现代量子力学笔记

臧亦驰

目录

1 量子力学 **4**

1.1 基础概念 . . . 4

1.1.1 态与本征态 . . . 4

1.1.2 左矢与内积 . . . 4

1.1.3 算符 . . . 5

1.1.4 矩阵表示 . . . 5

1.1.5 测量 . . . 6

1.1.6 对易关系 . . . 6

1.1.7 基变换 . . . 6

1.1.8 连续谱 . . . 7

1.1.9 平移 . . . 7

1.1.10 波函数 . . . 8

1.2 动力学 . . . 9

1.2.1 时间演化算符 . . . 9

1.2.2 薛定谔方程 . . . 9

1.2.3 时间演化 . . . 10

1.2.4 时间-能量不确定关系 . . . 10

1.2.5 谐振子 . . . 11

1.2.6 谐振子的解 . . . 12

1.2.7 薛定谔波动方程 . . . 13

1.2.8 薛定谔方程的几个基本解 . . . 14

1.2.9 传播子 . . . 16

1.2.10 费曼路径积分 . . . 17

1.3 混合系综 . . . 17

1.3.1 混合系综与密度算符 . . . 17

1.3.2 系综时间演化 . . . 18

1.3.3 量子统计力学简介 . . . 18

1.4 角动量理论 . . . 19

1.4.1 转动与角动量 . . . 19

1.4.2 $SO(3)$ 与 $SU(2)$ . . . 20

1.4.3 角动量的本征值和本征态 . . . 20

1.4.4 矩阵表示 . . . 21

1.4.5 轨道角动量 . . . 22

1.4.6 中心势问题 . . . 22

1.4.7 角动量加法 . . . 23

1.4.8 施温格振子模型 . . . 24

1.4.9 自旋关联和贝尔不等式 . . . 25

1.4.10 张量算符 . . . 26

1.5 对称性 27
1.5.1 对称与守恒 27
1.5.2 宇称变换 28
1.5.3 晶格平移对称性 28

1 量子力学

1.1 基础概念

1.1.1 态与本征态

一个物理系统处在某一个态下，在狄拉克记号中用一个右矢 $|\alpha\rangle$ 表示。不同的右矢 (态) 的线性组合也是一个右矢 (态)。

一个可观测量在这个体系下，可以用一个算符表示，比如 A。算符从左侧作用于一个右矢上，得到的结果也是一个右矢，记为

$$A|\alpha\rangle = |\beta\rangle \tag{1}$$

通常来说，一个算符作用在一个右矢上不会得到这个右矢本身。但对于某些特定的右矢 $|a_i\rangle$，我们称之为 A 的本征右矢，可以得到

$$A|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \tag{2}$$

常数 a_i 称为本征值，而 $|a_i\rangle$ 对应的态则称为本征态。

由某个可观测量算符的本征态作为基可以生成一个线性空间，其中的任一右矢可以写为

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i|a_i\rangle \tag{3}$$

且有

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \tag{4}$$

线性分解的唯一性可以通过本征态的正交性得出。通常我们认为，一个右矢乘一个常数得到的结果对应于同一个态，换句话说，我们只关注右矢的“方向”。

1.1.2 左矢与内积

存在一个与右矢空间对偶的左矢空间，每一个右矢都在其中有一个对应的左矢，记为

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \langle\alpha| \tag{5}$$

同样，右矢的线性组合在左矢空间中也可以对应地写出

$$c_\alpha|\alpha\rangle + c_\eta|\beta\rangle \leftrightarrow c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta| \tag{6}$$

一个左矢左乘一个右矢称为左右矢的内积，得到的结果是一个复数，记为

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^* \tag{7}$$

内积的另一个重要性质是

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geqslant 0 \tag{8}$$

这一点类似于正定矩阵的定义。

通过内积，还可以定义两个右矢 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 正交，写为

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \tag{9}$$

最后，我们定义 $|\alpha\rangle$ 的模为 $\sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}$。

