

# 量子力学

PhyDuck

December 2022

# Preface

这是一篇以我自己对量子力学的理解为基础，以“会用量子力学解决一些问题”为目标的讲义，由于一些原因，也许不是很适合完全没学过量子力学的读者。（虽然我真的有在努力让没有接触过的人也能看明白!!）

本讲义将分为三个部分：

1. **理论**，该部分会主要阐述量子力学的理论框架，使用狄拉克符号建立起量子力学的形式；
2. **处理方法**（暂定这个名字），该部分会讨论一些量子力学的处理方法，比如如何处理多体问题（常用的二次量子化），如何处理在已知哈密顿量上加入小扰动的问题（微扰论）等等；
3. **应用**，该部分将在一些场景应用量子力学。

PhyDuck

December 2022

# Contents

<b>I 理论</b>	<b>1</b>
<b>1 量子力学的理论框架</b>	<b>2</b>
1.1 波函数, 态和态的表示	2
1.2 左矢	3
1.3 力学量与算符	4
1.3.1 本征矢	5
1.3.2 力学量的矩阵表示	6
1.4 表象	8
1.4.1 表象变换	8
<b>2 平移与动量</b>	<b>11</b>
2.1 连续谱与坐标	11
2.2 平移	12
2.3 动量-无穷小平移生成元	14
2.4 有限长度平移	15
2.5 坐标和动量表象	15
2.5.1 坐标表象	15
2.5.2 动量表象	17
2.5.3 坐标和动量表象波函数的关系	18
<b>3 时间演化-量子动力学</b>	<b>20</b>
3.1 时间演化算符	20
3.2 态的演化-哈密顿量本征态展开	22
3.3 守恒量	23
3.4 三种绘景	24

CONTENTS	0
3.4.1 薛定谔绘景	24
3.4.2 海森堡绘景	25
3.4.3 相互作用绘景	27
3.5 波动力学	28
<b>4 路径积分导论</b>	<b>30</b>
4.1 传播子	30
4.2 路径积分	31
4.3 回到经典情况	33
<b>5 角动量理论</b>	<b>36</b>
5.1 经典转动理论回顾	36
5.2 转动与角动量的量子理论	38
5.3 自旋与自旋 1/2 系统	39
5.4 角动量的本征值和本征态	42
5.5 轨道角动量	45
5.6 角动量的加法	46
5.6.1 轨道角动量与自旋角动量的加法	47
5.6.2 两个角动量的加法的普遍情况	47
5.6.3 自旋角动量的加法	50
<b>II 处理方法</b>	<b>51</b>
<b>1 定态微扰论</b>	<b>52</b>
1.1 定态微扰论 (非简并)	52
1.2 简并微扰论	54
<b>A 一些数学结论的证明</b>	<b>58</b>
A.1 对易子	58

Part I

理论

# Chapter 1

## 量子力学的理论框架

在这一章中，我会主要讲解量子力学的基本概念，给出一些基本性质。

### 1.1 波函数，态和态的表示

首先，量子力学研究的是微观低速粒子态的性质和态的演化，那么什么是态呢？当然，态描述的是粒子所处于的“状态”。在经典力学中，粒子的状态可以由他所处的位置和动量完全确定，可以用  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  来表示粒子的状态，但在量子力学中，粒子的位置和动量是不能同时确定的（不确定性原理，后面会提到），而坐标和动量本身一般也不是确定的，一般对他们的测量不能得到一个确定的值，但是我们可以制造出一堆相同的粒子，使用一系列测粒子位置的仪器来捕获粒子，在某一小区间内的粒子会被在这个区间附近的仪器捕获，最终我们会观察到各个位置区间捕获的粒子数  $n$ ，再处以空间中我们放入的总粒子数  $N$ ，即  $n/N$  这就是粒子在空间某处出现的概率，所以粒子在空间中的位置实际上是以概率分布确定的。一般的，在概率论与数理统计中我们知道，用来表示一个连续的概率密度分布的函数是概率密度函数，概率密度函数在某一点的值是该点的概率密度（或者说成概率幅），在量子力学中也是类似，来表征粒子位置状态的函数被称为波函数  $\psi(\mathbf{r})$ ，这一般是一个复函数，其模方  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^* \psi$  被定义为粒子处在某位置的概率密度，例如给定波函数

$$\psi(x) = e^{-x} \quad (x > 0) \quad (1.1)$$

其意义是在  $x$  处，粒子出现的概率密度为  $e^{-2x}$ ，而在  $x_a$  到  $x_b$  区间内，粒子出现的概率为

$$P = \int_{x_a}^{x_b} e^{-2x} dx = \frac{e^{-2x_a} - e^{-2x_b}}{2} \quad (1.2)$$

现在我们得到了所谓的在坐标空间的粒子处于各个位置的概率函数，但是实际上我们还可以在动量空间内看这个问题，我们可以问：粒子处于动量  $p = p_0$  的概率是多少？这意味着我们安排了一系列测量动量的机器，并且在上面进行读数并统计。与此类似，我们还可以问能量、自旋、角动量等等。事实上，无论在哪个空间进行测量，应当认同：粒子处于某一个确定的态 (state)，我们可以用一个记号来表示这个态  $|\psi\rangle$ ，这被称为一个右矢 (ket)，其在数学上是一个  $N$  维矢量

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}_{N \times 1} \quad (1.3)$$

，具体的维数取决于你这个系统，但是注意，他们的维度一定是相同的，无论你用哪种仪器。<sup>1</sup> 当然我们不可能一直说“仪器”，我们需要发展一套专业的语言，用数学上的话讲，选取仪器实际上是用同一个空间中选用某组基来做展开。比如一个简单的例子：在  $\mathbb{R}_3$  空间中的某一矢量

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= 1 \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= 0 \times \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \times \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.4)$$

在量子力学中，这些不同的基对应着不同的仪器的所有可能的测值的集合。当然，由于仪器所测量的都是可观测量，所以以后就称为力学量了。

## 1.2 左矢

有了表示量子态的右矢  $|\psi\rangle$ ，我们还需要其对偶空间的左矢  $\langle\psi|$ ，在右矢空间中的每一个  $|\psi_i\rangle$  都在左矢空间一一对应，这些本征左矢  $\langle\psi_i|$  张成了左矢空间。左矢可以

<sup>1</sup>事实上，这在有限维下说得通，但是在无穷维中你可能会产生疑惑，比如对于束缚态来说，坐标空间的不可数无穷维显然比能量空间的有限维空间要大的多，你为什么说他是相同的维度呢？在梁灿彬的书中，有这样一种解释：事实上坐标算符的本征函数  $\delta(x)$  因为根本不算是函数而不属于 Hilbert 空间  $\mathcal{H}$ ，而动量算符的本征函数  $e^{ipx/\hbar}$  由于不可归一化也不属于  $\mathcal{H}$ ，所以我们不能说：这是一组“基”，我们是在用“基”做展开。但是  $\mathcal{H}$  必有基，根据泛函分析的理论，这组基一定是可数项之和，而绝不是积分， $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$ ，显然在束缚态中的哈密顿算符  $H$  的本征矢是满足的，它才可以称得上是一组完备基，但是我在这篇文章中仍然会称那些为一组“正交归一完备基”，但请追求数学严格性的读者知道，这种说法存在漏洞，但我们并不会因为这些漏洞得到错误的结果，这依赖于谱分解定理，有兴趣的读者可以去了解一下。

用行向量来表示，对于 1.3 表示的  $|\psi\rangle$ ，其对应的左矢为

$$\langle\psi| = \left( a^* \quad b^* \cdots \right)_{1 \times N} \quad (1.5)$$

上标 \* 表示取复共轭。在定义了左矢以后，我们可以定义内积：假设有

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

则内积

$$\langle\psi|\phi\rangle = a^* \alpha + b^* \beta + \cdots \quad (1.7)$$

### 1.3 力学量与算符

在量子力学中，力学量可以用算符来表示，习惯性的，我们会在经典力学量上面加一个尖尖 (hat)<sup>2</sup>，比如哈密顿量算符  $\hat{H}$ 。算符的作用是让系统的某个态转换为另外的一个态，即

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle \quad (1.8)$$

当然，由于  $|\psi\rangle, |\phi\rangle$  具有相同的维度，所以算符是一个方矩阵。一般的， $|\phi\rangle$  与  $|\psi\rangle$  是不同的态，但是有一些特殊的态能够在  $\hat{A}$  的作用下仍然保持，算符的作用结果只是得到了一个数，即

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = \alpha_i |\psi_i\rangle \quad (1.9)$$

这种  $|\psi_i\rangle$  称为算符 A 的本征矢，相应的  $\alpha_i$  成为其对应的本征值，由矩阵的性质可以知道，对于 N 维系统，一定有 N 个本征矢（对应 N 个本征态），也就有 N 个本征值（本征值也许会相同）。在量子力学中，如果这组本征矢要作为这个系统的基矢，我们要求这组本征矢应当是“正交归一完备”的。正交归一性是指：对于某力学量的任意两个本征态  $|\psi_i\rangle, |\psi_j\rangle$ ，有

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (1.10)$$

，而完备性是指本征态系列  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \cdots, |\psi_N\rangle$  足以张成这个系统的空间，这个空间中的任意态矢量都可以用这一系列本征态展开。

由于我们引入了左矢，所以考虑算符如何作用在左矢是有意义的。可以从定义中看

<sup>2</sup>当然也许什么时候我就忘了加哈哈哈哈哈，在后面我们已经熟悉算符且不会引起歧义的情况下，我就不加了

到，左矢空间其实是右矢空间的转置共轭，而算符作用在某个右矢上的作用是从一个右矢转化为另一个右矢，得到的仍然是右矢，其结果对应在左矢空间仍然是转置共轭关系，即

$$A|\psi\rangle \rightarrow [(A|\psi\rangle)^T]^* = \langle\psi|(A^T)^* \quad (1.11)$$

但是这样写太难看了，我们可以定义一个新的标记 dagger† 为转置共轭符号（也称为厄米共轭），所以在左矢空间中，算符从右边作用上来，表示为

$$\langle\psi|A^\dagger \quad (1.12)$$

有一些算符满足

$$A = A^\dagger \quad (1.13)$$

，这种算符被称为厄米算符。厄米算符是非常重要的，事实上，我们接触到的力学量或可观测量算符一定是厄米的，厄米算符保证了本征值是实数。厄米算符有一些重要性质：厄米算符的本征态是完备的、厄米算符属于不同本征值的本征态是正交的，而属于相同本征值的本征态还可以通过施密特正交化来使其正交。由于以上几点，**可以归一化的、本征态是函数的厄米算符所有本征态可以构造出一组基矢。**

下面我们来看两个算符相乘。由于矩阵乘法运算的不可对易性，量子力学中算符的运算一般也是不可对易的，即：

$$AB \neq BA \quad (1.14)$$

于是可以构造一个符号：对易子  $[A, B] = AB - BA$  所以一般情况下，两个算符之间有对易关系  $[A, B] \neq 0$ ，例如最为经典的对易关系：坐标和动量的对易关系

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (1.15)$$

### 1.3.1 本征矢

前面已经说过，我们量子力学中遇到的力学量一般都是厄米的，其保证了本征矢的正交归一完备性，可以用本征态展开任意的一个态：假设  $|\alpha\rangle$  是这个空间中任意的一个态，而  $\{|a_i\rangle\}$  是算符  $A$  的本征矢集合

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \quad (1.16)$$

我们下面要做的就是寻找  $c_i$ ，由于正交归一性 (1.10)，两边左乘  $\langle a_j|$ ，有

$$\langle a_j|\alpha\rangle = \sum_i c_i \langle a_j|a_i\rangle = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j \quad (1.17)$$

将指标从  $j$  换为  $i$ ，代入 (1.16)，有

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \quad (1.18)$$

我把它写成了这个形式，注意到 ket 是一个  $N \times 1$  的列向量，而 bra 是一个  $1 \times N$  的行向量，这两者的矩阵乘积是一个  $N \times N$  的方矩阵！所以类似  $|\rangle\langle|$  的形式实际上表示一个算符，在这里

$$\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \mathbb{1} \quad (1.19)$$

是一个单位矩阵，事实上这也是容易理解的，由于总可以找到一种对算符对角化的方法，使得算符是一个对角阵，此时本征矢有

$$|a_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |a_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots \quad (1.20)$$

这样的形式，所以  $|a_i\rangle \langle a_i|$  形成了第  $i$  个对角元为 1 的矩阵，其求和就是一个单位矩阵了。

(1.18) 给出的叫做单位分解，也就是你可以再任意的地方插入一套完备基，这在很多时候非常有用！值得记住。

### 1.3.2 力学量的矩阵表示

我们已经把 bra-ket 用行列向量表示了，而前面我们也看到，算符是作为一个方矩阵作用在列向量上的，那这个矩阵的具体形式是什么呢？在这一小节中我将给出力学量的矩阵表示。

由于任意的态都可以用一组正交归一完备基来展开，所以不妨来看力学量作用在

任意的正交归一完备基的情况<sup>3</sup>。

$$O|a_i\rangle = |\psi\rangle = \sum_j |a_j\rangle \langle a_j|\psi\rangle \quad (1.21)$$

