle$ ，由此我们的时间反演算符写为 $\Theta = UK$，对波函数的作用就有

$$\begin{aligned}\Theta(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) = UK(c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle) &= c_1^*UK|\alpha\rangle + c_2^*UK|\beta\rangle \\ &= c_1^*U|\alpha\rangle + c_2^*U|\beta\rangle\end{aligned}$$

我们把K这类作用后会取复共轭的算符称为反线性操作，当然，由于$\Theta = UK$是由线性操作和反线性操作叠加构成的，可以证明Θ也是反线性操作。

下面我们进一步讨论，考虑时间反演态波函数如何用基矢展开

$$|\tilde{\alpha}\rangle = \Theta|\alpha\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* \Theta|a'\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\alpha\rangle^* U|a'\rangle$$

类似地显然会有左矢的展开,注意这里系数是复共轭的复共轭即可

$\langle\tilde{\beta}| = \sum_{a''} \langle a''|\beta\rangle\langle a''|U^\dagger$

则现在内积 $\langle\tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle = \sum_{a''}\sum_{a'} \langle a''|\beta\rangle\langle a''|U^\dagger U|a'\rangle\langle a'|\alpha\rangle^*$

利用 $U^\dagger U = 1$ 后 利用 $\langle a''|a'\rangle$ 正交归一性 $\delta_{a'',a'}$ 消去一重求和，得到

$$\langle\tilde{\beta}|\tilde{\alpha}\rangle = \sum_{a'} \langle a'|\beta\rangle\langle a'|\alpha\rangle^* = \sum_{a'} \langle a'|\beta\rangle\langle\alpha|a'\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$$

即内积在时间反演变换后变为了原本的复共轭，这意味着我们的时间反演变换只保模。当然了，这在实数情况下自然无影响

总之，由此， $\mathit{\Theta} = UK$ 是一个反幺正算符(反线性的幺正算符)，由此原来的冲突解决了，$[\mathit{\Theta}, H] = 0$对易关系成立了

算符的时间反演奇偶性

考虑一个有用的定理：

$$\langle\beta|A|\alpha\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\mathit{\Theta} A^\dagger \mathit{\Theta}^{-1}|\tilde{\beta}\rangle$$

其中一般A 常常是力学量，自动满足 $A^\dagger = A$ ，当然了上面的式子成立的条件并不需要这个厄米性质。

证明： 设算符的操作会对波函数进行变换得到新的波函数
$|\gamma\rangle \equiv A^\dagger|\beta\rangle$ 以及 $\langle\gamma| = \langle\beta|A$

那么我们的式子可以进行重写

$$\begin{aligned}\langle\beta|A|\alpha\rangle = \langle\gamma|\alpha\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\tilde{\gamma}\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\mathit{\Theta}|\gamma\rangle &= \langle\tilde{\alpha}|\mathit{\Theta} A^\dagger|\beta\rangle \\ &= \langle\tilde{\alpha}|\mathit{\Theta} A^\dagger \mathit{\Theta}^{-1}\mathit{\Theta}|\beta\rangle \\ &= \langle\tilde{\alpha}|\mathit{\Theta} A^\dagger \mathit{\Theta}^{-1}|\tilde{\beta}\rangle\end{aligned}$$

其中第二行插入了单位算符，这是很自然的因为任意算符总有逆算符使得其跟自己乘在一块构成单位算符，因此就拿到了最后一行，也就是原命题得证，

尽管 A 不一定有 $A^\dagger=A$ 时，但是下面我们讨论的奇偶性，简单起见都是先假定$A^\dagger=A$的，如果不是，那么过程是类似地，因此简单起见就先假定厄米了。在上述定理基础上

若 $\Theta A\Theta^{-1}=A$ 我们称这个算符具有时间反演的偶对称性，$\Theta A\Theta^{-1}=-A$ 反之是奇的，当然可能会有非奇非偶的算符，不过我们先考虑这两种特例。

一个简单的例子，偶对称性比如坐标算符 $\langle\alpha|\vec{x}|\alpha\rangle=\langle\tilde{\alpha}|\Theta\vec{x}\Theta^{-1}|\tilde{\beta}\rangle=+\langle\tilde{\alpha}|\vec{x}|\tilde{\alpha}\rangle$ 后者对应动量算符 $\langle\alpha|P|\alpha\rangle=-\langle\tilde{\alpha}|P|\tilde{\alpha}\rangle$

这个性质应该是比较显然的，因为经典力学里的时间反演确实是坐标不动，速度取反。当然了严格的证明也可以，只需要把波函数展开到坐标表象即可，由于坐标本征值都是实数，因此上面的反线性关系无法影响坐标本征值，由此自然就得证偶对称性。而动量的话，直接在动量本征态可能不太好说，因此一般在动量本征态插入坐标基单位算符转化为平面波，平面波导致带来的虚数i自然就会影响成奇对称性。

或者还有一种方法证明动量算符是奇宇称的，考虑对易关系的作用

$$[X_i,P_j]=i\hbar\delta_{ij}\qquad[X_i,P_j]\,|\alpha\rangle=i\hbar\delta_{ij}|\alpha\rangle$$

则对这个对易关系的结果作用时间反演

$$\Theta\,[X_i,P_j]\,|\alpha\rangle=\,\Theta i\hbar\delta_{ij}|\alpha\rangle=-i\hbar\delta_{ij}\,\Theta|\alpha\rangle$$

由于对易关系的结果带了i，因此最后结果就是对易关系的基础上带了个负号

但是我们换一种过程，考虑直接把对易关系展开，然后插入很多单位算符，此时得到

$$\Theta\,[X_i,P_j]\,|\beta\rangle=\left[\Theta(X_i\Theta^{-1}\Theta P_j-P_j\Theta^{-1}\Theta X_i)\Theta^{-1}\right]\,\Theta|\beta\rangle$$