1.1.3 算符

前文已经提到可观测量作为算符出现，这里我们指更一般的算符，不妨记为 X。除了前文提到的作用于右矢上，一个算符也可以从右边作用于左矢上，并且得到的结果也是一个左矢，我们有以下对偶关系

$$\langle\alpha| X^\dagger \leftrightarrow X|\alpha\rangle \tag{10}$$

式中 $X^\dagger$ 表示 X 的厄米共轭。如果一个算符的厄米共轭 $H^\dagger = H$，我们就称这个算符是厄米的；如果算符的厄米共轭 $H^\dagger = -H$，就称它为反厄米的。如果一个算符和它厄米共轭的乘积 $U^\dagger U = UU^\dagger = 1$，就称其为幺正的。

关于算符和左右矢的乘法有这样一个重要规律

$$\langle\beta|X|\alpha\rangle = \langle\alpha|X^\dagger|\beta\rangle^* \tag{11}$$

左矢右乘一个右矢也是有意义的运算，其结果也是一个算符，记为 $|\alpha\rangle\langle\beta|$。

1.1.4 矩阵表示

将一个右矢在某组本征态的基下展开，可以得到

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \tag{12}$$

由于本征态是一组正交归一的基，我们有

$$c_i = \langle a_i|\alpha\rangle \tag{13}$$

因而可以写出

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\alpha\rangle \tag{14}$$

于是我们定义如下算符为投影算符

$$\Lambda_i = |a_i\rangle\langle a_i| \tag{15}$$

可以得到

$$\sum_i \Lambda_i = 1 \tag{16}$$

投影算符作用于一个右矢可以得到它在给定方向上的分量。

现在我们可以试着将投影算符作用于另一个算符上，得到

$$\begin{aligned} X &= \sum_i \sum_j \Lambda_i X \Lambda_j \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle\langle a_i|X|a_j\rangle\langle a_j| \end{aligned} \tag{17}$$

这启示我们可以用矩阵

$$X_{ij} = \langle a_i|X|a_j\rangle \tag{18}$$

来表示算符 X，这称为算符在这组基下的矩阵表示。用类似方法可以分别用行向量和列向量表示左矢和右矢。这样一来，左右矢和算符的乘法都可以表示为矩阵乘法。算符的厄米共轭在矩阵表示下表现为共轭转置。

1.1.5 测量

一个任意的态 $|\alpha\rangle$ 可以在算符 A 的本征态下展开，也即可以表示为本征态的线性叠加

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \tag{19}$$

当对 A 对应的可观测量进行测量时，系统会从这个任意的态转变为某个本征态

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{测量}} |a_i\rangle \tag{20}$$

而系统转到某个特定本征态的概率就是对应系数的模方

$$P_i = |\langle a_i|\alpha\rangle|^2 \tag{21}$$

由此可以得出一个可观测量的期望值为

$$\langle A\rangle = \langle\alpha|A|\alpha\rangle \tag{22}$$

同时，更一般地来说，$\langle\beta|\alpha\rangle$ 被认为是 $|\beta\rangle$ 态转化为 $|\alpha\rangle$ 态的概率幅，我们称之为转变振幅 (transition amplitude)。

1.1.6 对易关系

定义对易子与反对易子如下

$$\begin{aligned} [A,B] &= AB - BA \\ \{A,B\} &= AB + BA \end{aligned} \tag{23}$$

如果两个算符 A，B 的对易子为 0，我们就称它们是对易的。

可以证明，对于一组对易算符，如果 A 的本征值是非简并的，那么将 B 在 A 本征态下展开的矩阵 $\langle a_i|B|a_j\rangle$ 也是对角阵。换句话说，$|a_i\rangle$ 也是 B 的本征态

$$\begin{aligned} B|a_i\rangle &= \sum_k |a_k\rangle\langle a_k|B|a_k\rangle\langle a_k|a_i\rangle \\ &= (\langle a_i|B|a_i\rangle)|a_i\rangle = b_j|a_i\rangle \end{aligned} \tag{24}$$

这称为共同本征态，记作 $|a_i, b_j\rangle$，有时也通过共同指标记为 $|K_k\rangle$。对于非对易算符，则不存在这样的共同本征态。

非对易算符之间存在如下不确定关系

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle \geqslant \frac{1}{4}|\langle[A,B]\rangle|^2 \tag{25}$$