另一方面,

$$O|a_i\rangle = \sum_j |a_j\rangle \langle a_j|O|a_i\rangle \quad (1.22)$$

考虑矩阵乘法规则, 则

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_j \underbrace{\left( \sum_k O_{jk} |a_i\rangle_{k1} \right)}_{\psi \text{ 的第 } j \text{ 个分量}} |a_j\rangle \\ &= \sum_j O_{ji} |a_j\rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

综合以上, 有

$$O_{ji} = \langle a_j|O|a_i\rangle \quad (1.24)$$

所以力学量矩阵的矩阵元就是力学量作用在其对应的列的右矢上得到的态与其对应的行的左矢的内积。上述表示方法也可以通过插入两个单位分解简单导出:

$$O = \sum_{i,j} |a_i\rangle \langle a_i|O|a_j\rangle \langle a_j| \quad (1.25)$$

考虑到 (1.20), 所以  $O_{ij} = \langle a_i|O|a_j\rangle$ 。

上述的完备基是任意取的, 但如果  $|a_i\rangle$  是  $O$  的本征矢集, 则

$$O|a_j\rangle = \lambda_j |a_j\rangle \quad (1.26)$$

于是

$$O_{ij} = \lambda_j \langle a_i|a_j\rangle = \lambda_j \delta_{ij} = \begin{cases} \lambda_j & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (1.27)$$

这表明如果我们把基矢取作力学量的本征矢, 力学量就是一个对角化的矩阵了! 这个矩阵的第  $i$  个对角矩阵元就是其对应的本征值。

<sup>3</sup>事实上因为力学量是  $N$  维矩阵, 我们也需要作用在一组完备基上

## 1.4 表象

其实从上面说的这些内容，大家应该有一些些“力学量和态可以用不同的基展开”这样一种感觉。是的，我们可以用更专业一点的术语，我们选取不同的基也被称为选取不同的表象 (representation)，我们可以利用不同的基写出不同表象下的态和力学量。比如 1.27 所描绘的力学量矩阵就是在其自身表象中写出的，在自身表象中，力学量为一对角阵，而在其他任意不对易的表象中，力学量没有对角阵这样高的对称性，一般只是一个普通的厄米矩阵。

### 1.4.1 表象变换

我们来考虑在不同表象下的力学量和态有什么关系，首先考虑力学量。在这里我们设力学量  $A, B$ ，其基分别为  $\{|a_i\rangle\}, \{|b_i\rangle\}$ ，于是

$$F_{mn}^A = \langle a_m | F | a_n \rangle, \quad F_{ij}^B = \langle b_i | F | b_j \rangle \quad (1.28)$$

可以将  $\{|b_i\rangle\}$  这组基用  $\{|a_i\rangle\}$  展开：（其实就是插入了两个单位分解）

$$F_{ij}^B = \sum_{m,n} \langle b_i | a_m \rangle \langle a_m | F | a_n \rangle \langle a_n | b_j \rangle \quad (1.29)$$

如果令  $S$  矩阵的矩阵元（当然你也可以反着来，这都无所谓，只是习惯上的问题）

$$S_{in} = \langle b_i | a_n \rangle \quad (1.30)$$

于是

$$F_{ij}^B = \sum_{m,n} S_{in} F_{mn}^A S_{nj}^\dagger \quad (1.31)$$

这意味着

$$F^B = S F^A S^\dagger \quad (1.32)$$

随后我们再来考虑态的变换。同样的，一量子态可以由  $\{|a_i\rangle\}, \{|b_i\rangle\}$  展开，

$$|\psi^A\rangle = \sum_m |a_m\rangle \langle a_m | \psi \rangle, \quad |\psi^B\rangle = \sum_i |b_i\rangle \langle b_i | \psi \rangle \quad (1.33)$$

做同样的事情，在  $|\psi^B\rangle$  中再插入一个 A 的正交分解

$$\begin{aligned} |\psi^B\rangle &= \sum_{i,m} |b_i\rangle \langle b_i|a_m\rangle \langle a_m|\psi\rangle \\ &= \sum_{i,m} S_{im} |\psi^A\rangle_{m1} |b_i\rangle \\ &= S |\psi^A\rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

$S$  矩阵是一个么正矩阵。考虑

$$(SS^\dagger)_{ij} = \sum_k S_{ik} S_{kj}^\dagger = \sum_k \langle b_i|a_k\rangle \langle a_k|b_j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (1.35)$$

所以

$$SS^\dagger = 1 \Rightarrow S^\dagger = S^{-1} \quad (1.36)$$

于是， $S$  矩阵是一个么正矩阵，表象变换是一种么正变换，其保证了本征值不变<sup>4</sup>。

前面我们写出了  $S$  矩阵的矩阵元，当然也可以写出  $S$  矩阵的形式，从矩阵元到矩阵，我们需要一个  $| \rangle \langle |$  来把矩阵元放到应在的位置上，

$$\begin{aligned} S &= \sum_{ij} |a_i\rangle S_{ij} \langle a_j| \\ &= \sum_{ij} |a_i\rangle \langle b_i|a_j\rangle \langle a_j| \\ &= \sum_i |a_i\rangle \langle b_i| \end{aligned} \quad (1.37)$$

你可能注意到我的定义与某些教科书上的相反，但是实际上由于其是么正矩阵，所以

$$F^B = SF^A S^\dagger \Rightarrow F^A = S^{-1} F^B S = S^\dagger F^B S \quad (1.38)$$

这里的形式可能又和教科书上的形式是类似的，anyway，不用在乎他的位置。

<sup>4</sup>由于量子力学中可观测量就是这些力学量，对其的测量为其本征值，所以么正变换保证了无论如何选取这个基，不会对我们实际的观测产生影响

# Bibliography

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Quantum mechanics; 2nd ed.* Wiley, New York, NY, 2020.
- [2] J. J. Sakurai and Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics.* Cambridge University Press, 3 edition, 2020.

## Chapter 2

# 平移与动量

### 2.1 连续谱与坐标

前面我们考虑的几乎都是分立谱，为了研究坐标、平移和动量的性质，我们先来看如何从分立谱过渡到连续谱。

首先要明确的事，分立谱和连续谱并没有什么物理上的不一样，甚至你也可以利用物理上的无穷小分割来将连续谱分割为分立谱，但是这显然不够方便，在连续谱的情形下，使用积分代替求和会使问题变得更方便。以坐标算符为例，考虑一个简单的一维情况。

考虑坐标算符的本征方程：

$$\hat{x} |x'\rangle = x' |x'\rangle \quad (2.1)$$

这表明对于本征态  $|x'\rangle$ ，测量其  $x$  坐标会得到  $x'$  这个数，也就是其坐标值。而任意的态可以用坐标算符的本征态进行展开：

$$|\psi\rangle = \sum |x'\rangle \langle x'|\psi\rangle \quad (2.2)$$

当然上式还是使用的求和，实际上在连续谱中，应当将求和化作积分

$$\sum \rightarrow \int dx' \quad (2.3)$$

所以

$$|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x'|\psi\rangle \quad (2.4)$$

其中  $\langle x'|\psi\rangle$  体现了  $|\psi\rangle$  中具有坐标  $|x'\rangle$  的成分的大小，所以在  $x' \rightarrow x' + dx'$  范围内找

到粒子的概率为

$$p(x') = |\langle x' | \psi \rangle|^2 \quad (2.5)$$

比较这个式子与 1.1 中我们提到的“波函数”的概念，可以发现，实际上

$$\psi(x') = \langle x' | \psi \rangle \quad (2.6)$$

这个展开系数，就是坐标空间中我们定义的波函数（在  $x'$  处的取值）！关于波函数，我们在后面再来讨论。

类似的，单位分解也应改变为

$$\int dx' |x'\rangle \langle x'| = 1 \quad (2.7)$$

而正交归一性也不再是 Kronecker delta，应当改变为 Dirac delta

$$\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'') \quad (2.8)$$

## 2.2 平移

下面定义一个平移算符，平移算符作用在一个态上，可以让这个态平移一段距离：

$$\tilde{T}(a) |x\rangle = |x + a\rangle \quad (2.9)$$

如果原来的态是归一化的，则新的态也应当归一化，这就要求

$$\langle x + a | x + a \rangle = \langle x | \tilde{T}^\dagger(a) \tilde{T}(a) |x\rangle = 1 \quad (2.10)$$

所以也就有

$$\tilde{T}^\dagger(a) \tilde{T}(a) = 1 \quad (2.11)$$

换句话说，这个平移算符应当是么正的。<sup>1</sup>由于平移一段距离可以分解为若干平移依次作用：即

$$\tilde{T}(a + b) = \tilde{T}(b) \tilde{T}(a) \quad (2.12)$$

<sup>1</sup>通过之前的表象变换，你应该也可以体会到，么正性在这里是必然的。

所以考虑一个无穷小平移是有意义的<sup>2</sup>。定义无穷小平移

$$T = \tilde{T}(dx) \quad (2.13)$$

下面我们来研究无穷小平移算符的性质。

无穷小平移算符作用在态上，有

$$T|x\rangle = |x + dx\rangle \quad (2.14)$$

由于  $dx$  很小， $T$  和  $\mathbb{1}$  只相差一阶小量

$$T = \mathbb{1} + \kappa dx \quad (2.15)$$

其中  $\kappa$  是一个算符，考虑

$$T^\dagger T = \mathbb{1} + (\kappa + \kappa^\dagger) dx \quad (2.16)$$

高阶量已略去，而由于其要求么正性，由于一般算符是厄米的，这不能满足，于是可以考虑加一虚数单位，令<sup>3</sup>

$$T = \mathbb{1} - iK dx \quad (2.17)$$

此时

$$T^\dagger T = \mathbb{1} - idx(K - K^\dagger) \quad (2.18)$$

由于算符是厄米的，这个形式下么正性得以满足。

可以研究  $T$  和  $x$  的对易子

$$[x, T] = xT - Tx \quad (2.19)$$

将其作用在态  $|x'\rangle$  上：

$$\begin{cases} xT|x'\rangle = x|x' + dx'\rangle = (x' + dx')|x' + dx'\rangle \\ Tx|x'\rangle = x'T|x'\rangle = x'|x' + dx'\rangle \end{cases} \quad (2.20)$$

于是

$$[x, T]|x'\rangle = dx'|x' + dx'\rangle \stackrel{\text{约去二阶小量}}{\approx} dx'|x'\rangle \quad (2.21)$$

<sup>2</sup>任意平移都可以由无穷多无穷小平移作用累加

<sup>3</sup>其实这个形式更多的是“猜”出来的，这里只是给出一个比较勉强的“推导”

于是有

$$[x, T] = dx' \quad (2.22)$$

在这里可能看不出什么名堂，因为  $dx'$  不过是一无穷小量，但是如果进一步求与  $K$  的对易子，有

$$[x, K] = i \quad (2.23)$$

### 2.3 动量-无穷小平移生成元

前面定义了无穷小平移算符和  $K$  算符，但是我们还不知道  $K$  的物理意义，为此，我们可以从经典力学中得到一些启发。

在经典力学中，一个无穷小平移可以看作正则变换

$$\begin{cases} x' = x + dx \\ p' = p \end{cases} \quad (2.24)$$

，这个正则变换可以由生成函数

$$U_2 = xp' + p dx \quad (2.25)$$

中求得，由于  $U_2$  满足关系

$$\frac{\partial U_2}{\partial x} = p, \quad \frac{\partial U_2}{\partial p'} = x' \quad (2.26)$$

所以有

$$p = p', \quad x' = x + dx \quad (2.27)$$

这就是 (2.24)。观察  $U_2$  的前一部分，

$$U'_2 = xp' \quad (2.28)$$

有关系：

$$\frac{\partial U'_2}{\partial x} = p = p', \quad \frac{\partial U_2}{\partial p'} = x' = x \quad (2.29)$$

这对应着恒等变换（不进行变换），所以  $U_2$  事实上是一个恒等变换加上  $p dx$  的形式，比较这个形式和 (2.17)，不难发现他们极其相似，所以可以想象， $K$  和动量  $p$  有着某种联系！

但  $K$  就是  $p$  吗？恐怕不是，因为他们的量纲不一致。 $K$  有  $1/x$  的量纲，和  $p$  不一

致，不难联想到德布罗意关系

$$p = \hbar k \quad (2.30)$$

其中  $k$  是德布罗意波（角）波数，所以在无穷小平移生成元中， $K$  其实就是波数，于是  $T$  还可以写作

$$T = \mathbf{1} - i \frac{p}{\hbar} dx \quad (2.31)$$

## 2.4 有限长度平移

在上面我们已经 get 了无穷小平移的一些性质，现在可以回到一般的情形了。如前所述，一个一般的平移可以由无穷多（共  $N = a/dx$  个）无穷小平移作用之和（矩阵相乘）来表示：

$$\tilde{T}(a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \mathbf{1} - i \frac{p}{\hbar} \frac{a}{N} \right]^N \quad (2.32)$$

由于

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{1}{x} \right)^x = e \quad (2.33)$$