然后利用坐标算符是偶对称 $\Theta\vec{x}\Theta^{-1}=\vec{x}$ 消掉一部分，再假设动量算符是奇宇称的也类似地消除只是多个负号，得到

$$[X_i(-P_j)-(-P_j)X_i]\,\Theta|\beta\rangle=-\,[X_iP_j-P_jX_i]\,\Theta|\beta\rangle=-i\hbar\delta_{ij}\,\Theta|\beta\rangle$$

上面提取负号发现这正是对易关系的写法，因此对易关系写出来，就拿到了最终的答案，我们发现这跟上面的另一种过程的结果是自洽的，没问题——只要动量算符是奇宇称的。

可是一旦动量算符是偶宇称的，那么这种方法最后拿出来的对易关系就没有负号了，就跟之前冲突了。因此由对易关系，这可以导出动量算符是奇宇称。

我们再看看别的，比如角动量，可以证明 $\Theta\vec{\boldsymbol{J}}\Theta^{-\mathbf{1}}=-\vec{\boldsymbol{J}}$ 是奇的，这可以从经典的角动量 $\vec{J}=\vec{x}\times\vec{p}$ 类比来，坐标偶动量奇因此角动量奇，但是这个类比或许有时不恰当，因为量子下这个$\vec{\boldsymbol{J}}$也可能对应自旋角动量，这就没有经典对应了。

不过严格点证明也没问题，也从对易出发，考虑 $[J_i,J_j]\,|\alpha\rangle=i\hbar\epsilon_{ijk}J_k|\alpha\rangle$

则 $\Theta\left[J_i, J_j\right]|\alpha\rangle=\Theta i \hbar \epsilon_{ijk} J_k|\alpha\rangle=-i \hbar \epsilon_{ijk} \Theta J_k \Theta^{-1} \Theta|\alpha\rangle$

注意跟之前不同，这里对于关系的结果里不止含有虚数i，还含有另一个方向的角动量算符，因此我们走到这一步就走不动了，因为不知道其是寄的还是偶的，先放着。我们看看另一条展开对易关系插入单位算符的做法，我们会得到

$$\left[\Theta\left(J_i \Theta^{-1} \Theta J_j-J_j \Theta^{-1} \Theta J_i\right) \Theta^{-1}\right] \Theta|\alpha\rangle=\left[J_i, J_j\right] \Theta|\alpha\rangle=i \hbar \epsilon_{ijk} J_k \Theta|\alpha\rangle$$

无论奇偶，总会因 $J_i J_j$ 总之成对出现，因此上面在进行消除的时候，偶对称性导致正号保持，奇对称性也会负负得正保持正号，因此方括号的内容再写回对易式的形式，就拿到了右边的结果。

又因为这个结果要跟之前走不下去的形式 $-i \hbar \epsilon_{ijk} \Theta J_k \Theta^{-1} \Theta|\alpha\rangle$ 相等

因此只能 $-\Theta J_k \Theta^{-1}=J_k$，这才能使得上面两个式相等，否则如果是偶的，那么符号就对不上了。

第二十三讲

坐标与动量表象的波函数的时间反演

考虑之前的坐标算符的偶性质 $\Theta \vec{X} \Theta^{-1}=\vec{X}$ 我们对坐标波函数 $\langle\vec{x} | \alpha\rangle=\psi_\alpha(\vec{x})$ 会有

$$\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{x})=\psi_\alpha^*(\vec{x})$$

严格的证明如下，考虑将波函数展开到坐标基 $|\alpha\rangle=\int d^3 x^{\prime}\left|x^{\prime}\right\rangle\left\langle x^{\prime} | \alpha\right\rangle=\int d^3 x^{\prime} \psi_\alpha(\vec{x})\left|x^{\prime}\right\rangle$

那么时间反演波函数的展开除了写为 $|\tilde{\alpha}\rangle=\int d^3 x^{\prime} \psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{x})\left|x^{\prime}\right\rangle$ 外，还可以写为

$$\begin{aligned}
|\tilde{\alpha}\rangle=\Theta|\alpha\rangle & =\Theta \int d^3 x^{\prime}\left|x^{\prime}\right\rangle\left\langle x^{\prime} | \alpha\right\rangle \\
& =\int d^3 x^{\prime}\ \Theta\left(\left\langle x^{\prime} | \alpha\right\rangle\left|x^{\prime}\right\rangle\right) \\
& =\int d^3 x^{\prime}\left\langle x^{\prime} | \alpha\right\rangle^* \Theta\left|x^{\prime}\right\rangle \\
& =\int d^3 x^{\prime}\ \psi_\alpha^*(\vec{x})\left|x^{\prime}\right\rangle
\end{aligned}$$

其中第二行利用了反演算符穿透积分号，第三行将其作用完展开系数取复共轭，然后第四行将展开系数写成坐标波函数的定义，并且利用之前提到的 $\Theta\left|x^{\prime}\right\rangle=\left|x^{\prime}\right\rangle$基矢的时间反演不变性，于是观察形式跟之前的直接坐标基展开，就得到了展开系数(展开系数就是坐标波函数的定义)对应的关系，于是证毕。

若坐标基是球谐函数的形式 $\psi_{nlm}=R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

此时进行上述的反演，由于球谐函数的形式下 R_{nl} 是实数，故取复共轭只对角度取

$$\psi_{nlm}^* = R_{nl}(r)Y_{lm}^*(\theta,\varphi) = R_{nl}(r)(-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi)$$

上述利用了球谐函数复共轭的数学性质，因此对球谐函数形式的坐标基取复共轭相当于把 m 变为 $-m$，这是角动量的 z 分量，也即相当于把角动量分量取负。

定理：无自旋下，记能量本征态和本征值 $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ 是无简并的，如果此时系统有对易关系成立 $\Theta H = H\Theta$

则可以得到时间反演算符的作用结果相当于相位因子 $\Theta|n\rangle = |n\rangle e^{i\delta}$

证明： 对 $H\Theta|n\rangle$ 利用上述对易关系即可

$H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = \Theta E_n|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle$