1.1.7 基变换

通过幺正算符

$$U = \sum_k |b_k\rangle\langle a_k| \tag{26}$$

可以实现以下变换

$$|b_i\rangle = U|a_i\rangle \tag{27}$$

在旧的基下这一算符可以表示为矩阵

$$\langle a_k|U|a_l\rangle = \langle a_k|b_l\rangle \tag{28}$$

由此出发，可以将一个态在另一组基下展开

$$\langle b_j|\alpha\rangle = \sum_i \langle a_j|U^\dagger|a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \tag{29}$$

同样，也可以将算符的矩阵表示从一组基变换到另一组基

$$\langle b_k|X|b_l\rangle = \sum_i \sum_j \langle a_k|U^\dagger|a_i\rangle \langle a_i|X|a_j\rangle \langle a_j|U|a_l\rangle \tag{30}$$

这实际上就是矩阵代数中的相似变换。注意到矩阵的迹 $\mathrm{Tr}(X)$ 在这一变换中保持不变。

现构造 A 的如下幺正变换 UAU^{-1}，我们称这个新算符和 A 互为等价幺正可观测量 (unitary equivalent observables)。其满足

$$(UAU^{-1})\,|b_i\rangle = a_i\,|b_i\rangle \tag{31}$$

换句话说，它拥有和 B 相同的本征态和对应 A 的本征值。因此我们知道，B 和 UAU^{-1} 可以同时被对角化。

1.1.8 连续谱

诸如动量、坐标等可观测量具有连续的本征值谱。为了解决这类问题，我们将原本的定义进行拓展。对于连续变量 ξ 和它的本征态，我们可以写出

$$\begin{aligned}
&\xi\,|\xi_1\rangle = \xi_1\,|\xi_1\rangle \\
&\langle\xi_1|\xi_2\rangle = \delta(\xi_2-\xi_1) \\
&\int \mathrm{d}\xi_1\,\langle\xi_1|\xi_2\rangle = 1 \\
&|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\xi_1\,|\xi_1\rangle\,\langle\xi_1|\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{32}$$

如此等等。在将来的讨论中，如无特殊说明则不带下标的字母 ξ 表示算符，带下标的字母 ξ_1 表示 $\xi=\xi_1$ 的本征值或本征态。

对于连续变量的测量，无法像离散变量一样得到准确的值，只能将其限制在某一范围内。例如对于位置坐标 x

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x_2\,|x_2\rangle\,\langle x_2|\alpha\rangle \xrightarrow{\text{测量}} \int_{x_1-\Delta/2}^{x_1+\Delta/2}\mathrm{d}x_2\,|x_2\rangle\,\langle x_2|\alpha\rangle \tag{33}$$

而相应的概率则为

$$|\langle x_1|\alpha\rangle|^2\mathrm{d}x_1, \quad \mathrm{d}x_1 = \Delta \tag{34}$$

1.1.9 平移

定义无穷小平移算符 $\mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)$，满足

$$\mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)\,|\boldsymbol{x}_1\rangle = |\boldsymbol{x}_1+\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\rangle \tag{35}$$

这一算符具有一系列性质，如幺正性。形如

$$\mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1) = 1 - i\boldsymbol{K}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \tag{36}$$

的平移算符可以满足它的所有性质。其中 $\boldsymbol{K}$ 的分量是厄米算符。事实上，有

$$\boldsymbol{K} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar} \tag{37}$$

关于无穷小平移算符的一些性质如下

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{x}, \mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] &= \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \\ [\boldsymbol{p}, \mathcal{T}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}_1)] &= 0\end{aligned} \tag{38}$$

通过连续作用无限小平移算符，可以得到一个有限大平移对应的算符

$$\mathcal{T}(\Delta\boldsymbol{x}_1) = \exp\left(-\frac{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}_1}{\hbar}\right) \tag{39}$$