于是有

$$\tilde{T}(a) = \exp\{-ipa/\hbar\} \quad (2.34)$$

这就是有限长平移算符。

## 2.5 坐标和动量表象

### 2.5.1 坐标表象

现在我们可以来考虑坐标和动量表象中的一些问题了。首先是坐标表象，在 2.1 中已经推得波函数

$$\psi(x') = \langle x' | \psi \rangle \quad (2.35)$$

也就是态在坐标表象的展开系数。

由于一些问题在坐标空间处理起来比较方便，所以建立一些从态的语言到波函数的语言的联系是有必要的，首先考虑两个态的内积

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int dx' \langle \psi | x' \rangle \langle x' | \phi \rangle = \int dx' \psi^*(x') \phi(x') \quad (2.36)$$

熟悉以波动力学为主线的读者可能会感到很亲切，但是请注意，从 Dirac Notation 到

波函数并不是直接的过渡，换句话说，你不能定义：

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int dx' \psi^*(x') \phi(x') \quad (2.37)$$

尽管等号是成立的，但是你要记住的是，一个 ket $|\rangle$  或 bra $\langle|$  指的是一个纯态而非波函数（后者是这个纯态在坐标表象中的形式）。本讲义从 Dirac Notation 谈起也是为了避免在首先接触波动力学后认为坐标表象具有什么特殊性。

除了内积，还可以考虑态用一组完备基展开（在波动力学中，这应该叫用本征函数展开波函数）：

$$|\psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i | \psi \rangle \quad (2.38)$$

取坐标表象

$$\psi(x') = \langle x' | \psi \rangle = \sum_i \langle x' | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle = \sum_i c_i u_i(x') \quad (2.39)$$

其中

$$u_i(x') = \langle x' | a_i \rangle \quad (2.40)$$

是  $|a_i\rangle$  这一本征态在坐标表象中的值，称为本征函数。

最后来看动量算符在坐标表象的形式，考虑平移算符作用在波函数上（由于每一个坐标本征态都进行了平移，所以可以这么写，而由于基向左平移相当于波函数向右平移）：

$$\tilde{T}(a)\psi(x') = \psi(x' - a) = \sum \frac{1}{n!} (-a)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi(x') \quad (2.41)$$

另一方面

$$\tilde{T}(a) = \exp\{-ipa/\hbar\} = \sum \frac{1}{n!} \left(\frac{-ip}{\hbar}\right)^n a^n \quad (2.42)$$

两者比较可以得到  $p$  算符在坐标表象中的形式（这个形式只在作用在坐标空间的波函数上才有意义）：

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.43)$$

或

$$\langle x' | p | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \psi \rangle \quad (2.44)$$

即

$$\langle x' | p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \quad (2.45)$$

这是更严谨的定义。

有了这个关系，我们可以更方便的求出动量算符的本征函数  $\langle x'|p'\rangle = \psi_{p'}(x')$

$$\langle x'|p|p'\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|p'\rangle = p' \langle x'|p'\rangle \quad (2.46)$$

所以有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \psi_{p'}(x') = p' \psi_{p'}(x') \quad (2.47)$$

解得

$$\psi_{p'}(x') = A \exp\{ip'x'/\hbar\} \quad (2.48)$$

这是平面波的形式。A 是归一化常数，由于平面波不可以直接归一化（积分出来是无穷大），所以可以考虑将其利用正交归一关系归一化到 Dirac Delta<sup>4</sup>：

$$\begin{aligned} \delta(x-x') &= \langle x|x'\rangle = \int dp' \langle x|p'\rangle \langle p'|x'\rangle \\ &= \int dp' \psi_{p'}(x) \psi_{p'}^*(x') \\ &= \int dp' |A|^2 \exp\{ip'(x-x')/\hbar\} \\ &= |A|^2 2\pi\hbar \delta(x-x') \end{aligned} \quad (2.49)$$

于是

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (2.50)$$

$$\psi_{p'}(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\{ip'x'/\hbar\} \quad (2.51)$$

### 2.5.2 动量表象

在考虑过坐标表象和坐标表象中的动量算符后，我们可以考虑动量表象。类似的，动量表象中的波函数可以定义为

$$|\psi\rangle(p') = \langle p'|\psi\rangle \quad (2.52)$$

内积在动量空间中可以写作

$$\langle \psi|\phi\rangle = \int dp' \psi^*(p') \phi(p') \quad (2.53)$$

<sup>4</sup>这个式子的最后一个等号的积分可以由 Dirac Delta 的傅立叶变换给出，Delta 函数傅立叶变换后做傅立叶反变换，得到的积分式就是最后一个等号前的形式

同样的，这不应该是定义，原因见 (2.37) 前后的论述。动量空间波函数的展开为：

$$\psi(p') = \sum_i c_i \langle p' | a_i \rangle = \sum_i c_i u_i(p') \quad (2.54)$$

$u_i(p')$  是动量空间对应的本征函数。

最后来求在动量空间中坐标算符的形式，即  $\langle p' | x$ ，为此，将其作用在一动量本征态上，有

$$\begin{aligned} \langle p' | x | p'' \rangle &= \int dx' \langle p' | x | x' \rangle \langle x' | p'' \rangle \\ &= \int dx' x' \langle p' | x' \rangle \langle x' | p'' \rangle \\ &= \int dx' x' \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\{i(p'' - p')x'/\hbar\} \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \int dx' \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\{i(p'' - p')x'/\hbar\} \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \int dx' \langle p' | x' \rangle \langle x' | p'' \rangle \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \langle p' | p'' \rangle \end{aligned} \quad (2.55)$$

比较有

$$\langle p' | x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \langle p' | \quad (2.56)$$

### 2.5.3 坐标和动量表象波函数的关系

在本章的最后，我们来讨论一下在波动力学中可能经常遇到的坐标和动量表象波函数的关系。

对于一个坐标表象下的波函数：

$$\begin{aligned} \psi(x') &= \langle x' | \psi \rangle = \int dp' \langle x' | p' \rangle \langle p' | \psi \rangle \\ &= \int dp' \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\{ip'x'/\hbar\} \psi(p') \\ &\stackrel{\text{整理一下}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' \psi(p') \exp\{ip'x'/\hbar\} \end{aligned} \quad (2.57)$$

发现了没有！这就是傅立叶变换呀！同样可以证明

$$\psi(p') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx' \psi(x') \exp\{-ip'x'/\hbar\} \quad (2.58)$$

所以坐标和动量空间的波函数是傅立叶变换和反变换的关系！

# Bibliography

- [1] J. J. Sakurai and Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics* . Cambridge University Press, 3 edition, 2020.
- [2] David J. Griffiths and Darrell F. Schroeter. *Introduction to Quantum Mechanics* . Cambridge University Press, 3 edition, 2018.

## Chapter 3

# 时间演化-量子动力学

由于 Sakurai 这部分写的实在是太棒了！所以本章的参考书只有 Sakurai 的，见上页的参考文献 [1]，章末就不再列出所有参考文献了！（怎么感觉写着写着快写成读书笔记了哈哈哈哈，这可不行！我会尽量多加一些自己的推导、看法和讨论的，不然这就没啥意思了哈哈）

在前面我们已经研究了分立和连续谱的定态理论，但是还没有介绍时间相关的问题，所以在本章，我们将介绍量子动力学。

### 3.1 时间演化算符

在上一章中，我们处理了“平移”这一问题，并从经典力学中借用了“动量是无穷小平移生成元”这一概念，在本节，我们有相似的处理思路，问题的关键是“哈密顿量是时间演化生成元”！

首先还是一样的，我们来定义一个时间演化算符，并规定与时间相关态的写法：

$$\mathcal{U}(t, t_0) |\alpha(t_0)\rangle = |\alpha(t)\rangle \quad (3.1)$$

在这里我借用了 Sakurai 对时间演化算符的记号，但是我不是很喜欢他对态右矢的记号，所以在本讲义中我会使用我的习惯。

事实上，我们仍然有必要要求  $|\alpha(t)\rangle$  是归一化的（若初态已归一化），所以

$$\langle \alpha(t) | \alpha(t) \rangle = \langle \alpha(t_0) | \mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} | \alpha(t_0) \rangle \quad (3.2)$$

于是一个自然的要求就是  $\mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} = \mathbf{1}$ ，也就是时间演化算符应当是幺正的。

与之前一样，我们考虑一个无穷小时间演化算符  $\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0)$ ，借助以前的经验<sup>1</sup>，不妨定义

$$\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0) = \mathbb{1} - i\Omega dt \quad (3.3)$$

其中  $\Omega$  应当作为一个可观测量为厄米算符，可以简单验证一下其么正性：

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} &= (\mathbb{1} + i\Omega dt)(\mathbb{1} - i\Omega dt) \\ &= \mathbb{1} + \Omega^2 dt^2 \\ &\stackrel{\text{忽略二阶项}}{\approx} \mathbb{1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

下面要做的就是找到  $\Omega$  的物理含义，事实上，比较经典力学，有类似 (2.17) 和 (2.25) 的联系，在这里我们要借用的概念是：哈密顿量是时间演化生成元，所以事实上，我们可以期待  $\Omega$  和哈密顿量  $H$  有着某种联系。注意到  $\Omega$  的量纲是  $1/t$ ，也就是频率的量纲，考虑到爱因斯坦关系  $E = \hbar\omega$  可以想到

$$\Omega = \frac{H}{\hbar} \quad (3.5)$$

于是

$$\mathcal{U}(t_0 + dt, t_0) = \mathbb{1} - iHdt/\hbar \quad (3.6)$$

由于  $\mathcal{U}$ （准确来说应当是  $H$ ）可能是  $t$  的函数， $\mathcal{U}$  的形式并不能简单给出。所以我们要研究  $\mathcal{U}$  的演化：根据定义并考虑  $\mathcal{U}(t_1, t_2) = \mathcal{U}(t_1, t_3)\mathcal{U}(t_3, t_2)$ <sup>2</sup>有

$$\mathcal{U}(t + dt, t_0) = \mathcal{U}(t, t_0)(\mathbb{1} - iHdt/\hbar) \quad (3.7)$$

于是

$$i\hbar[\mathcal{U}(t + dt, t_0) - \mathcal{U}(t, t_0)] = H\mathcal{U}(t, t_0)dt \quad (3.8)$$

或

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{U}(t, t_0)}{\partial t} = H\mathcal{U}(t, t_0) \quad (3.9)$$

这就是  $\mathcal{U}$  的演化方程，而进一步的，我们还可以写出态的演化：

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{U}(t, t_0)}{\partial t} |\alpha(t_0)\rangle = H\mathcal{U}(t, t_0) |\alpha(t_0)\rangle \quad (3.10)$$

<sup>1</sup>如果你在这里感觉到有疑问请比较 2.2 节

<sup>2</sup>事实上这个性质也应该是我们推出 3.3 的一个条件，但是我们没有提及。不过如果有兴趣，你可以自己证明他

事实上这意味着

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha(t)\rangle = H |\alpha(t)\rangle \quad (3.11)$$

这就是薛定谔方程！而 (3.9) 可以称为时间演化算符的薛定谔方程。

在本章中我们将专注于一种情况： $H$  不是  $t$  的函数，也就是不含时的哈密顿量，此时 (3.9) 就是一个简单的微分方程，解得

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \exp\{-iH(t - t_0)/\hbar\} \quad (3.12)$$

这个形式就与我们之前得到的平移算符类似了。<sup>3</sup>

### 3.2 态的演化-哈密顿量本征态展开

以上，我们已经知道了时间演化算符随时间的变化了，现在我们要看其如何对态矢作用。由于  $\mathcal{U}$  是哈密顿量  $H$  的函数，所以有和哈密顿量一样的本征态，而如果我们已知一个力学量的本征态集合，这个力学量还与哈密顿量对易，那情况会变的非常简单！

如果我们找到了系统中  $[A, H] = 0$  的力学量和他的本征态  $\{|a_i\rangle\}$ ，他和哈密顿量  $H$  是可以同时观测的量，这就意味着  $\{|a_i\rangle\}$  是两者的共同本征态：

$$A |a_i\rangle = \alpha_i |a_i\rangle, \quad H |a_i\rangle = E_i |a_i\rangle \quad (3.13)$$

这样的态可以称为能量本征态（在我们现在遇到的问题中，哈密顿量算符一般就是能量算符）。设初始时刻  $t_0 = 0$ ，时间演化算符作用在  $|a_i\rangle$  上，有

$$\mathcal{U}(t, 0) |a_i\rangle = \exp\{-iHt/\hbar\} |a_i\rangle = \exp\{-iE_i t/\hbar\} |a_i\rangle \quad (3.14)$$

所以态如果是基矢之一，其在时间演化下只发生相位的变化，而态并不会改变（这么说可能会引起一些歧义，更准确的来说，他们在物理上应当可以被认为是同一个态）。可以发现  $\mathcal{U}$  在  $A$  表象是对角的，即：

$$\mathcal{U}(t, 0) = \begin{pmatrix} \exp\{-iE_1 t/\hbar\} & & \\ & \exp\{-iE_2 t/\hbar\} & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

<sup>3</sup>至于这里指数上的正负号，是习惯取法，你可以反着定义来获得正的指数

这样，我们可以把任意的态矢用  $\{|a_i\rangle\}$  来展开，以研究其如何随时间演化：

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \quad (3.16)$$

于是

$$\mathcal{U}(t, 0) |\alpha\rangle = \sum_i \mathcal{U}(t, 0) |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \exp\{-iE_i t/\hbar\} \quad (3.17)$$