这说明 $\Theta|n\rangle$ 仍然是 H 的本征态，又因为体系是无简并的，因此这个变换后的态$\Theta|n\rangle$，必定是原态的一个叠加了相位因子 $e^{i\delta}$的态

当然了这个定理有点无聊，因为任何的算符如果满足上面的对易关系并且体系无简并，最终结果都会是一个相位因子，不过我们这里特地证明一次，就是因为后续加了自旋后的讨论，我们先放一边。

回到动量表象的波函数的时间反演上，我们看看动量波函数的时间反演会是如何的结果，记展开

$$|\alpha\rangle = \int d^3p|p\rangle\langle p|\alpha\rangle = \int d^3p\phi_\alpha(p)$$

则类似之前，变换后的波函数除了基本的展开$|\tilde{\alpha}\rangle = \int d^3p\phi_{\tilde{\alpha}}(p)$外，还可以展开为

$$\begin{aligned}
|\tilde{\alpha}\rangle = \Theta|\alpha\rangle &= \int d^3p\ \Theta|p\rangle\langle p|\alpha\rangle \\
&= \int d^3p\ \langle p|\alpha\rangle^*\Theta|p\rangle \\
&= \int d^3p\ \langle p|\alpha\rangle^*|-p\rangle \\
&= -\int_{-\infty} d^3(-p)\ \langle p|\alpha\rangle^*|-p\rangle \\
&= -\int_{+\infty} d^3p'\ \langle -p'|\alpha\rangle^*|p'\rangle \\
&= \int_{-\infty} d^3p'\ \langle -p'|\alpha\rangle^*|p'\rangle \\
&= \int_{-\infty} d^3p'\ \psi_\alpha^*(-\vec{p})|p'\rangle
\end{aligned}$$

其中注意第三行动量基矢被时间反演算符作用是要反向的，因为之前讨论过坐标和动量的相异之处，然后补出两个负号来，令新的积分变量得到第五行，此时注意积分限的改变，因此颠倒积分限得到第六行，此

时写成动量波函数的形式就得到结果, 那么对照结果和之前的直接展开，这就证明了 $\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{p})=\psi_{\alpha}^{*}(-\vec{p})$，即动量波函数的时间反演除了取复共轭外还要取反

这是很合理、也必然的，还有一种证法，可以借助坐标波函数的性质，考虑插入坐标单位算符，并利用平面波表达式

$$\psi_{\alpha}(x')=\langle x'|\alpha\rangle=\int d^3p''\langle x'|p''\rangle\langle p''|\alpha\rangle=\int dp''\frac{e^{ip''x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\phi_{\alpha}(p'')$$

而由于时间反演的坐标波函数是取复共轭，因此可以利用上面的式子

$$\psi_{\tilde{\alpha}}(x')=\psi_{\alpha}^{*}(x')=\int dp'\frac{e^{-ip'x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\phi_{\alpha}^{*}(p')$$

类似地补两个负号，然后换元，然后积分限操作，最终得到

$$\psi_{\tilde{\alpha}}(x')=-\int d(-p')\frac{e^{-ip'x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\phi_{\alpha}^{*}(p')=\int dp''\frac{e^{ip''x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\phi_{\alpha}^{*}(-p'')$$

而另一方面如果对时间反演态波函数直接在坐标基展开，只是换个标记，会得到

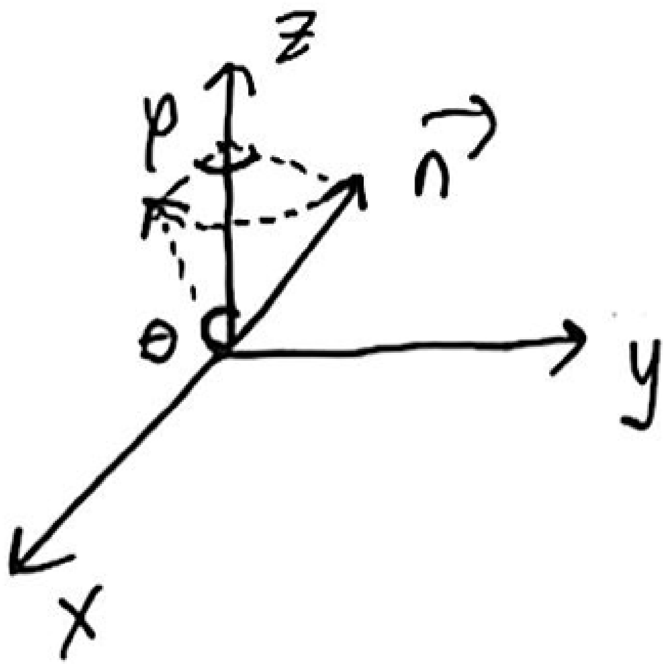
$$\psi_{\tilde{\alpha}}(x')=\langle x'|\tilde{\alpha}\rangle=\int d^3p''\langle x'|p''\rangle\langle p''|\tilde{\alpha}\rangle=\int dp''\frac{e^{ip''x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\phi_{\tilde{\alpha}}(p'')$$

对比上面两种形式的展开，只有动量波函数是不一样的，因此要求其一致，就有了 $\psi_{\tilde{\alpha}}(\vec{p})=\psi_{\alpha}^{*}(-\vec{p})$

56.时间反演算符的表示

我们现在只知道时间反演算符是反线性操作，是一类比较新颖的算符，然后我们讨论了一下坐标动量和角动量算符的奇偶性，以及讨论了坐标波函数动量波函数的变换，但是我们不知道时间反演算符的具体形式，因此我们考虑左右矢时间反演态波函数的具体表示

考虑 $S=\frac{1}{2}$ 系统的时间反演的例子



定义一个方向任意的自旋态 $|\vec{n},+\rangle$ ，如图所示由一个初始方向z轴的基矢量的旋转得到

$$|\vec{n},+\rangle=e^{-\frac{iS_z\varphi}{\hbar}}e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}|+\rangle$$