注意到不同的平移算符是对易的。

另外，对易子和经典泊松括号之间存在直接的关联

$$[\quad,\quad]_{经典} \to \frac{[\quad,\quad]}{i\hbar} \tag{40}$$

1.1.10 波函数

内积 $\langle x_1|\alpha\rangle$ 通常被称作波函数

$$\langle x_1|\alpha\rangle = \psi_\alpha(x_1) \tag{41}$$

利用波函数，内积可以写为

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\xi_1 \psi_\beta^*(\xi_1)\psi_\alpha(\xi_1) \tag{42}$$

同理，可以写出动量空间的波函数

$$\langle p_1|\alpha\rangle = \phi_\alpha(p_1) \tag{43}$$

通过将 $\mathcal{T}(\Delta x_1)$ 在波函数形式下写出

$$\begin{aligned}\left(1 - \frac{ip\Delta x_1}{\hbar}\right)|\alpha\rangle &= \int \mathrm{d}x_1 \mathcal{T}(\Delta x_1)\,|x_1\rangle\,\langle x_1|\alpha\rangle \\ &= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1+\Delta x_1\rangle\,\langle x_1|\alpha\rangle \\ &= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1\rangle\,\langle x_1-\Delta x_1|\alpha\rangle \\ &= \int \mathrm{d}x_1\,|x_1\rangle\left(\langle x_1|\alpha\rangle - \Delta x_1\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\alpha\rangle\right)\end{aligned} \tag{44}$$

对比之下可以发现，动量算符在坐标表象下写为

$$\langle x_1|p|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\alpha\rangle \tag{45}$$

在波函数的形式下就可以写出

$$\langle\beta|p|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}x_1 \psi_\beta^*(x_1)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\right)\psi_\alpha(x_1) \tag{46}$$

为了在动量表象和坐标表象之间变换，我们需要求解 $\langle x_1|p_1\rangle$，这是坐标和动量本征值的函数。不难写出

$$\langle x_1|p|p_1\rangle = p_1\langle x_1|p_1\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|p_1\rangle \tag{47}$$

求解这个微分方程并利用归一化性质，可以得到

$$\langle x_1|p_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ip_1x_1}{\hbar}\right) \tag{48}$$

1.2 动力学

1.2.1 时间演化算符

考虑一个算符 $\mathcal{U}(t,t_0)$，将其作用在一个 t_0 时的态上来得到 t 时刻这个物理系统演化后的态

$$|\alpha,t_0;t\rangle = \mathcal{U}(t,t_0)\,|\alpha,t_0;t_0\rangle \tag{49}$$

类似平移算符，时间演化算符也必须满足包括幺正性在内的一些条件。于是类似地，对于无穷小时间演化，我们可以写出这样的满足要求的演化算符

$$\mathcal{U}(t_0+\mathrm{d}t,t_0) = 1 - i\Omega\mathrm{d}t \tag{50}$$

其中 Ω 是一个厄米算符。在和经典力学以及平移算符的类比之后，我们可以知道事实上

$$\Omega = \frac{H}{\hbar} \tag{51}$$

其中 H 是哈密顿算符。

1.2.2 薛定谔方程

通过把无穷小时间演化算符作用于另一个时间演化算符，我们可以得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{U}(t,t_0) = H\mathcal{U}(t,t_0) \tag{52}$$

这是时间演化算符的薛定谔方程。

通过将这个方程的左右两边作用于 $|\alpha,t_0\rangle$ 并注意到这个态不是 t 的函数，可以得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t_0;t\rangle = H\,|\alpha,t_0;t\rangle \tag{53}$$

对于时间演化算符薛定谔方程的解，有如下情形

- H 不含时。此时解为

$$\mathcal{U}(t,t_0) = \exp\left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar}\right] \tag{54}$$

- H 是 t 的函数，但不同时刻对应的 H 对易。此时解为

$$\mathcal{U}(t,t_0) = \exp\left[\frac{-i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau H(\tau)\right] \tag{55}$$

- H 是 t 的函数，且 $H(t_i)$ 和 $H(t_j)$ 不对易。此时解称为戴森序列

$$\mathcal{U}(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\prod_{i=2}^{n}\left[\int_{t_0}^{t_{i-1}}\mathrm{d}t_i\right]\prod_{j=1}^{n}H(t_j) \tag{56}$$