也就是各展开项中的相位会发生变化，每个展开项之间会有一个相对相移。

在这里我们需要注意一个问题，注意到我在 (3.14) 后面说道：基矢发生了相位的变化，而态不会改变。这个原因还是因为客观来说，我们能看到的只有可观测量！所以我们用一个仪器对态进行测量的期望值，其相位因子会抵消掉。

$$\bar{B}(t) = \langle a_i(t)| B |a_i(t)\rangle = \langle a_i(0)| \exp\{iE_i t/\hbar\} B \exp\{-iE_i t/\hbar\} |a_i(0)\rangle = \langle a_i(0)| B |a_i(0)\rangle = \bar{B}(0) \quad (3.18)$$

但是如果发生了相对相移，期望值就会发生变化：

$$\begin{aligned} \bar{B}(t) &= \langle \alpha(t)| B |\alpha(t)\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \alpha(0)|a_i\rangle \exp\{-iE_i t/\hbar\} \langle a_i|B|a_j\rangle \langle a_j|\alpha(0)\rangle \exp\{iE_j t/\hbar\} \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j B_{ij} \exp\{i(E_j - E_i)t/\hbar\} \end{aligned} \quad (3.19)$$

而

$$\bar{B}(0) = \sum_{i,j} c_i^* c_j B_{ij} \quad (3.20)$$

所以这并不是一个定态。

### 3.3 守恒量

如果我们找到了系统中  $[A, H] = 0$  的力学量，它不仅方便我们展开态矢来寻求其演化，更重要的是，他还是一个守恒量。

一般来说，在量子力学中某个量守恒是指其的平均值或期望值不随时间变化，也就是

$$\frac{d \langle \psi| A |\psi\rangle}{dt} = 0 \quad (3.21)$$

使用求导法则，即

$$\frac{d\langle\psi|A|\psi\rangle}{dt} = \frac{\partial\langle\psi|}{\partial t}A|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi\rangle + \langle\psi|A\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle \quad (3.22)$$

由薛定谔方程，态的演化为

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\psi\rangle \quad (3.23)$$

对于其共轭，有

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi| = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|H^\dagger = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|H \quad (3.24)$$

于是

$$\frac{d\langle\psi|A|\psi\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|(HA - AH)|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi\rangle \quad (3.25)$$

如果某力学量不显含时间 ( $A_t = 0$ )，则

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\overline{[H, A]} \quad (3.26)$$

于是如果  $A$  和  $H$  是对易的，力学量  $A$  的期望值将不随时间变化，是一个守恒量。关于守恒量的若干性质，我们在后面还会进行讨论。

### 3.4 三种绘景

以上我们考虑问题的角度都是让态演化，而算符不演化，这种考虑的方式叫做薛定谔绘景 (Picture)，但是我们还可以想象另一个角度：让态矢不演化，但算符随时间演化，这称为海森堡绘景。而相互作用绘景主要考虑的是含时的哈密顿量。其中的关联就是可观测量！我们要求的是，无论在何种绘景下看这个问题（就如同之前无论在何种表象下）， $\langle\psi(t)|A|\phi(t)\rangle$  应当不改变！

#### 3.4.1 薛定谔绘景

薛定谔绘景就和我们之前一直在做的一样，有

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathcal{U}|\psi(0)\rangle, \quad A_S(t) = A_S(0) = A \quad (3.27)$$

尽管 3.27 的前式要求态进行变化，但是本征方程要求在薛定谔绘景中基矢不能随时间演化：

$$A_S(t)|a'_S(t)\rangle = A|a'_S(t)\rangle \quad (3.28)$$

如果基矢量随时间演化，则方程会有  $A\mathcal{U}|a'_S(0)\rangle$  的形式，由于  $[A, H] \neq 0$ （一般），所以无法给出本征值，于是在薛定谔绘景中，我们要求

$$|a'_S(t)\rangle = |a'_S(0)\rangle \quad (3.29)$$

### 3.4.2 海森堡绘景

我们回到之前所说的那个不变量，不难发现：

$$\langle \psi_S(t) | A_S | \phi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(0) | \mathcal{U}^\dagger A_S \mathcal{U} | \phi_S(0) \rangle \quad (3.30)$$

在海森堡绘景中的算符满足：

$$A_H(t) = \mathcal{U}^\dagger A_S \mathcal{U} \quad (3.31)$$

态矢满足：

$$|\psi_H(t)\rangle = |\psi_S(0)\rangle \quad (3.32)$$

特别的，对于算符的基矢，有本征方程

$$A_H |a'_H(t)\rangle = \mathcal{U}^\dagger A_S \mathcal{U} |a'_H(t)\rangle \quad (3.33)$$

注意到如果  $|a'_H(t)\rangle = |a'_H(0)\rangle$ ，则这个方程无法给出本征值（因为  $A_S$  并没有作用上去），所以可以考虑：

$$|a'_H(t)\rangle = \mathcal{U}^\dagger |a'_H(0)\rangle \quad (3.34)$$

于是有

$$A_H |a'_H(t)\rangle = \mathcal{U}^\dagger A_S |a'_H(0)\rangle = \mathcal{U}^\dagger A_S |a'_S(0)\rangle = \mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} |a'_S(0)\rangle = |a'_S(0)\rangle = |a'_H(t)\rangle \quad (3.35)$$

最后一个等号再次用到了  $|a'_H(0)\rangle = |a'_S(0)\rangle$

对于海森堡绘景，由于其算符随时间演化，我们可以寻求其运动方程，即  $\partial_t A_H$ ，注意这里我们假设  $A$  是不含时的（即薛定谔绘景下不含时）

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{\partial \mathcal{U}^\dagger}{\partial t} A \mathcal{U} + \mathcal{U}^\dagger A \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} \quad (3.36)$$

代入演化算符的薛定谔方程 (3.9), 有

$$\begin{aligned}
 \frac{dA_H}{dt} &= -\frac{1}{i\hbar}HU^\dagger AU + U^\dagger A \frac{1}{i\hbar}HU \\
 &= \frac{1}{i\hbar}(U^\dagger AHU - HU^\dagger AU) \\
 &= \frac{1}{i\hbar}(U^\dagger AHU - U^\dagger HAU) \\
 &= \frac{1}{i\hbar}(U^\dagger[A, H]U) \\
 &= \frac{1}{i\hbar}[A, H]_H
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

当然, 在我们考虑的  $H$  与时间无关的情况下由于  $[H, U] = 0$ , 有

$$H_H = U^\dagger HU = U^\dagger UH = H \tag{3.38}$$

所以在这种情况下, (3.37) 还可以写为

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A_H, H] \tag{3.39}$$

这被称为海森堡运动方程。

#### 海森堡运动方程的一个简单应用-与经典对应

下面我们可以来考虑海森堡运动方程的一个简单应用, 对于一势场中运动的粒子:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{3.40}$$

我们考虑海森堡绘景下的动量算符  $p$  的运动

$$\frac{dp_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[p, V(x)] \tag{3.41}$$

由附录 A.1.2 (证明见附录), 有  $[p, G(x)] = -i\hbar \frac{\partial G}{\partial x}$  所以 (由于我们在本节中将一直在海森堡绘景下处理问题, 我将省去下标)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{i\hbar}(-i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}) = -\frac{\partial V}{\partial x} \tag{3.42}$$

这是一维的情况, 如果在三维, 有

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V \tag{3.43}$$

这在经典力学中正对应着：

$$F = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V \quad (3.44)$$

也就是经典力学中粒子在保守力场中受力的方程！

再来看  $x$  的运动：

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [x, p^2/2m] \\ &= \frac{1}{i\hbar} i\hbar \frac{p}{m} \\ &= \frac{p}{m} \end{aligned} \quad (3.45)$$

这在经典力学中意味着

$$v = \frac{p}{m} \quad (3.46)$$

联立 (3.45),(3.44)，有

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\nabla V \quad (3.47)$$

这在经典力学中就是牛顿第二定律！

### 3.4.3 相互作用绘景

最后让我们简略的说一下相互作用绘景，相互作用绘景主要处理的是哈密顿量含时，但可以分解为一个含时部分，一个不含时部分（通常是已知的），即

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (3.48)$$

同样从那个不变量出发：

$$\langle \psi_S(t) | A | \phi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(t) | \exp\{-iH_0t/\hbar\} \exp\{iH_0t/\hbar\} A \exp\{-iH_0t/\hbar\} \exp\{iH_0t/\hbar\} | \phi_S(t) \rangle \quad (3.49)$$

令

$$|\psi_I(t)\rangle = \exp\{iH_0t/\hbar\} |\psi_S(t)\rangle, \quad A_I(t) = \exp\{iH_0t/\hbar\} A \exp\{-iH_0t/\hbar\} \quad (3.50)$$

你可能要问了，这看起来更麻烦了呀！态矢和算符都在运动了，这么做有什么好处呢？

首先让我们来看相互作用绘景下态矢的运动方程:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle &= i \frac{H_0}{\hbar} \exp\{iH_0t/\hbar\} |\psi_S(t)\rangle + \exp\{iH_0t/\hbar\} \frac{1}{i\hbar} H |\psi_S(t)\rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} V(t) \exp\{iH_0t/\hbar\} |\psi_S(t)\rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \exp\{iH_0t/\hbar\} V(t) \exp\{-iH_0t/\hbar\} \exp\{iH_0t/\hbar\} |\psi_S(t)\rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} V_I(t) |\psi_I(t)\rangle
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

这意味着相互作用绘景下的  $|\psi_I(t)\rangle$  的演化满足

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle \tag{3.52}$$

这是一个类似薛定谔方程的偏微分方程, 只是  $H$  用  $V_I$  来代替了, 所以这样处理的好处是, 当你知道了  $H_0$  的信息了以后, 可以制造出这样一种相互作用绘景下的右矢和势能函数, 你在解相应的方程的时候可以不必再解含  $H_0$  的那一部分, 而只需要解关于含时势能函数的方程了。

对于力学量, 其满足 (3.50) 的第二式, 对比海森堡绘景下的 (3.31), 可以类比着给出其运动方程

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0] \tag{3.53}$$

### 3.5 波动力学

在介绍完三种绘景以后, 我们还是回到薛定谔绘景, 来建立以薛定谔波动方程为基础的波动力学。

(3.11) 中我们获得了薛定谔绘景中的态矢演化方程, 即薛定谔方程 (由于本节中处理的都是薛定谔绘景, 所以我会省略下标):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \tag{3.54}$$

取坐标表象:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H \psi(\mathbf{r}, t) \tag{3.55}$$

经典哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{3.56}$$

进行正则量子化（变成算符并满足正则对易关系），在坐标表象中有

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.57)$$

于是有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t) \quad (3.58)$$

上式是波动力学的基础，以此为基础虽然适合初学量子力学的读者过度，但是对形式理论的理解会起到一定的负面作用，而直接以本讲义的第一章的 Dirac Notation 入手难免也会有一点抽象，所以在这方面也需要做一个平衡。以我们这种体系为基础的话，可以看到这个波动力学的方程不过是保守力场中哈密顿算符从经典的哈密顿量对应后，薛定谔方程在坐标表象下的形式。

在波动力学中，我们常用的还有定态薛定谔方程，在波动力学中常用的推导方式是：当  $V$  与时间无关时， $\psi(\mathbf{r},t)$  可以进行分离变量： $\psi(\mathbf{r},t) = \phi(\mathbf{r})T(t)$ ，最后得到

$$\begin{cases} T(t) = e^{iEt/\hbar} \\ H\phi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (3.59)$$

其中  $E$  为分离变量常数，在束缚态中解该定态薛定谔方程可以得到若干个能量本征函数  $\phi_n(\mathbf{r})$ （只有这些特定的本征函数才满足定态薛定谔方程<sup>4</sup>）和他们相应的能量  $E_n$ 。

但实际上在我们建立的体系中，我们已经得到了能量本征态的时间演化 (3.14)，这回我们可以直接把  $A$  选作  $H$ ，假设  $H$  的第  $n$  个本征态为  $|\phi_n\rangle$  对应本征值为  $E_n$ ，在坐标表象中即

$$\langle \mathbf{r}|\phi_n(t)\rangle = \exp\{-iE_n t/\hbar\} \langle \mathbf{r}|\phi_n(0)\rangle \quad (3.60)$$

将其代入 (3.58) 就会得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (3.61)$$

<sup>4</sup>由于定态薛定谔方程是哈密顿量的本征方程

## Chapter 4

# 路径积分导论

下面我们将开一个新的章节来谈一谈量子力学的“第三种”表示方式-路径积分。实际上这个章节可以放入第三章，但是当时没有想写这个就没写了（狗头这一章会是一个导论形式的简短章节，读者可以按需阅读。

### 4.1 传播子

我们先来介绍传播子，考虑量子态的演化：

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{U}|\psi(0)\rangle \quad (4.1)$$

插入坐标算符的本征矢我们可以看到，本章考虑  $H$  与时间无关的情形：

$$|\psi(t)\rangle = \int dx'' \int dx' |x'\rangle \langle x'|\mathcal{U}|x''\rangle \langle x''|\psi(0)\rangle \quad (4.2)$$