使用沿着其方向的自旋算符进行测量，自然其就是该方向自旋算符的本征态，其本征值自然是

$$\vec{S}\cdot\vec{n}|\vec{n},+\rangle=S_{\vec{n}}|\vec{n},+\rangle=\frac{\hbar}{2}|\vec{n},+\rangle$$

由于之前说过角动量是对时间反演的奇性质的，因此

$$S_n\Theta|\vec{n},+\rangle=-\Theta S_n|\vec{n},+\rangle=-\frac{\hbar}{2}\Theta|\vec{n},+\rangle$$

由此可知 $\Theta|\vec{n},+\rangle$ 也为 S_n 本征态，由于本征值变负，故不妨记作

$$\Theta|\vec{n},+\rangle=\eta|\vec{n},-\rangle$$

其中η是一个任意的模为一的数，即是一个相位

下面我们考虑在时间反演波函数中代入上面旋转的定义，并且插入单位算符，有

$$\Theta|\vec{n},+\rangle=\Theta e^{-\frac{iS_z\varphi}{\hbar}}\Theta^{-1}\Theta e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}\Theta^{-1}\Theta|+\rangle$$

其中可以证明 $\Theta e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}\Theta^{-1}=e^{\frac{iS_y\theta}{\hbar}}$ ，这是因为对于自旋二分之一的例子，把角动量算符可以写成泡利算符

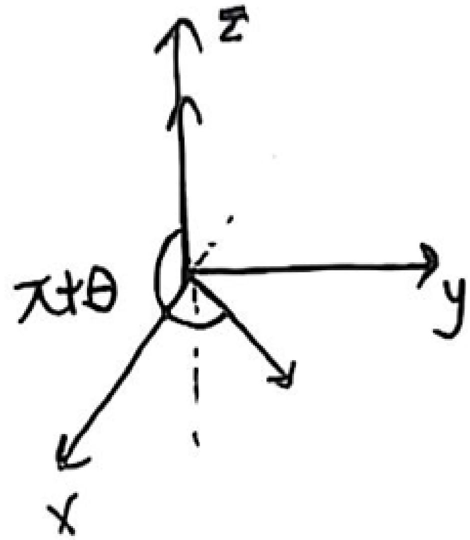
$$e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}=\cos\frac{\theta}{2}-i\sin\frac{\theta}{2}\sigma_y$$

对其作用 Θ以及Θ^{-1}，第一项自然无所谓，但是第二项，首先由于其反线性性质，会使 i变号，但此外 σ_y 作为角动量算符，又会变号一次，因此整体不变号，因此整个算符不变号。对于自旋非二分之一的例子，尽管无法写成这种泡利矩阵的形式，但是这个结论不变，因为一开始指数上面又带虚数又带角动量算符，这两个的性质已经可以保证负负得正了。对于其他方向的角动量算符，也一样。

因此 ΘS_n 可以一路穿透旋转部分，最终 Θ 直接作用于 $|\vec{n},+\rangle$ 上

$$\Theta|\vec{n},+\rangle = \Theta e^{-\frac{iS_z\varphi}{\hbar}}\Theta^{-1}\Theta e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}\Theta^{-1}\Theta|+\rangle = e^{-\frac{iS_z\varphi}{\hbar}}e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}\Theta|+\rangle$$

我们接下来考虑向下自旋的例子，其可以表示为



$$|\vec{n},-\rangle = e^{\frac{-iS_z\varphi}{\hbar}}e^{\frac{-i(\pi+\theta)S_y}{\hbar}}|+\rangle = e^{\frac{-iS_z\varphi}{\hbar}}e^{\frac{-iS_y\theta}{\hbar}}e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}}|+\rangle$$

即从一开始的z正方向，第一次绕y轴旋转的时候，多转了角度π，那么由此得到的最终矢量会跟之前的正方向矢量关于xy平面对称，这没啥好说的，因为向上向下自旋确实反映在空间里就是这样的。

利用基本的自旋算符定义，在二分之一系统下 $e^{\frac{-iS_y\pi}{\hbar}} = -i\sigma_y$

则有将这个替换之前的旋转部分得到

$$|\vec{n},-\rangle = e^{\frac{-iS_z\varphi}{\hbar}}e^{\frac{-iS_y\theta}{\hbar}}(-i\sigma_y)|+\rangle$$

对比之前我们曾经有过的两个结论

$$\Theta|\vec{n},+\rangle = \eta|\vec{n},-\rangle$$

$$\Theta|\vec{n},+\rangle = e^{-\frac{iS_z\varphi}{\hbar}}e^{-\frac{iS_y\theta}{\hbar}}\Theta|+\rangle$$

由此我们就确认了 $\Theta = -i\sigma_y\eta K$

注意这里额外补了一个K是因为之前讨论过时间反演算符必须是由一个幺正算符U和一个反线性算符组成，由于直接从上面推导出来的部分只能定下幺正部分$-i\sigma_y\eta$,因此必须额外补一个K，才能满足时间反演算符的性质

二分之一自旋系统演算验证

我们考虑在一个实际例子里进行运算，将任意的自旋态写为列矩阵的形式

$$|\vec{n},+\rangle = \chi(\vec{n},+) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}$$

则作用时间反演算符

$$(-i\sigma_y\eta\ K)\chi(\vec{n},+) = -i\sigma_y\eta\ \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\varphi}{2}} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{-\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix} = \eta\ \begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \\ \cos\frac{\theta}{2}e^{\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix} = \eta\ \chi(\vec{n},-)$$

上面稍微跳过了泡利矩阵$-i\sigma_y$的运算过程，因为这个矩阵实际上作用就是交换分量(有一项带负号)，更一般地，对于一般的叠加态的态矢量也会交换上下自旋，注意η是一个复数，其模是一，即$|\eta|^2=1$

那么此时作用一次时间反演得到

$$\Theta(c_1|+\rangle + c_2|-\rangle) = (c_1^*|-\rangle - c_2^*(|+\rangle))\eta$$