1.2.3 时间演化

不含时 H 对应的 $\mathcal{U}(t,0)$ 在 H 的本征态 (也被称为能量本征态) 的基下展开可以得到

$$\exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right)=\sum_j |a_j\rangle \exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)\langle a_j| \tag{57}$$

其中 E_j 表示 $|a_j\rangle$ 对应的能量本征值。将其作用在一个能量本征态上

$$|a_j;t\rangle=\mathcal{U}(t,0)\,|a_j\rangle=|a_j\rangle\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right) \tag{58}$$

我们发现，能量本征态的时间演化结果还是一个能量本征态，只是增加了一项相位因子。这对于和 H 对易的可观测量来说同理 (因为它们有共同的本征态)。如果同时有多个可观测量和 H 对易，那么只需要将展开的基换成它们的共同本征态 $|K_j\rangle$ 就行。

现在考虑一个和 H 不对易的可观测量 B 与一个初态是能量本征态 $|a_j\rangle$ 的系统，可以算出 B 的期望值

$$\langle B\rangle=\langle a_j|\exp\left(\frac{iE_jt}{\hbar}\right)B\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)|a_j\rangle=\langle a_j|B|a_j\rangle \tag{59}$$

这是不随时间变化的，因此能量本征态也被称为静止态。而对于一个一般的态，则有

$$\langle B\rangle=\sum_j\sum_k c_j^*c_k\,\langle a_j|B|a_k\rangle\exp\left[\frac{-i(E_k-E_j)t}{\hbar}\right] \tag{60}$$

1.2.4 时间-能量不确定关系

为了研究一个态时间演化前后的相似程度，我们定义关联振幅 (correlation amplitude) 为

$$C(t)=\langle\alpha|\alpha;t\rangle=\langle\alpha|\mathcal{U}(t,0)|\alpha\rangle \tag{61}$$

$C(t)$ 的模可以用于描述时间演化前后两个态的相似程度。对于一个一般的态，我们有

$$\begin{aligned}C(t)&=\sum_j\sum_k c_j^*c_k\,\langle a_j|\exp\left(\frac{-iE_kt}{\hbar}\right)|a_k\rangle\\&=\sum_j|c_j|^2\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right)\end{aligned} \tag{62}$$

考虑有大量能量本征态的系统，其中能量本征值可以被视作半连续谱。此时求和转变为积分

$$C(t)=\int \mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \tag{63}$$

其中 $\rho(E)$ 是本征态密度，$g(E)$ 是系数。

对于真实物理情景，$|g(E)|^2\rho(E)$ 通常在 $E=E_0$ 附近取到峰值，且具有宽度 ΔE。将上述积分写为

$$C(t)=\exp\left(\frac{-iE_0t}{\hbar}\right)\int\mathrm{d}E|g(E)|^2\rho(E)\exp\left[\frac{-i(E-E_0)t}{\hbar}\right] \tag{64}$$

我们会发现当 $|E-E_0|\sim\hbar/t$ 对应的能隙远小于 ΔE 时，积分由于振荡就不再对 $C(t)$ 有贡献。对应的特征时间为

$$t\sim\frac{\hbar}{\Delta E} \tag{65}$$

我们通常把这种关系描述为时间-能量不确定关系

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar \tag{66}$$

但是注意到这与不对易可观测量导致的不确定关系有很大的区别。

关于薛定谔图像和海森堡图像区别的一点讨论

一个幺正变换可以被认为是作用在态上

$$|\alpha\rangle \to U|\alpha\rangle \tag{67}$$

也可以被认为是作用在算符上

$$X \to U^\dagger X U \tag{68}$$

这两种作用方式对于内积 $\langle\beta|\alpha\rangle$ 和 $\langle\beta|X|\alpha\rangle$ 是等价的。它们分别称为薛定谔图像和海森堡图像。

考虑这样一种情况，$A^{(S)}$ 不显含时间，此时在海森堡图像中

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}A^{(H)}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial \mathcal{U}^\dagger}{\partial t} A^{(S)} \mathcal{U} + \mathcal{U}^\dagger A^{(S)} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} \\ &= \frac{1}{i\hbar}[A^{(H)}, H]\end{aligned} \tag{69}$$