或

$$\psi(x', t) = \int dx'' \langle x'|\mathcal{U}|x''\rangle \psi(x'', 0) \quad (4.3)$$

定义

$$K(x', t; x'', 0) = \langle x'|\mathcal{U}|x''\rangle = \langle x'|\exp\{-iHt\}|x''\rangle \quad (4.4)$$

为“传播子”，其物理意义可以通过 4.4 看出，其描绘了一个初始时刻 ( $t_0 = 0$ ) 位于  $x = x''$  的粒子<sup>1</sup>，在哈密顿量  $H$  的作用下随时间演化，在  $t$  时刻位于  $x'$  的概率幅。

在这种情况下，4.3 的积分可以理解为：在初始时刻，波函数在坐标空间各处有一分布  $\psi(x'', 0)$ ，分布强度也由此给出，而一个瞬时点源随时间演化后在各处的分布由

<sup>1</sup>注意这里是精确位于，由于其态是  $|x''\rangle$ ，是坐标算符的本征态，在坐标空间有  $\psi(x) = \delta(x - x'')$

4.4 给出, 4.3 的积分是在空间部分把各处的贡献给加起来 (做积分), 来得到  $t$  时刻的波函数。熟悉数理方法的读者可能一下就捕捉到了“瞬时点源”这一信息, 对, 这实际上就是格林函数! 其满足:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V - i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \right] K(x', t; x'', 0) = -i\hbar\delta(x - x_0)\delta(t - t_0) \quad (4.5)$$

我们可以来计算一个自由粒子的传播子, 来明确一下物理图像。对于自由粒子, 其哈密顿量

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad (4.6)$$

代入 4.4, 为了看起来简单一些, 不妨令  $x'' \rightarrow x_0$ , 于是

$$\begin{aligned} K(x', t; x_0, 0) &= \int dp' dp'' \langle x' | p' \rangle \langle p' | \exp\{-iHt\} | p'' \rangle \langle p'' | x_0 \rangle \\ &= \int dp' \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\{-ip'^2 t / 2m\hbar\} \exp\{ip'(x' - x_0)/\hbar\} \end{aligned} \quad (4.7)$$

作 Gauss 积分有

$$K(x', t; x_0, 0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t}} \exp\{im(x' - x_0)^2 / 2\hbar t\} \quad (4.8)$$

这是一个自由粒子的传播子, 你可以看到在  $t \rightarrow 0$  时, 振幅会变得无穷大, 这是一个  $\delta(x - 0)$  函数的形式, 随着时间的演化, 粒子的波函数向其他地方弥散。你可以借助一些计算机软件来画出其物理图像。

## 4.2 路径积分

事实上, 由于一个宏观的时间演化  $\mathcal{U}(t, 0)$  可以由无穷多无穷小时间演化算符的叠加表示, 即

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(t_N, 0) &= \exp\{-iH(t_N - t_{N-1} + t_{N-1} - \cdots - t_1)\} \\ &= \mathcal{U}(t_N, t_{N-1})\mathcal{U}(t_{N-1}, t_{N-2}) \cdots \mathcal{U}(t_2, t_1) \end{aligned} \quad (4.9)$$

于是传播子自然也会满足类似性质:

$$K(x', t; x_0, t_1) = \langle x' | \mathcal{U}(t, 0) | x_0 \rangle = \langle x' | \mathcal{U}(t, t_N) \mathcal{U}(t_N, t_{N-1}) \cdots \mathcal{U}(t_1, t_0) | x_0 \rangle \quad (4.10)$$

插入若干坐标基矢

$$\begin{aligned}
 K(x', t; x_0, t_0) &= \langle x' | \mathcal{U}(t, 0) | x_0 \rangle \\
 &= \int d^N x \langle x' | \mathcal{U}(t, t_N) | x_N \rangle \langle x_N | \cdots | x_1 \rangle \langle x_1 | \mathcal{U}(t_1, t_0) | x_0 \rangle \\
 &= \int d^N x K(x', t; x_N, t_N) \cdots K(x_1, t_1; x_0, t_0)
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

其中  $d^N x = dx_1 dx_2 \cdots dx_N$ ，上式表明，一个宏观的传播子可以化作无穷多无穷小传播子的作用。注意到这个积分在每一维都是从  $-\infty \rightarrow \infty$  的积分，所以这个式子的物理意义可以看做： $t_0$  时从  $x_0$  处出发的粒子在  $t$  时刻到达  $x'$  的几率幅是把  $x' - x_0$  和  $t - t_0$  分为  $N$  份，粒子在某  $x_i$  传播到下一处时对所有的  $x_{i+1}$  进行了积分，由此 (4.11) 实际上是对所有可能的路径都进行了计算。

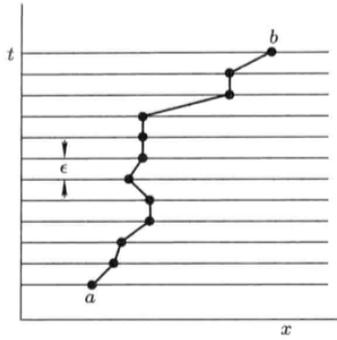


Figure 4.1: 一个可能的路径

为了了解  $K$  的一般形式，找到其无穷小形式是有意义的：

$$\begin{aligned}
 K(x_j, t_j = t_i + dt; x_i, t_i) &= \langle x_j | \exp\{-iHdt/\hbar\} | x_i \rangle \\
 &= \langle x_j | \exp\{-ip^2 dt/2m\hbar\} \exp\{-iV(x)dt/\hbar\} | x_i \rangle \\
 &= \int dp' \langle x_j | \exp\{-ip'^2 dt/2m\hbar\} | p' \rangle \langle p' | \exp\{-iV(x)dt/\hbar\} | x_i \rangle \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\{-iV(x_i)dt/\hbar\} \int dp' \exp\{-ip'^2 dt/2m\hbar\} \exp\{ip'(x_j - x_i)/\hbar\} \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar dt}} \exp\{i[m(x_j - x_i)^2/2\hbar dt - V(x_i)dt/\hbar]\}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

注意到左边的因子是与  $V$  无关而对于质量不改变的粒子，其只取决于  $dt$ ，所以为了方

便, 令其为  $A(dt)$ , 此时

$$K(x', t; x_0, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} A^N \int d^N x \exp \left\{ \sum_i \frac{idt}{\hbar} \left[ \frac{m(x_{i+1} - x_i)^2}{2(dt)^2} - V(x_i) \right] \right\} \quad (4.13)$$

在划分了无穷多个路径以后, 指数的求和就化作了积分:

$$K(x', t; x_0, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} A^N \int d^N x \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int \left[ \frac{m(\dot{x}_i)^2}{2} - V(x_i) \right] dt \right\} \quad (4.14)$$

注意到这个指数项! 他有  $T - V$  的形式, 我们很快就能联想到, 这是拉格朗日量! 指数上方是拉格朗日量的积分, 积分出来是作用量! 一切开始变得明了了起来:

$$\begin{aligned} K(x', t; x_0, t_0) &= \lim_{N \rightarrow \infty} A^N \int d^N x \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int L(\dot{x}, x) dt \right\} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} A^N \int d^N x \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S \right\} \end{aligned} \quad (4.15)$$

进一步定义积分算符:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} A^N \int d^N x = \int \mathcal{D}[x(t)] \quad (4.16)$$

于是

$$K(x', t; x_0, t_0) = \int \mathcal{D}[x(t)] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S \right\} \quad (4.17)$$

这就是费曼的路径积分公式。

### 4.3 回到经典情况

我们都知道, 在量子力学中, 粒子没有确定的路径, 所以路径积分方法也是对每一条可能的路径都进行了求和, 并且赋予其权重, 权重因子体现在了指数上。我们经常听到, 当  $\hbar \rightarrow 0$  时就回到了经典力学, 在这一小节中, 我们将说明这一点。事实上由于一个经典的小位移的作用量对于  $\hbar \rightarrow 0$  时都是无穷大的, 所以在这个情况下, 可以看出改变为相邻路径时作用量  $\delta S$  对于  $\hbar$  来说也是无穷大的, 如果我们就取实部或虚部来看, 将指数化为三角函数  $\exp\{iS\hbar\} = \cos(S/\hbar)$ , 所以三角函数  $\cos(S/\hbar)$  在路径改变时会在 1 和  $-1$  之间剧烈震荡, 由于在一般情况下没有哪条路径具有优势, 所以相邻路径会相互抵消, 基本都没有贡献。

但通过上面的论述你也能看到, 这是对于  $\delta S$  对于  $\hbar$  无穷大的情况, 而  $\delta S \rightarrow 0$  的情况下又会如何呢? 如图 4.2 事实上, 在  $\delta S \rightarrow 0$  附近,  $S$  均取相同的值, 这些路径对传播子有巨大的贡献, 以至于在  $\hbar$  无限趋近于 0 时, 有且仅有那一条路径是对传播子

有贡献的！这就是经典路径！在经典力学中，我们也学到过最小作用量原理<sup>2</sup>：真实运动必然是使作用量具有平稳值的运动，即

$$\delta S = 0 \quad (4.18)$$

在这一刻，量子力学完全回到了经典力学！

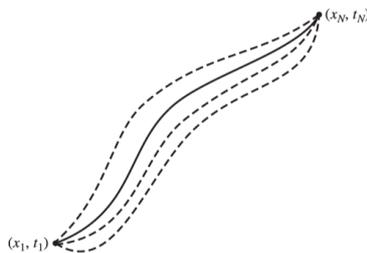


Figure 4.2: 如图为一些可能的路径，在经典情况下，黑线为实际的路径，而在其附近的虚线路径对积分起到了主要的贡献，其余部分由于相位的强烈震荡而抵消！

<sup>2</sup>最小作用量原理并不一定要求最小值，取极值即可

# Bibliography

- [1] J. J. Sakurai and Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics* . Cambridge University Press, 3 edition, 2020.
- [2] Feynman, R.P. and Hibbs, A.R. and Styer, D.F. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. Dover Publications, 2010.

## Chapter 5

# 角动量理论

这一章节基本上就是 Sakurai 的角动量的一个学习笔记，有兴趣的读者可以看看原书。

### 5.1 经典转动理论回顾

在经典力学中，如同我们在第二章中所说的“动量是无穷小平移生成元”一样，对于转动，也有对应的生成元，也就是“角动量是无穷小转动生成元”，因此，为了研究角动量理论，先回顾一下经典力学中的转动是有意义的。

转动一般有两个要素：转轴与转角。如果考虑转动是一个变换：

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{R_{\mathbf{n}}(\phi)} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{v}' \quad (5.1)$$

其中  $R_{\mathbf{n}}(\phi)$  指的是绕  $\mathbf{n}$  轴转  $\phi$  角的变换，可以看出，这个变换可以写成一个方矩阵的形式，对于一个欧氏空间中的向量，绕某一转轴转过一定的角度以后，其模长不会改变：

$$|\mathbf{v}| = \mathbf{v}^T \mathbf{v} = |\mathbf{v}'| = \mathbf{v}'^T R^T R \mathbf{v} \quad (5.2)$$

于是对于一个转动变换，应当有

$$R^T R = \mathbf{1} \quad (5.3)$$

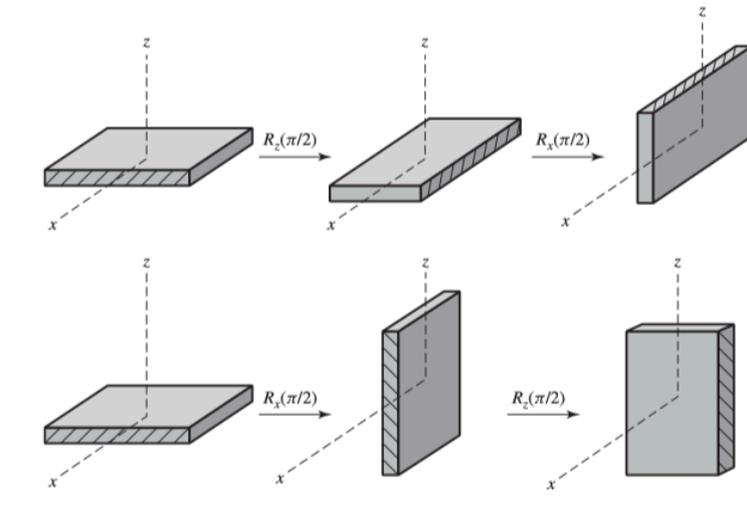
也就是正交的（在实数范围内一般叫它正交，而对于复数，若满足  $A^\dagger A = \mathbf{1}$ ，应称之为么正，也就是正交是么正在实空间的情况）。

在直角坐标系下，绕  $z$  轴转动  $\phi$  角的  $R_z(\phi)$  矩阵为：

$$R_z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

这个矩阵很容易就可以写出，思想就是  $z$  分量不变，而在  $xOy$  面的投影进行转动，类似的也可以写出  $R_x(\phi), R_y(\phi)$ 。

角动量还有一个重要的特性是不可对易性，也就是如果分别绕不同轴的两次转动，若交换这两次的作用顺序，则结果会不同，注意这与平移的情况有很大区别，平移是可对易的。一个典型的说明不可对易的图像如下