则作用第二次，注意非线性算符对复数的共轭操作，得到

$$\Theta^2(c_1|+\rangle + c_2|-\rangle) = -(c_1^*|+\rangle + c_2^*|-\rangle)\eta^*\eta$$

即连续反转两次，体系没有恢复，会多出一个 -1的相位

这跟之前普通无自旋系统不同，因为在那个系统里，时间反演对波函数顶多是一个相位操作，或者是一个取波函数复共轭的操作，那么会有 $\Theta^2\psi=\Theta\psi^*=\psi$

可以推广，对 自旋j 是半奇数的粒子，即 $j=\frac{2n+1}{2},n\in\mathbb{Z}$ 的粒子，都有 $\Theta^2=-I$

而 $j\in\mathbb{Z}$ 的粒子，则 $\Theta^2=I$

证明如下；考虑 $\Theta=\eta e^{\frac{-i\pi J_y}{\hbar}}K$
展开到球谐函数下

$\Theta|\alpha\rangle = \Theta\sum_m|im\rangle\langle im|\alpha\rangle = \eta\sum_m e^{\frac{-i\pi J_y}{\hbar}}|jm\rangle\langle im|\alpha\rangle^*$

其中方便起见，投影取 $|im\rangle$ 为 J_y 的本征态，即 $e^{\frac{-i\pi J_y}{\hbar}}|im\rangle = e^{\frac{-i\pi m}{\hbar}}|im\rangle$

则 $\Theta|\alpha\rangle = \eta\sum_m e^{\frac{-i\pi m}{\hbar}}|im\rangle\langle im|\alpha\rangle^*$

那么再次作用就会得到 $\Theta^2|\alpha\rangle = \eta^*\eta\sum_m e^{\frac{-i2\pi m}{\hbar}}|im\rangle\langle im|\alpha\rangle$

显然当 j 为整数时，$m\in\mathbb{Z}$，有 $e^{\frac{-i2\pi m}{\hbar}}=1$，则 $\Theta^2|\alpha\rangle=|\alpha\rangle$，有 $\Theta^2=I$

而 j 为半奇数时，则有 $e^{\frac{-i2\pi m}{\hbar}}=-1$，则 $\Theta^2=-I$

接下来，考虑哈密顿 $H=\frac{p^2}{2m}+e\phi(\vec{r})$ ，这是一个有电场 $\vec{E}$ 无磁场 $\vec{B}$ 的系统 ，显然这个系统有 $\Theta H=H\Theta$成立，因为这里动量平方算符显然跟时间反演负负得正对易，而标势算符是坐标算符的函数因此也对易，因此这个对易关系自然可以导出 ψ_{nlm} 和 时间反演下的波函数ψ^*_{nlm} 是简并的

但需注意由 H 构成的时间演化算符 U 不具有对易关系 $\Theta U\neq U\Theta$，这可以从时间演化算符的构成，指数上带虚数i而很好的证明。

Kramers 简并

回到上述 j 对 Θ^2 的影响，半奇数和整数自旋的例子，可以统一可归结为一个式子

$$\Theta^2=(-1)^{2j}$$

由此我们可以讨论一个话题: Kramers 简并

因为考虑具有反演对称性的态，即满足$\Theta H=H\Theta$的系统，此时有 $\Theta|n\rangle$ 也是 H 的本征态，本征值也是 E_n

若体系是非简并的，那么此态必须与原态相同或至多相差一个相位因子 $\Theta|n\rangle=|n\rangle e^{i\delta}$

则反演两次的结果将会是

$$\Theta^2|n\rangle=\Theta(|n\rangle e^{i\delta})=e^{-i\delta}\Theta|n\rangle=e^{-i\delta}e^{i\delta}|n\rangle=|n\rangle$$

即无论如何都会导致 $\Theta^2=I$，只要该系统是无简并的，那么上面 $\Theta|n\rangle$ 至多差因子，那么 Θ^2 不会出现 -1 的可能性

故对于 j 半整数的系统，我们之前又证明了会有 $\Theta^2=-I$，故由此我们可以这样的系统一定是存在简并的，否则就会出现悖论。

不过如果体系加入了磁场，则情况不同，例如

若H 中有自旋受到磁场影响 $\vec{S}\cdot\vec{B}$，或者动量受到磁场影响 $\vec{p}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{p}\leftarrow\left(\vec{p}+\frac{ie\vec{A}}{\hbar c}\right)^2$

由于 $\vec{p}$ 与 $\vec{S}$ 都是对时间反演奇的，如果说$\vec{B},\vec{A}$ 外场一般认为反演不改变外场 ，那么此时哈密顿就会因为这一些部分，导致$[H,\Theta]\neq 0$

类似地此时简并也不会出现，比如在之前二分之一自旋的系统中，时间反演算符将$|+\rangle$ 变为 $\Theta|+\rangle=|-\rangle$ ，这两个态在无磁场的时候确实是简并，不过加入磁场后，就不简并了，也就是说 Kramers 简并在外磁场

中解除（be lifted）

当然了，如果对整个世界，即认为外电场外磁场构成的电子也进行反演，那么此时外场也是奇的，那么自然那么 $[H, \Theta] = 0$就又成立了，不过一般不会这么考虑问题。

作业十五——期末考试

- 1.（30分）
  (a) 利用 J_z 时间反演为奇，证明 $\Theta|j,m\rangle = c|j,-m\rangle$，其中 c 为常数.
  (b) 再利用 $J_\pm|jm\rangle = e^{i\delta}c_\pm(j,m)|jm\pm1\rangle$，进一步证明:
$$\Theta|j,m\rangle = e^{i\delta}(-1)^m|j,-m\rangle$$
- 2.（30分）
  一个无自旋粒子束缚在固定点，其束缚势能 $V(\boldsymbol{x})$ 不是中心势，故能级都是非简并的. 利用时间反演对称性证明 $\langle \boldsymbol{L}\rangle = 0$.
- 3.（40分）
  三个 $S=1/2$ 粒子构成的系统，哈密顿量为
$$H = J(\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_2\cdot\boldsymbol{S}_3 + \boldsymbol{S}_3\cdot\boldsymbol{S}_1)$$
  (1) 请问系统是否具有时间反演不变性?
  (2) 能级是否简并?