这被称为海森堡运动方程。其中用到了 H 与 $\mathcal{U}$ 对易的性质

$$\mathcal{U}^\dagger H \mathcal{U} = H \tag{70}$$

从这个方程和经典力学的对比我们也可以再一次看出对易子和泊松括号之间的关系。

虽然一般的态在海森堡图像中不变而在薛定谔图像中变化，但基矢在薛定谔图像中必须保持不变，相反在海森堡图像中，基矢则会随时间变化

$$|a_j, t\rangle_H = \mathcal{U}^\dagger |a_j\rangle \tag{71}$$

由于这里出现的是 $\mathcal{U}^\dagger$，所以事实上海森堡图像中的基矢满足反号的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |a_j, t\rangle_H = -H |a_j, t\rangle_H \tag{72}$$

最后，我们指出一个有用的引理：Baker-Hausdorff 引理。它表明对于一个厄米算符 G 和一个实参量 λ，有

$$\begin{aligned}\exp(iG\lambda) A \exp(-iG\lambda) =& A + i\lambda[G, A] + \frac{i^2\lambda^2}{2!}[G,[G,A]] \\ &+ \cdots + \frac{i^n\lambda^n}{n!}[G,[G,\cdots[G,A]]\cdots] + \cdots\end{aligned} \tag{73}$$

1.2.5 谐振子

谐振子是量子力学中的一个基本模型。它的哈密顿算符给出如下

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{74}$$

为了研究，我们定义两个非厄米算符，分别是产生算符和湮灭算符

$$
\begin{aligned}
a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{ip}{m\omega}\right) \\
a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{ip}{m\omega}\right)
\end{aligned}
\tag{75}
$$

它们的对易子是单位算符 1。接下来我们定义粒子数算符 (number operator)

$$
N = a^\dagger a = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \tag{76}
$$

其本征值和本征态为

$$
N\left|n\right\rangle = n\left|n\right\rangle \tag{77}
$$

可以证明 n 必须是一个非负整数。同时有

$$
H\left|n\right\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega\left|n\right\rangle \tag{78}
$$

我们还可以得到

$$
\begin{aligned}
Na^\dagger\left|n\right\rangle &= (n+1)a^\dagger\left|n\right\rangle \\
Na\left|n\right\rangle &= (n-1)a\left|n\right\rangle
\end{aligned}
\tag{79}
$$

这表明 $a^\dagger\left|n\right\rangle$ 和 $a\left|n\right\rangle$ 也是 N 的本征态，并且它们本征值的量子数分别增加和减少了 1，这也就是产生算符和湮灭算符的名字所暗示的。事实上

$$
\begin{aligned}
a^\dagger\left|n\right\rangle &= \sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle \\
a\left|n\right\rangle &= \sqrt{n}\left|n-1\right\rangle
\end{aligned}
\tag{80}
$$

1.2.6 谐振子的解

从 H 和 N 的关系出发，可以得到能量本征值

$$
E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{81}
$$

由于 $a\left|n\right\rangle$ 的正定性要求，n 必须截断于 0，因而只能去非负整数。通过连续地将 $a^\dagger$ 作用于基态 $\left|0\right\rangle$，可以得到

$$
\left|n\right\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}\left|0\right\rangle \tag{82}
$$

这样一来，可以得到位置空间的能量本征函数

$$
\langle x_1|n\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^n n!}\,x_0^{n+1/2}}\left(x_1 - x_0^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_1}\right)^n \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1}{x_0}\right)^2\right], \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{83}
$$

最后，我们不加推导地给出动量能量的不确定关系

$$
\left\langle(\Delta x)^2\right\rangle\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle = (n + \frac{1}{2})^2\hbar^2 \tag{84}
$$

从海森堡运动方程出发，可以写出

$$
\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -m\omega^2 x, \quad \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{p}{m} \tag{85}
$$