在前面我们已经看到，找到这类算符的无穷小形式是非常有意义的，在这里，我们假设转过了  $\epsilon \rightarrow 0$  的角度，即把 5.4 在  $\phi = 0$  附近展开，有

$$R_z(\epsilon)|_{\epsilon \rightarrow 0} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

同样可以写出  $R_x(\epsilon), R_y(\epsilon)$ :

$$R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon \\ 0 & \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix} \quad R_y(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 & \epsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ -\epsilon & 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

在这里我们还可以验证不可对易性：

$$R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) - R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 0 & -\epsilon^2 & 0 \\ \epsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

其中，只保留了  $\epsilon$  的二次方及以下的项（实际上最终只含有二次方），对比其和 5.5，不难发现：

$$R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) - R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) = R_z(\epsilon^2) - \mathbb{1} = R_z(\epsilon^2) - R_n(0) \quad (5.8)$$

其中， $R_n(0) = \mathbb{1}$  相当于绕着任意转轴没有转动，这个性质在后面还会用到。

## 5.2 转动与角动量的量子理论

在量子力学中，由于前面已经熟悉了处理“动量作为无穷小平移生成元”以及“哈密顿量作为时间演化生成元”的基本操作，考虑到经典力学中**角动量是无穷小转动生成元**，在这里我们可以直接写出无穷小转动算符  $\mathcal{D}(R_n(d\phi))$ ，注意  $R$  是作用在欧氏空间中某一向量的算符（矩阵），而  $\mathcal{D}$  算符是作用在整个你的量子系统所张成的空间，维度取决于这个系统的自由度。当然，也可以将  $\mathcal{D}(R)$  写作  $\mathcal{D}(\mathbf{n}, d\phi)$ 。

$$\mathcal{D}(z, d\phi) = \mathbb{1} - iJ_z d\phi/\hbar \quad (5.9)$$

其中，我们定义  $J_z$  为角动量  $J$  在  $z$  方向的分量。也可以推广到一般的情况：

$$\mathcal{D}(\mathbf{n}, d\phi) = \mathbb{1} - i\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}d\phi/\hbar \quad (5.10)$$

这就是无穷小转动算符，而对于有限的转动，注意到绕着同一个转轴的转动是可以累加的，这表现在转动算符上就是转动算符的依次作用（相乘）：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(z, \phi) &= \prod \mathcal{D}(z, d\phi) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \mathbb{1} - i\frac{J_z \phi}{\hbar N} \right)^N \\ &= \exp\{-iJ_z \phi/\hbar\} \\ &= \mathbb{1} - iJ_z \phi/\hbar - J_z^2 \phi^2/2\hbar^2 + \dots \end{aligned} \quad (5.11)$$

在假设  $\mathcal{D}$  算符与  $R$  算符有相同的属性的前提下<sup>1</sup>，可以由 5.8 式推出量子力学中的角动量算符的对易关系：

$$\mathcal{D}(x, \epsilon)\mathcal{D}(y, \epsilon) - \mathcal{D}(y, \epsilon)\mathcal{D}(x, \epsilon) = \mathcal{D}(z, \epsilon^2) - \mathbf{1} = -iJ_z\epsilon^2/\hbar \quad (5.12)$$

等式左边化简得到：

$$-J_x J_y \epsilon^2 / \hbar^2 + J_y J_x \epsilon^2 / \hbar^2 = -iJ_z \epsilon^2 / \hbar \quad (5.13)$$

其中非交叉项已经抵消，二次以上的项被忽略了，这表明：

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad (5.14)$$

这就是量子力学中的角动量的对易关系，读者也可以通过轮换  $x, y, z$  来找到其他两个，综合起来有：

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k \quad (5.15)$$

注意在我们对经典理论的对应中，虽然我们确实用到了在经典力学中由角动量定义： $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  而导出的角动量是无穷小转动生成元这一概念，但在量子力学中，我们只是借用了这一概念，而并没有如同  $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$  这样定义“角动量算符”，而角动量作为转动生成元的定义体现在了 (5.10) 式，换句话说，(5.10) 才是量子力学的角动量算符的定义<sup>2</sup>。这一点对我们下面一节中要介绍的自旋的理解尤为重要。

### 5.3 自旋与自旋 1/2 系统

为了让大家对自旋有更清楚地认识，在这里我们先引入 Stern-Gerlach(SG) 实验。实验装置如下图

<sup>1</sup>例如  $R \cdot \mathbf{1} = R \Rightarrow \mathcal{D}(R) \cdot \mathbf{1} = \mathcal{D}(R)$ ,  $RR^{-1} = \mathbf{1} \Rightarrow \mathcal{D}(R)\mathcal{D}^{-1}(R) = \mathbf{1}$

<sup>2</sup>你也可以理解为，在量子力学中，对应于无穷小转动算符这一么正算符的力学量（厄米算符）由 5.10 规定，其记号为  $J$ ，这一力学量在经典力学中被定义为角动量，于是我们在量子力学中，也称之为角动量

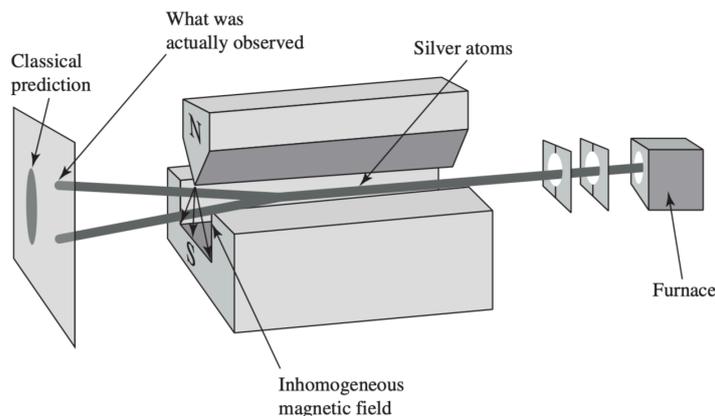


Figure 5.1: SG 实验图

从右向左看，一系列银原子从热炉中射出，经过中间一非均匀磁场打到一个板子上，这些打上去的银原子经过硫化以后可以显影，这使得我们可以在板子上看到银原子的分布，从而推测其轨迹。

先说结论，如图所示，我们在板子上看到了两个分立的点，既不是没有被磁场作用的位于中心的一个点，也不是无取向的一个圆圈。这首先表明了，原子实际上是被磁场作用了，对于银原子这一中性原子来说，这肯定不是带电粒子在磁场中作用的结果，所以只能是其具有磁结构，而另一方面，我们知道银原子是 47 号元素，电子排布是  $4d^{10}5s^1$ ，也就是他是一个满壳层加一个  $s$  轨道电子，而  $s$  轨道没有轨道角动量，所以银原子没有轨道角动量，自然没有轨道磁矩<sup>3</sup>，那看起来这个原子也不存在磁结构了，又怎么会被磁场作用呢？他们提出了一种假设：这个磁矩是由电子自旋（绕着自己旋转）产生的，其具有自旋角动量而产生了自旋磁矩。当然这个解释在现在看来并不成立，如果真是如此产生的磁矩，电子自转的速度将会超光速，没有什么证据可以表明原子可以约束住一个超光速旋转的电子，所以我们倾向叫他“内禀磁矩”，也就是这个磁矩并不是什么自转产生的，而是其内禀的，固有的，在相对论量子力学中也证明了这一点。

知道了银原子具有磁矩，下面我们来看一个具有磁矩  $\mu$  的物体会如何被该非均匀磁场作用，假设磁场指向  $z$  方向，则该物体在磁场中有磁能

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B_z \quad (5.16)$$

因此，其会受到磁力

$$\mathbf{F} = -\nabla U = \mu_z \frac{\partial}{\partial z} B_z \hat{\mathbf{z}} \quad (5.17)$$

<sup>3</sup>没有学过原子物理的朋友可能会有些懵，不过问题不大，知道他没有轨道磁矩就好

注意到所有的银原子感受到的磁场的变化率都是一样的（好像是句废话哈哈，总之磁场是一样的），于是  $F$  只取决于  $\mu_z$ ，在做这个实验前的预测是，由于银原子在经过磁场作用前已经被热炉加热，所以  $\mu$  的取向应当是随机的，所以  $\mu_z$  应当是  $-\mu$  和  $\mu$  之间的任意值，因此在屏上的分布应当是随机的。但是实际上我们只看到了两个点，这就说明了磁矩的空间取向是被固定了！或者说，这表明了空间取向量子化。经过计算，得到屏上的那两个点分别对应着

$$\mu_z = \pm \frac{e \hbar}{mc} \frac{\hbar}{2} \quad (5.18)$$

而

$$\mu_z = \frac{e}{mc} S_z \quad (5.19)$$

其中  $S_z$  是自旋（内禀）角动量的  $z$  分量<sup>4</sup>于是我们得到了  $S_z$  的两个取值： $\hbar/2, -\hbar/2$  这也说明角动量的空间取向量子化（其实和前面的磁矩是一回事，两者只差一个因子），由于这种取值，这个系统也被称为自旋-1/2 系统。实际上这里考虑的自旋是一个电子的自旋 ( $5s^1$  电子)，所有电子的自旋都是 1/2，而有这样半整数自旋（比如 1/2, 3/2, ...）的粒子被称为费米子，满足费米统计，而具有整数自旋的粒子被称为玻色子，满足玻色统计。显然，电子是一种费米子。

上述是从历史的角度上来看的，而我们已经知道了关于量子力学的一些基本理论，所以  $S_z$  的两个取值意味着对于  $S_z$  这一力学量，有两个本征值  $\hbar/2, -\hbar/2$ ，在其自身表象中矩阵可以表示为

$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & \\ & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

由于自旋角动量也是角动量（好像又是一句废话哈哈），所以  $S_x, S_y, S_z$  满足对易关系 (5.15)

由此，我们就可以在  $S_z$  表象下计算  $S_x, S_y$  矩阵。用  $S$  代替  $J$ ，则 (5.15) 改写为

$$[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k \quad (5.21)$$

即

$$S_y S_z - S_z S_y = i\hbar S_x, \quad S_z S_x - S_x S_z = i\hbar S_y, \quad S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z \quad (5.22)$$

考虑到  $S_x, S_y$  都为力学量，于是每个矩阵都有三个自由变量，加起来有六个自由变量需要确定，所以我们还需要其他的三个方程。

设想在自由空间，电子的角动量在  $x, y, z$  方向并不会有什么区别，上述的说法都

<sup>4</sup>为了习惯起见，我以后还是会管他叫自旋角动量，但是读者应当记住，其并没有一个与经典自转类似的物理图像。

是我们在  $z$  方向加一磁场，于是**破坏了空间旋转对称性**。而实际上，自旋作为一内禀属性，其内禀性质与外界无关，所以如果把  $S_x$  在  $S_x$  基下写出，也会与 (5.20) 的形式相同，在  $S_z$  基下只不过是做了一个表象变换（幺正变换）。幺正变换前后矩阵的本征值不变，所以在  $S_z$  基下的  $S_x$  矩阵的本征值仍然是  $\hbar/2, -\hbar/2$ ，即如果设

$$S_x = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & c \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

则有

$$(a - \lambda)(c - \lambda) - b^2 = 0 \quad (5.24)$$

的解有  $\hbar/2, -\hbar/2$ ，将这两个值代入  $\lambda$  可得到两方程，对  $S_y$  矩阵也有类似的两方程，结合上述几个方程，足够求出  $S_x, S_y$  的各个矩阵元。这里省略过程（也可以通过反对易关系给出剩余几个方程）

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

## 5.4 角动量的本征值和本征态

首先介绍角动量平方算符： $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ ，这个算符与任意角动量分量算符对易，以  $J_z$  为例：

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, J_z] &= [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_z] \\ &= J_x[J_x, J_z] + [J_x, J_z]J_x + J_y[J_y, J_z] + [J_y, J_z]J_y + 0 \\ &= -i\hbar J_x J_y - i\hbar J_y J_x + i\hbar J_y J_x + i\hbar J_x J_y \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.26)$$

同理，其与另外两个角动量分量算符也对易，也就是说， $\{J_i, J\}$  两者可以由共同的本征态，可以被同时测量，我们以  $\{J_z, \mathbf{J}^2\}$  为例，设  $\mathbf{J}^2, J_z$  的本征值分别为  $a, b$ ，两者的共同本征态表示为  $|a, b\rangle$  应当有

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |a, b\rangle &= a |a, b\rangle \\ J_z |a, b\rangle &= b |a, b\rangle \end{aligned} \quad (5.27)$$

我们现在要做的就是确定  $a, b$  的允许值。为此，先来介绍一下角动量升降算符： $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ <sup>5</sup>，考虑其对易关系：

$$\begin{aligned} [J_z, J_{\pm}] &= [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] \\ &= i\hbar J_y \pm \hbar J_x \\ &= \pm \hbar J_{\pm} \end{aligned} \quad (5.28)$$