终于到了最后一次作业，也是期末考试。跟平常作业感觉看起来难度没啥差别。

第一题

首先第一题，要证明时间反演算符的作用等价于一个态的变换，这个其实在喀老师的高量教材里是很常见的技巧，整个一二章都在玩这个，借助对易关系即可。

考虑角动量本征态 $|j,m\rangle$，其对应的角动量算符，一个是z分量一个是平方算符，会满足：

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

然后就是经典的应用 Θ 到 $J_z|j,m\rangle$：

$$\Theta(J_z|j,m\rangle) = \Theta(m\hbar|j,m\rangle) = m\hbar\Theta|j,m\rangle$$

其中用到m 为实数，故 $m^* = m$

利用时间反演对 J_z 是奇的，因此直接互换算符位置补负号：

$$\Theta(J_z|j,m\rangle) = -J_z(\Theta|j,m\rangle).$$

结合上述两式，也就是说我们要满足：

$$m\hbar\Theta|j,m\rangle = -J_z(\Theta|j,m\rangle),$$

这表明 $\Theta|j,m\rangle$ 也是 J_z 的一个本征态，并且这个态的本征值为 $-m\hbar$，其实到这里就差不多应该结束了，但是为了保险起见，我们最好考虑一下角动量平方算符，再走一下上面的流程

考虑 J^2，时间反演下，$\mathbf{J}$ 为奇算符，故 $\Theta\mathbf{J}\Theta^{-1} = -\mathbf{J}$，因此平方算符负负得正，这很显然，简单写写：

$$\Theta J^2\Theta^{-1} = (\Theta\mathbf{J}\Theta^{-1})\cdot(\Theta\mathbf{J}\Theta^{-1}) = (-\mathbf{J})\cdot(-\mathbf{J}) = J^2$$

作用 Θ 到 $J^2|j,m\rangle$：

$$\Theta(J^2|j,m\rangle) = \Theta(j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle) = j(j+1)\hbar^2\Theta|j,m\rangle$$

同样利用了$j(j+1)\hbar^2$ 为实数，然后下面也是类似地：

$$\Theta(J^2|j,m\rangle) = J^2(\Theta|j,m\rangle)$$

故综上我们又得到了：

$$J^2(\Theta|j,m\rangle) = j(j+1)\hbar^2\Theta|j,m\rangle.$$

也就是说，$\Theta|j,m\rangle$ 也是 J^2 的本征态，本征值为 $j(j+1)\hbar^2$，这样就保险地证明了至少变换没有改变j的值，虽然说这好像是很显然的，不过我们还是保险起见证了一次

综上，$\Theta|j,m\rangle$ 是 J^2 和 J_z 的共同本征态，对应量子数 j 和 $-m$。因此可以表示为：

$$\Theta|j,m\rangle = c|j,-m\rangle$$

其中 c 为一个模为1的数，可以起到相位因子调制的作用?由于第二问是写出这个数的具体形式，因此这里不是一个平凡的模为一的数字，我们要用c_m下标 m 进行标记。

下面第二问，首先题目给定了升降算符的作用：

$$J_\pm|j,m\rangle = e^{i\delta}c_\pm(j,m)|j,m\pm 1\rangle,$$

这肯定是一个提示，那么我们只需要重走之前的路就好了，在此之前先明确一下

$c_\pm(j,m)$ 为实数，$c_\pm(j,m) = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}$

先研究一下升降算符的奇偶性，即 $\Theta J_\pm\Theta^{-1}$：

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$$

直接把上述定义丢进去

$$\begin{aligned}\Theta J_{\pm}\Theta^{-1} = \Theta(J_x \pm iJ_y)\Theta^{-1} &= \Theta J_x\Theta^{-1} \pm \Theta(iJ_y)\Theta^{-1} \\ &= \Theta J_x\Theta^{-1} \pm (\Theta i\Theta^{-1})(\Theta J_y\Theta^{-1}) \\ &= -J_x \pm (-i)(-J_y) \\ &= -(J_x \mp iJ_y) \\ &= -J_{\mp}\end{aligned}$$

也就是说，对上面的升降算符的结果分开来写，

$$\Theta J_+\Theta^{-1} = -J_x - iJ_y = -J_- \qquad \Theta J_-\Theta^{-1} = -J_x + iJ_y = -J_+$$

发现其既不是奇的也不是偶的，好吧可能这有点麻烦，但是至少是升降互换，应该可以利用先升再反演再降级的思路

考虑作用 J_+ 到 $|j,m\rangle$：

$$J_+|j,m\rangle = e^{i\delta}c_+(j,m)|j,m+1\rangle$$

应用 Θ，这里要利用之前第一问的结果：

$$\begin{aligned}\Theta(J_+|j,m\rangle) &= \Theta\left(e^{i\delta}c_+(j,m)|j,m+1\rangle\right) \\ &= e^{-i\delta}c_+(j,m)\Theta|j,m+1\rangle \\ &= e^{-i\delta}c_+(j,m)c_{m+1}|j,-m-1\rangle\end{aligned}$$

另一方面，这一次利用对易关系，把升算符改为降算符：

$$\Theta(J_+|j,m\rangle) = (-J_-)\Theta|j,m\rangle = (-J_-)c_m|j,-m\rangle$$

现在：

$$J_-|j,-m\rangle = e^{i\delta}c_-(j,-m)|j,-m-1\rangle$$

下面我们要作比较了，一个好事是标准系数满足

$$c_-(j,-m) = \hbar\sqrt{j(j+1)-(-m)(-m-1)} = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)} = c_+(j,m)$$