而由于  $[J^2, J_i] = 0$ ，所以有

$$[J^2, J_{\pm}] = 0 \quad (5.29)$$

也就是  $J_{\pm}$  作用在  $|a, b\rangle$  时，并不改变  $J^2$  的本征值  $a$ ，而为了考察  $J_{\pm}$  对  $J_z$  的本征值  $b$  的影响，可以先让  $J_{\pm}$  作用于  $|a, b\rangle$ ，然后用  $J_z$  进行测量，有：

$$J_z J_{\pm} |a, b\rangle = ([J_z, J_{\pm}] + J_{\pm} J_z) |a, b\rangle = (b \pm \hbar) J_{\pm} |a, b\rangle \quad (5.30)$$

所以也就是说，在  $J_{\pm}$  作用在  $|a, b\rangle$  上后，会使得  $J_z$  的本征值增加或降低一个  $\hbar$ ，所以这也是为什么称其为“升降算符”，综上：

$$J_{\pm} |a, b\rangle \propto |a, b \pm \hbar\rangle \quad (5.31)$$

由此我们可以看出， $J_z$  算符的谱应当是分立的，且两个本征值之间距离为  $\hbar$ 。

为了得到具体的值，我们还需要考虑  $a, b$  的范围：

$$(J_x^2 + J_y^2) |a, b\rangle = (J^2 - J_z^2) |a, b\rangle = (a - b^2) |a, b\rangle \geq 0 \quad (5.32)$$

于是

$$a \geq b^2 \quad (5.33)$$

所以对于给定的  $a$ ，有  $b_M$  即  $b$  的最大值，此时

$$J_+ |a, b_M\rangle = 0 \quad (5.34)$$

也有  $b_m$ ，即  $b$  的最小值，此时

$$J_- |a, b_m\rangle = 0 \quad (5.35)$$

<sup>5</sup>这里我一直想用一种更自然的方法引入，但是没有看到过比较好的讲法，这种比较的直接。

可惜的是  $J_{\pm}$  本身给不出什么信息, 但是由 (5.34) 一定有  $J_- J_+ |a, b_M\rangle = 0$ , 而

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 + iJ_x J_y - iJ_y J_x = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (5.36)$$

这意味着:

$$a - b_M^2 - \hbar b_M = 0 \quad (5.37)$$

即

$$a = b_M(b_M + \hbar) \quad (5.38)$$

同理由 (5.35) 可以给出

$$a = b_m(b_m - \hbar) \quad (5.39)$$

结合 (5.38), (5.39), 有

$$b_M = -b_m \quad (5.40)$$

由于  $b$  的取值相隔  $\hbar$ , 所以可以定义:  $b_M = j\hbar$ , 而  $b_m = -j\hbar$ ,

$$a = j\hbar(j\hbar + 1) = j(j + 1)\hbar^2 \quad (5.41)$$

以及

$$b = m\hbar(m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j) \quad (5.42)$$

至此, 我们已经给出了  $J^2, J_z$  两个算符的本征值, 为了表示方便起见, 将态右矢表示为  $|j, m\rangle$ , 有

$$\begin{cases} J^2 |j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle, \\ J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle. \end{cases} \quad (5.43)$$

现在我们遗留的问题看起来只有 (5.31) 中“正比于”的具体比值了。考虑  $J_+ |j, m\rangle$ , 设

$$J_+ |j, m\rangle = c |j, m + 1\rangle \quad (5.44)$$

则

$$c = \langle j, m + 1 | J_+ |j, m\rangle \quad (5.45)$$

而

$$c^* \langle j, m + 1 | = (J_+ |j, m\rangle)^\dagger \quad (5.46)$$

于是

$$\begin{aligned}
 |c|^2 &= \langle j, m | J_+^\dagger J_+ | j, m \rangle = \langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle \\
 &= J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \\
 &= [j(j+1) - m^2 - m] \hbar^2 \\
 &= [j^2 - m^2 + j - m] \hbar^2
 \end{aligned} \tag{5.47}$$

取  $c$  为实数形式, 则有:

$$c = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \tag{5.48}$$

即

$$J_+ |j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \tag{5.49}$$

同样的, 可以算出来

$$J_- |j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \tag{5.50}$$

即

$$J_\pm |j, m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle \tag{5.51}$$

## 5.5 轨道角动量

上面我们讨论了角动量的算符, 本征值, 以及粒子一内禀的角动量, 即自旋。下面, 我们来看所谓的“轨道角动量”, 也就是通常意义下的曲线运动所带来的角动量。在经典力学中有

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{5.52}$$

下面我们来导出  $L_z$  的形式: 考虑  $L_z$  是一个角动量, 作为转动的生成元, 考虑绕  $z$  轴的无穷小转动, 即

$$\mathcal{D}(z, d\phi) = \mathbb{1} - iL_z d\phi / \hbar \tag{5.53}$$

在球坐标系下, 有

$$\mathcal{D}(z, d\phi) |r, \theta, \phi\rangle = |r, \theta, \phi + d\phi\rangle \tag{5.54}$$

而对于任意态  $|\alpha\rangle$ , 其波函数为  $\langle r, \theta, \phi | \alpha \rangle$ , 而经过绕  $z$  轴的无穷小转动后:

$$\langle r, \theta, \phi | \mathcal{D}(z, d\phi) | \alpha \rangle = \langle r, \theta, \phi - d\phi | \alpha \rangle = \langle r, \theta, \phi | \alpha \rangle - d\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \langle r, \theta, \phi | \alpha \rangle \tag{5.55}$$

这里用到了

$$\langle r, \theta, \phi | \mathcal{D}(z, d\phi) = (\mathcal{D}^\dagger(z, d\phi) |r, \theta, \phi\rangle)^\dagger = \langle r, \theta, \phi - d\phi | \quad (5.56)$$

结合 (5.53) 与 (5.55), 有

$$iL_z/\hbar = \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (5.57)$$

即

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (5.58)$$

同样还可以算出  $L_x$  与  $L_y$ :

$$\begin{cases} L_x = i\hbar(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi}) \\ L_y = -i\hbar(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi}) \end{cases} \quad (5.59)$$

如我们在前一章处理的一样, 我们可以定义升降算符:

$$L_\pm = L_x \pm iL_y = -i\hbar \exp\{\pm i\phi\} \left( \pm i \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (5.60)$$

考虑下式:

$$L_+L_- + L_-L_+ = 2L_x^2 + 2L_y^2 - iL_xL_y + iL_yL_x + iL_xL_y - iL_yL_x = 2L_x^2 + 2L_y^2 \quad (5.61)$$

于是  $L^2$  算符可以表示为<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} L^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \\ &= L_z^2 + \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \end{aligned} \quad (5.62)$$

至此我们导出了轨道角动量算符的形式, 从波动力学开始学起的朋友可能会对这个形式非常熟悉, 但是我们这里完全是由角动量作为转动生成元这一物理内涵来得到的。

## 5.6 角动量的加法

在这一节中, 我们将看到如何将两个角动量相加。

<sup>6</sup>这里其实我不知道为什么不可以用  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  来计算  $L^2$  算符, 我尝试了很久但是没法得到这个形式, 如果有知道的读者可以给我留言!!

### 5.6.1 轨道角动量与自旋角动量的加法

首先需要明确的是，轨道角动量和自旋角动量是在两个希尔伯特空间下的（或者说轨道角动量是在空间维度上的，自旋角动量是内禀的，是另一个维度），操作两者的算符独立。

考虑一自旋-1/2 粒子，其态矢量的正交完备基表示为：

$$\{|\mathbf{x}', \pm\rangle\} = \{|\mathbf{x}'\rangle\} \otimes |\pm\rangle \quad (5.63)$$

总角动量算符表示为

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{L} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{S} \quad (5.64)$$

所以一个具有空间和自旋两个自由度的粒子的波函数可以表示为

$$\psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}', \pm | \psi \rangle \quad (5.65)$$

如果定义

$$\psi_{+/-}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}', +/- | \psi \rangle \quad (5.66)$$

则利用向量的形式还可以将波函数表示为

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{x}) \\ \psi_-(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (5.67)$$

向量中的两个元素分别代表着粒子自旋向上的概率和自旋向下的概率。<sup>7</sup>

### 5.6.2 两个角动量的加法的普遍情况

我们先来考虑普遍的情况，而后再处理两个自旋角动量的加法。

考虑两角动量  $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ ，总角动量算符为

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_1 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{J}_2 \quad (5.68)$$

为了探究这两个角动量之和张成的空间，我们需要找到一组完备基，因此，探究两个角动量和总角动量算符之间的对易关系是有意义的。

注意两个角动量是独立的，所以分别遵循每个角动量单独的对易关系，而涉及到两

<sup>7</sup>注意  $|\psi\rangle = \sum c_{\mathbf{x}'} |\mathbf{x}'\rangle \otimes (c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle)$ ，两个空间分别正交归一，即  $\sum |c_{\mathbf{x}'}|^2 = 1, |c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$

角动量之间的对易关系均为可对易，即

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0 \quad (5.69)$$

所以也有

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \quad (5.70)$$

对于  $J^2$  算符，有

$$J^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 = J_1^2 + J_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} \quad (5.71)$$

有

$$[J^2, J_1^2] = [J^2, J_2^2] = 0 \quad (5.72)$$

以及

$$[J^2, J_{1z}] = [J_{1+}, J_{1z}]J_{2-} + [J_{1-}, J_{1z}]J_{2+} = -\hbar J_{1+}J_{2-} + \hbar J_{1-}J_{2+} \neq 0 \quad (5.73)$$

同理有

$$[J^2, J_{2z}] = \hbar J_{2-}J_{1+} - \hbar J_{2+}J_{1-} \neq 0 \quad (5.74)$$

考虑到  $J_1$  和  $J_2$  的独立性，有

$$[J^2, J_z] = [J^2, J_{1z} + J_{2z}] = 0 \quad (5.75)$$

于是我们找到了一组基： $J_1^2, J_2^2, J^2, J_z$  这四个力学量的共同本征矢，记为  $|j_1 j_2 j m\rangle$ ，分别为这四个力学量所给出的量子数。当然，还有一组简单的基，即用  $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}$  的共同本征矢，记为  $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ 。

所以我们在这里有两种选择，但注意他们都是完备的！这一点从 (5.73), (5.74) 中便可看出，由于  $J^2, J_{nz}$  的不可对易性，所以不能把  $J_{nz}$  插入第一组基，也无法将  $J^2$  插入第二组。

这两种基的取法分别可以称谓耦合表象基矢和无耦合表象基矢，因为第一个基矢中存在  $j, m$ ，涉及到两个角动量的耦合，而第二个基矢是独立的。既然是两种基矢（表象），我们当然可以做表象变换，即

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \quad (5.76)$$

其中, 这个表象变换系数  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$  被称为 CG(Clebsch-Gordan) 系数。

知道  $j_1, j_2, m_1, m_2$  是容易的, 但如何知道  $j, m$  并不是那么直接, 首先来看  $m$  的取值。由于  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ , 于是有

$$(J_z - J_{1z} - J_{2z}) |j_1 j_2 j m\rangle = 0 \quad (5.77)$$

但只能得到:

$$(m - J_{1z} - J_{2z}) |j_1 j_2 j m\rangle = 0 \quad (5.78)$$

此时左乘  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 |$ , 考虑到角动量算符厄米性, 有

$$(m - m_1 - m_2) \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle = 0 \quad (5.79)$$

这说明: 只有当  $m = m_1 + m_2$  时, 才存在 CG 系数, 否则 CG 系数为 0, 即这种耦合没有意义! 所以我们得到了  $m$  的取值:

$$m = m_1 + m_2 \quad (5.80)$$

而  $j$  的取值更为复杂, 我们需要借助这两种表示张成的空间等价来导出, 即两者张成的空间维数相等。对于无耦合表象基矢, 空间维数是:

$$N = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (5.81)$$

而对于耦合表象 (下面假定  $j_1 \geq j_2$ ), 首先一个直觉是  $j_{\text{Max}} = j_1 + j_2$ , 而如果总角动量为  $j$ , 则有简并度

$$d_j = 2j + 1 \quad (5.82)$$

于是总空间维数为

$$N = \sum_j d_j \quad (5.83)$$

由于总角动量算符的量子数之间相差为 1, 设最小可取的  $j$  为  $j_{\text{min}} = j_m$  于是

$$N = \sum_{j=j_m}^{j_1+j_2} d_j = \sum_{j=j_m}^{j_1+j_2} 2j + 1 = (2j_m + 1 + 2(j_1 + j_2) + 1)(j_1 + j_2 - j_m + 1)/2 \quad (5.84)$$

其中最后用到了等差数列求和，整理得到：

$$N = (j_m + j_1 + j_2 + 1)(j_1 + j_2 - j_m + 1) \quad (5.85)$$

比较 (5.81),(5.85) 可以得到

$$j_m = j_1 - j_2 \quad (5.86)$$

若去掉对  $j_1, j_2$  大小的限制，有

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (5.87)$$

### 5.6.3 自旋角动量的加法

我们来考虑两个相同的自旋-1/2 粒子，只考虑自旋自由度，此时可以定义总自旋（角动量）算符

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \mathbf{S}_2 \quad (5.88)$$

由于两者都为自旋-1/2，于是  $s_1 = s_2 = 1/2, m_1, m_2 = \pm 1/2, s = 0$  or  $1$ ，用无耦合表象基矢来表示即（由于  $s_1, s_2$  给定，所以省略这两个量子数，并记  $|m_{1,2} = \pm 1/2\rangle = |\pm\rangle$ ）

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle \quad (5.89)$$

而用耦合表象基矢来表示即

$$|s = 1, m = 1\rangle, |s = 1, m = 0\rangle, |s = 1, m = -1\rangle, |s = 0, m = 0\rangle \quad (5.90)$$

通过查找 CG 系数有

$$\begin{aligned} |s = 1, m = 1\rangle &= |++\rangle \\ |s = 1, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |s = 1, m = -1\rangle &= |--\rangle \\ |s = 0, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \end{aligned} \quad (5.91)$$

通常，由于  $s = 1$  的态是三重简并的（磁量子数可以取三个值），我们称前三个态为自旋三重态 (triplet)，而最后一个态称为自旋单态 (singlet)。

**Part II**

**处理方法**

# Chapter 1

## 定态微扰论

在前面的学习中，我们应该已经深刻的理解了，对于 Schrodinger 方程，作为一个二阶（大部分时候非齐次）偏微分方程，只有少数几个情况是可以给出严格解的。而大部分时间，Schrodinger 方程并不是可解的。在束缚态下，我们有一种方法能够让本不能求解的方程变的可解（可以近似求解），其中一种，就是微扰论。对于不含时的哈密顿量（势能是与时间无关的），这种近似办法叫做定态微扰论；而对于含时的情况，叫做含时微扰论。

### 1.1 定态微扰论（非简并）

首先我们假设一个哈密顿量，我们可以精确求解，由定态 Schrodinger 方程，

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle. \quad (1.1)$$

解释一下这个记号， $E_n^{(0)}$  表示  $H_0$  的第  $n$  个能量本征值，是未加微扰时可以精确求解的， $|n^{(0)}\rangle$  表示其对应的本征态。而现在的哈密顿量在原来的可精确求解的哈密顿量上加一微扰（是一个小量）

$$H = H_0 + H' \quad (1.2)$$

为了方便起见（一会将会看到），我们在微扰项上乘一个参数，即

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (1.3)$$

显然完整的微扰作用时有  $\lambda = 1$ ，而  $\lambda = 0$  代表着无微扰。此时的定态 Schrodinger 方程变化为

$$H |n\rangle = (H_0 + \lambda H') |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (1.4)$$

注意区分  $E_n^{(0)}$  与  $E_n$ ，以及相应的两个态矢量。微扰论的思想就是希望寻求加入这一微小扰动后，本征矢和能量本征值的变化，此时的能量和态矢量可以用  $\lambda$  展开，即

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.5)$$

以及

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.6)$$

我们称  $E_n^{(i)}$  为  $E_n$  的  $i$  阶微扰修正，波函数同理，于是有

$$(H_0 + \lambda H')(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) = \quad (1.7)$$

$$(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \quad (1.8)$$

其中  $\lambda$  的相同次方项应当相等（取一个参数  $\lambda$  的优势在这里有体现）

$$\begin{cases} H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \\ H' |n^{(0)}\rangle + H_0 |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle \\ H_0 |n^{(2)}\rangle + H' |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \end{cases} \quad (1.9)$$

可以发现，第一式实际上就是无微扰的定态薛定谔方程，现在考虑第二式：首先在第二式左右同左乘  $\langle n^{(0)}|$ ，有

$$\begin{aligned} \langle n^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle + \langle n^{(0)}| H_0 |n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)} \langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \\ \langle n^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle &= E_n^{(1)} \\ E_n^{(1)} &= \langle n^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

可以看到，能量的一阶微扰就是微扰哈密顿量  $H'$  在无微扰波函数  $|n^{(0)}\rangle$  上的平均值。在 (6.9) 第二式左右同乘  $\langle m^{(0)}|$ （第  $m \neq n$  个态矢），有

$$\begin{aligned} \langle m^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle + \langle m^{(0)}| H_0 |n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)} \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle \\ \langle m^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle + E_m^{(0)} \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle &= E_n^{(0)} \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

由于  $\{|l^{(0)}\rangle\}$  是一组完备集, 于是可以用  $\{|l^{(0)}\rangle\}$  来展开  $|n^{(1)}\rangle$ :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_l c_l |l^{(0)}\rangle \quad (1.12)$$

其中求和的角标表示不对  $n$  求和 (实际上  $c_n = 0$ )。于是有

$$\begin{aligned} \langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle + (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_l c_l \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle &= 0 \\ \langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle + (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_l c_l \delta_{ml} &= 0 \\ c_m &= \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (1.13)$$

将其带入 (6.12) 我们就得到了一阶微扰态矢:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_m \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \quad (1.14)$$

下面计算二阶微扰: 对 (6.9) 的第三式左乘  $\langle n^{(0)} |$ , 有

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \sum_m \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle n^{(0)} | H' | m^{(0)} \rangle &= E_n^{(2)} \\ \sum_m \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle n^{(0)} | H' | m^{(0)} \rangle &= E_n^{(2)} \\ E_n^{(2)} &= \sum_m \frac{|\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

## 1.2 简并微扰论

下面我们来看发生简并的情况下, 我们该怎么处理。首先来说明引入简并微扰论的必要性: 无论是一阶微扰态矢还是二阶微扰能量, 他们都有分母  $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ , 若发生简并, 则微扰项引入的强度会很大甚至趋于无穷, 这显然和我们所谓的微扰背道而驰。为此, 我们需要单独来考虑。

首先来说明我们接下来会用到的记号: 无微扰下存在  $N$  个本征值,  $N' = N + n - 1$ , 其中第  $m$  个态有  $n$  重简并, 分别记为

$$|1^{(0)}\rangle, |2^{(0)}\rangle, \dots, |m^{(0)}, 1\rangle, |m^{(0)}, 2\rangle, \dots, |m^{(0)}, n\rangle, \dots, |N - n + 1^{(0)}\rangle \quad (1.15)$$

我们把这个态空间分为两个部分，一部分是简并的态空间  $\mathbb{V}_0$ ，该态空间的投影算符定义为  $P_0 = \sum_i |m^{(0)}, i\rangle \langle m^{(0)}, i|$ ，另一部分是其他的态空间  $\mathbb{V}_1$ ，定义其投影算符  $P_1$ ，由于以上的所有态组成了完备集，所以有  $P_0 + P_1 = \mathbb{1}$ ，考虑薛定谔方程：

$$H |m, i\rangle = (H_0 + H') |m, i\rangle = E_{m,i} |m, i\rangle \quad (1.16)$$

或

$$(H_0 + H' - E_{m,i}) |m, i\rangle = 0 \quad (1.17)$$

其中， $E_{m,i}$  是简并能级第  $i$  个态加微扰后的能量， $|m, i\rangle$  为微扰后的态。加入微扰后的态可能有  $\mathbb{V}_0$  的投影，也可能有  $\mathbb{V}_1$  的，可以插入一个单位阵  $P_0 + P_1$ ，得到

$$(H_0 + H' - E_{m,i})(P_0 + P_1) |m, i\rangle = 0 \quad (1.18)$$

将上式左乘  $P_0$  得

$$\begin{aligned} P_0(H_0 + H' - E_{m,i})(P_0 + P_1) |m, i\rangle &= 0 \\ (P_0 H_0 P_0 + P_0 H_0 P_1 + P_0 H' P_0 + P_0 H' P_1 - E_{m,i} P_0 P_0 - E_{m,i} P_0 P_1) |m, i\rangle &= 0 \\ (E_m^{(0)} P_0 + P_0 H' P_0 + P_0 H' P_1 - E_{m,i} P_0) |m, i\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.19)$$

而 (6.18) 左乘  $P_1$  有

$$\begin{aligned} (P_1 H_0 P_0 + P_1 H_0 P_1 + P_1 H' P_0 + P_1 H' P_1 - E_{m,i} P_1 P_0 - E_{m,i} P_1 P_1) |m, i\rangle &= 0 \\ (P_1 H_0 P_1 + P_1 H' P_0 + P_1 H' P_1 - E_{m,i} P_1) |m, i\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

将上式变形有

$$(E_{m,i} - P_1 H_0 - P_1 H') P_1 |m, i\rangle = P_1 H' P_0 |m, i\rangle \quad (1.21)$$

首先注意到左边第二项，将态矢量投影至  $P_1$  后，即将其用  $|i^{(0)}\rangle$  展开，此时  $H_0$  作用时仍然在态空间  $\mathbb{V}_1$ ，所以左边的  $P_1$  实际上没有作用，可以省略，于是转化为

$$(E_{m,i} - H_0 - P_1 H') P_1 |m, i\rangle = P_1 H' P_0 |m, i\rangle \quad (1.22)$$

考虑到  $P_i P_i = \mathbb{1}$ ，可以写为<sup>1</sup>

$$(E_{m,i} - H_0 - P_1 H' P_1) P_1 |m, i\rangle = P_1 H' P_0 |m, i\rangle \quad (1.23)$$

<sup>1</sup>我感觉这里将  $P_1 H'$  写为  $P_1 H' P_1$  是为了确保其是对称，厄米的？

或

$$P_1 |m, i\rangle = \frac{P_1 H' P_0}{E_{m,i} - H_0 - P_1 H' P_1} |m, i\rangle \quad (1.24)$$

可以再左乘一个  $P_1$

$$P_1 |m, i\rangle = P_1 \frac{P_1 H' P_0}{E_{m,i} - H_0 - P_1 H' P_1} |m, i\rangle \quad (1.25)$$

将其代回 (6.19) 有

$$(E_m^{(0)} P_0 + P_0 H' P_0 - P_0 H' P_1 \frac{1}{E_{m,i} - H_0 + P_1 H' P_1} P_1 H' P_0 - E_{m,i} P_0) |m, i\rangle = 0 \quad (1.26)$$

注意到第三项乘了两个  $H'$ ，相当于两个小量相乘（或如果记  $H' = \lambda V$ ，则这一项是  $\lambda^2$  项）是二阶微扰，我们在计算一阶微扰的时候，可以忽略，而由于  $|m, i\rangle = |m^{(0)}, i\rangle + \lambda |m^{(1)}, i\rangle + \dots$ ，于是计算一阶能量微扰时取零级态矢量

$$(E_m^{(0)} + P_0 H' - E_{m,i}) P_0 |m^{(0)}, i\rangle = 0 \quad (1.27)$$

或（用到了  $P_0 P_0 = P_0$ ）

$$(E_m^{(0)} - E_{m,i} + P_0 H' P_0) P_0 |m^{(0)}, i\rangle = 0 \quad (1.28)$$

而  $|m^{(0)}, i\rangle$  存在于  $\mathbb{V}_0$  空间，于是  $P_0 |m^{(0)}, i\rangle = |m^{(0)}, i\rangle$  即

$$(E_m^{(0)} - E_{m,i} + P_0 H' P_0) |m^{(0)}, i\rangle = 0 \quad (1.29)$$

这其实就是一个本征方程，令  $\Delta E_i = E_{m,i} - E_m^{(0)}$

$$P_0 H' P_0 |m^{(0)}, i\rangle = \Delta E_i |m^{(0)}, i\rangle \quad (1.30)$$

所以也就是说，解行列式

$$\det|P_0 H' P_0 - \Delta E_i \mathbf{1}| = 0 \quad (1.31)$$

即可解得  $E_{m,i}$ 。但注意到对 (6.30) 式左乘  $|m^{(0)}, j\rangle$  有

$$\langle m^{(0)}, j | P_0 H' P_0 |m^{(0)}, i\rangle = \Delta E_i \langle m^{(0)}, j | m^{(0)}, i\rangle \quad (1.32)$$

考虑到原哈密顿量下的基的正交归一性：

$$\langle m^{(0)}, j | P_0 H' P_0 | m^{(0)}, i \rangle = \Delta E_i \delta_{ij} \quad (1.33)$$

再次利用  $P_0 | m^{(0)}, i \rangle = | m^{(0)}, i \rangle$ ，有

$$\Delta E_i = \langle m^{(0)}, i | H' | m^{(0)}, i \rangle \quad (1.34)$$

即能量的一阶微扰就是微扰哈密顿量在原基下的对角元。当然，我们还可以通过解本征方程 (6.30) 得到一组新的基（数学上来说就是特征向量） $|i\rangle = \sum_m c_{m,i} |m^{(0)}, i\rangle$ ，可以理解为，在简并微扰时，我们利用了一组新的基来将微扰哈密顿量  $H'$  对角化，在新的基中，简并解除。

# Appendix A

## 一些数学结论的证明

### A.1 对易子

1.  $[x, F(p)] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial p}$

*Proof.* 取动量表象:

$$\begin{aligned} [x, F(p)]\psi(p) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p} (F\psi) - i\hbar F \frac{\partial}{\partial p} \psi \\ &= i\hbar \psi \frac{\partial F}{\partial p} + i\hbar F \frac{\partial \psi}{\partial p} - i\hbar F \frac{\partial \psi}{\partial p} \\ &= i\hbar \psi \frac{\partial F}{\partial p} \end{aligned} \tag{A.1}$$

□

2.  $[p, G(x)] = -i\hbar \frac{\partial G}{\partial x}$

*Proof.* 与 A.1.1 相同, 取坐标表象作用在波函数上可以给出

□