因此我们把降系数改为升系数，即：

$$J_-|j,-m\rangle = e^{i\delta}c_+(j,m)|j,-m-1\rangle$$

于是往回代入得：

$$\Theta(J_+|j,m\rangle) = -c_m e^{i\delta} c_+(j,m)|j,-m-1\rangle$$

跟之前另一种做法，现在可以进行比较，我们需要：

$$e^{-i\delta} c_+(j,m) c_{m+1}|j,-m-1\rangle = -c_m e^{i\delta} c_+(j,m)|j,-m-1\rangle$$

由于一般而言 $c_+(j,m) \neq 0$（考虑 $|m| < j$ ），消元，得：

$$e^{-i\delta} c_{m+1} = -c_m e^{i\delta} \implies c_{m+1} = -e^{2i\delta} c_m$$

这个递推关系表明：

$$c_{m+1}/c_m = -e^{2i\delta}$$

这里感觉已经快成功了，首先注意到这里相位因子其实有一个限制条件

我们考虑对m=0的态先升一次再紧接着降一次

$$J_- J_+|j,0\rangle = e^{2i\delta} c_+(j,0) c_-(j,1)|j,0\rangle.$$

其中系数

$$c_+(j,0) = \sqrt{j(j+1)}, \quad c_-(j,1) = \sqrt{j(j+1) - 1(1-1)} = \sqrt{j(j+1)}$$

代入上式得：

$$J_- J_+|j,0\rangle = e^{2i\delta} j(j+1)|j,0\rangle$$

虽然说实系数部分发生了变化，但是我们一般约定先升再降下相位是不变的，也就是这需要$e^{2i\delta} = 1$，因此递推关系现在只剩下了最核心的负一关系，也就是

$$c_{m+1}/c_m = -1$$

这就是说，系数会有正负交替的影响，并且肯定会有

$$c_{m+1}/c_{m-1} = -1 \times (-1) = 1$$

这就保证了关于$m = 0$的系数的对称性，如果说$m = 0$ 取的初始值是+1，那么$m = \pm 1$就是-1，那么$m = \pm 2$就是+1 。 但是注意，相对地，也可以说$m = 0$ 取的初始值是-1，这也是可能的。那么如何得到题目中的表达呢？注意题目中的相位因子也不过是一个虚拟的表达，因为其满足$e^{2i\delta} = 1$，我们完全可以令$\delta \to \delta + \pi$，这也是满足限制条件的，从而提取出多余的π部分，由此把整个式子变为对m=0时候取-1的形式，这都是无所谓的，只要满足对于m的取值正负号交替就行。

由此，就得到了题目中的正负号交替的形式，证毕。

第二题

角动量在时间反演下是奇的：

$$\Theta \boldsymbol{L} \Theta^{-1} = -\boldsymbol{L}$$

并且利用时间反演算符的反幺正性中的幺正性部分

$$\Theta^{\dagger} = \Theta^{-1}$$

那么，时间反演态 $|\tilde{\psi}\rangle = \Theta|\psi\rangle$ 的角动量期望值为：

$$\langle\tilde{\psi}|\boldsymbol{L}|\tilde{\psi}\rangle = \langle\psi|\Theta^{\dagger}\boldsymbol{L}\Theta|\psi\rangle = \langle\psi|\Theta^{-1}\boldsymbol{L}\Theta|\psi\rangle = \langle\psi|(-\boldsymbol{L})|\psi\rangle = -\langle\boldsymbol{L}\rangle$$

由于能级是非简并的，因此时间反演态 $\Theta\psi$ 作为一个新的态，其必须与原态 ψ 相同或者至多相差一个相位因子，即：

$$\Theta\psi = c\psi \qquad |c|^2 = 1$$

因此，时间反演态的角动量期望值为：

$$\langle\Theta\psi|\boldsymbol{L}|\Theta\psi\rangle = \langle c\psi|\boldsymbol{L}|c\psi\rangle = c^* c\langle\psi|\boldsymbol{L}|\psi\rangle^* = \langle\boldsymbol{L}\rangle^*$$

由上述两个结果可得：

$$\langle\boldsymbol{L}\rangle^* = -\langle\boldsymbol{L}\rangle$$

这表明 $\langle\boldsymbol{L}\rangle$ 是一个纯虚数。但另一方面，角动量算符 $\boldsymbol{L}$ 是厄米特的，作为一个物理量算符，其期望值 $\langle\boldsymbol{L}\rangle$ 必须是实数。

因此，唯一满足这两个条件的值是：

$$\langle\boldsymbol{L}\rangle = 0$$

原题证毕。

第三题

时间反演算符 Θ 对角动量算符是奇的，这是说过很多次的：

$$\Theta \boldsymbol{S}_i \Theta^{-1} = -\boldsymbol{S}_i$$

于是我们可以检查哈密顿量在时间反演下的变换，直接作用，插入单位算符，注意负负得正即可：

$$\Theta H \Theta^{-1} = J(\Theta \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \Theta^{-1} + \text{cyc.}) = J((-\boldsymbol{S}_1)\cdot(-\boldsymbol{S}_2) + \cdots) = J(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + \cdots) = H$$

所以非常显然总的哈密顿是对易的

$$\Theta H\Theta^{-1}=H \quad \Rightarrow \quad [H,\Theta]=0$$

- Kramers 简并定理:
  对于一个具有时间反演对称性的量子系统，若其总角动量（或等效总自旋）为半整数（即 $j=n+\frac{1}{2}$ ），则必然存在简并。

我们有三个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子，它们的总自旋可以耦合为：

- 先耦合两个自旋 $\frac{1}{2}$ 得到 $S=0$ 或 $S=1$，再与第三个自旋 $\frac{1}{2}$ 耦合，最终可能的总自旋为 $S=\frac{1}{2},\frac{3}{2}$

因此我们的系统必然会受到 Kramers 简并的影响，因此第二问，必定存在简并。当然了，我们直接详细计算一下验证一下。

每个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子有两个状态：$|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$。三粒子系统的直积基矢为：

$$|\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle, \quad \sigma_i=\uparrow .or. \downarrow$$

共有 $2^3=8$ 个基矢，记为：

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, \quad & |2\rangle &= |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, \\
|3\rangle &= |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad & |4\rangle &= |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, \\
|5\rangle &= |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, \quad & |6\rangle &= |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, \\
|7\rangle &= |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad & |8\rangle &= |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle.
\end{aligned}$$

单个大空间的自旋算符 $\boldsymbol{S}_i$ 为：

$$S_i^\alpha=\frac{1}{2}\sigma^\alpha\otimes I\otimes I, \quad \alpha=x,y,z,$$

其中 σ^α 是泡利矩阵，I 是 2×2 单位矩阵。显然三个子空间各自都有一套自旋算符：

- $S_1^x=\frac{1}{2}\sigma^x\otimes I\otimes I,$
- $S_2^x=\frac{1}{2}I\otimes\sigma^x\otimes I,$
- $S_3^x=\frac{1}{2}I\otimes I\otimes\sigma^x$

同理可得 S_i^y,S_i^z

然后把哈密顿里的点乘拆开，形式是

$$\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j=S_i^xS_j^x+S_i^yS_j^y+S_i^zS_j^z$$

例如第一个第二个粒子是：

$$\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 = \sigma^x \otimes \sigma^x \otimes I + \sigma^y \otimes \sigma^y \otimes I + \sigma^z \otimes \sigma^z \otimes I$$

$\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{S}_3$ 和 $\boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_1$是完全类似的形式

三个自旋 $\frac{1}{2}$ 可以耦合成总自旋 $S=\frac{3}{2}$（四重态）和 $S=\frac{1}{2}$（二重态 × 2)。具体耦合的系数和形式，这个可以查CG系数就行，任意一本初等量子力学教材都有

- 总自旋 $S=\frac{3}{2}$ 子空间（4维）

$$\begin{aligned}
|S=\frac{3}{2}, m=\frac{3}{2}\rangle &= |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, \\
|S=\frac{3}{2}, m=\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right), \\
|S=\frac{3}{2}, m=-\frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle\right), \\
|S=\frac{3}{2}, m=-\frac{3}{2}\rangle &= |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned}$$

- 总自旋 $S=\frac{1}{2}$ 子空间（4维）

$$\begin{aligned}
|S=\frac{1}{2}, m=\frac{1}{2}\rangle^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle\right), \\
|S=\frac{1}{2}, m=-\frac{1}{2}\rangle^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle\right), \\
|S=\frac{1}{2}, m=\frac{1}{2}\rangle^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right), \\
|S=\frac{1}{2}, m=-\frac{1}{2}\rangle^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle\right)
\end{aligned}$$

然后下一步，我们就大力出奇迹？直接展开算符为泡利矩阵硬算？这其实不是一个好思路，因为上面除了直积态好算之外，其他纠缠态的各项就会跟泡利矩阵纠缠在一起导致σ_x, σ_y要额外计算，这就有点棘手了。因此我们换个思路，考虑改写哈密顿

题目给出的哈密顿量为：

$$H = J(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{S}_3 + \boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_1)$$

定义总自旋：

$$\boldsymbol{S}_{\text{total}} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_3$$

对其平方得：

$$\boldsymbol{S}_{\text{total}}^2 = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_3)^2 = \boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + \boldsymbol{S}_3^2 + 2(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{S}_3 + \boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_1)$$

因此借助这个变换关系，代入原始哈密顿量：

$$H = J(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{S}_3 + \boldsymbol{S}_3 \cdot \boldsymbol{S}_1) = \frac{J}{2}\left(\boldsymbol{S}_{\text{total}}^2 - \boldsymbol{S}_1^2 - \boldsymbol{S}_2^2 - \boldsymbol{S}_3^2\right)$$

对于自旋 $S = \frac{1}{2}$ 粒子，角动量平方算符的期望值是：

$$\boldsymbol{S}_i^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$$

所以三个粒子的平方和为：

$$\boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + \boldsymbol{S}_3^2 = 3 \cdot \frac{3\hbar^2}{4}$$

于是哈密顿量变为：

$$H = \frac{J}{2}\left(\boldsymbol{S}_{\text{total}}^2 - 3 \cdot \frac{3}{4}\right).$$

- 在 $S = \frac{3}{2}$ 这个四重态的子空间
  因为 $\boldsymbol{S}_{\text{total}}^2 = S(S+1) = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} = \frac{15}{4}$，所以：

  $$H|_{S=3/2} = \frac{J}{2}\left(\frac{15}{4} - \frac{9}{4}\right) = \frac{3J}{4}$$

  即该子空间的本征值为 $\frac{3J}{4}$，四重简并。
- 在 $S = \frac{1}{2}$ 子空间
  类似地，对于 $S = \frac{1}{2}$，有：

  $$\boldsymbol{S}_{\text{total}}^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = \frac{3}{4},$$

  代入哈密顿量：

  $$H|_{S=1/2} = \frac{J}{2}\left(\frac{3}{4} - \frac{9}{4}\right) = -\frac{3J}{4}$$

  该子空间的本征值为 $-\frac{3J}{4}$，且每个 $S = \frac{1}{2}$ 子空间贡献二重简并，总简并度为 4。

最终本征值与本征态

- $E_1 = \frac{3J}{4}$：对应 $S = \frac{3}{2}$ 子空间
- $E_2 = -\frac{3J}{4}$：对应 $S = \frac{1}{2}$ 子空间

现在我们再回过头来看看是否满足Kramers 简并：

- $S=\frac{3}{2}$ 是半整数，四重简并；
- $S=\frac{1}{2}$ 同样为半整数，四重简并（两组二重简并）。

也就是说，本题中所有能级均为偶数重简并，这符合 Kramers 简并定理。成功完成。