利用产生湮灭算符换元可以得到一组解耦合的微分方程，考虑到 x 和 p 的厄米性，可以解出谐振子的时间演化为

$$
\begin{aligned}
x(t) &= x(0)\cos\omega t + \frac{p(0)}{m\omega}\sin\omega t \\
p(t) &= -m\omega x(0)\sin\omega t + p(0)\cos\omega t
\end{aligned}
\tag{86}
$$

注意到，尽管解具有这样的形式，$\langle x\rangle$ 和 $\langle p\rangle$ 在任意一个能量本征态下是不随时间变化的。想要取到和经典谐振子相似的振动，需要考虑几个能量本征态的叠加态。

更进一步说，如果想要得到一个和经典谐振子一样来回反弹而不弥散的波包，可以考虑湮灭算符 a 的本征态

$$
a\,|\lambda\rangle = \lambda\,|\lambda\rangle \tag{87}
$$

这里 λ 通常是一个复数。它的能量本征态展开如下

$$
|\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f(n)\,|n\rangle\,, \quad |f(n)|^2 = \frac{\overline{n}^n}{n!}\exp(-\overline{n}) \tag{88}
$$

其中展开系数的模方是某个泊松分布。这样一个相干态可以通过把振子的基态平移某个有限的距离得到，它在所有时间都满足最小的不确定性乘积关系。

1.2.7 薛定谔波动方程

我们研究含时波函数满足的方程。作为最简单的情况，有哈密顿算符

$$
H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{x}) \tag{89}
$$

其中 $V(\boldsymbol{x})$ 是一个厄米算符，并且它是局域的。这意味着在 $\boldsymbol{x}$ 表象下它写为

$$
\langle \boldsymbol{x}_2|V(\boldsymbol{x})|\boldsymbol{x}_1\rangle = V(\boldsymbol{x}_1)\delta^3(\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2) \tag{90}
$$

将来还可能研究 V 作为时间的函数，非局域的 V 以及 V 作为动量算符的函数等情况。对于目前的情况，我们可以把薛定谔方程写为

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle + V(\boldsymbol{x}_1)\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha,t\rangle \tag{91}
$$

这就是含时的薛定谔波动方程。

根据前文推导的本征态随时间的演化就相当于乘一个相位算符，因而可以写出能量本征态所满足的方程。首先我们将其写为

$$
\langle \boldsymbol{x}_1|a_j,t\rangle = \langle \boldsymbol{x}_1|a_j\rangle\exp\left(\frac{-iE_jt}{\hbar}\right) \tag{92}
$$

带入薛定谔方程后即可得到

$$
-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\langle \boldsymbol{x}_1|a_j\rangle + V(\boldsymbol{x}_1)\langle \boldsymbol{x}_1|a_j\rangle = E_j\langle \boldsymbol{x}_1|a_j\rangle \tag{93}
$$

这被称为不含时的薛定谔波动方程。

对波函数的解读

依据概率诠释，我们定义概率密度

$$\rho(\boldsymbol{x}_1,t)=|\psi(\boldsymbol{x}_1,t)|^2=|\langle\boldsymbol{x}_1|\psi,t\rangle|^2 \tag{94}$$

和概率流

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}_1,t)=&\frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\\=&\frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi)\end{aligned} \tag{95}$$

从不含时薛定谔方程中我们可以推出连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0 \tag{96}$$

在得到这一结果的过程中用到了 V 的厄米性 (即势能为实数)。在这之中 $\boldsymbol{j}$ 通常被认为和动量相关。

如果我们将波函数写成如下形式

$$\psi(\boldsymbol{x}_1,t)=\sqrt{\rho(\boldsymbol{x}_1,t)}\exp\left[\frac{iS(\boldsymbol{x}_1,t)}{\hbar}\right] \tag{97}$$

那么我们可以写出概率流的表达式

$$\boldsymbol{j}=\frac{\rho\nabla S}{m} \tag{98}$$

举例来说，对于平面波解，相位的梯度

$$\nabla S=\boldsymbol{p}_1 \tag{99}$$

通过和经典力学类比，我们知道了 S 实际上就是作用量函数。

1.2.8 薛定谔方程的几个基本解

本节讨论几个给定模型的薛定谔方程的解。本节中将省略用于代表本征值的下标。

自由粒子 三维自由粒子能量本征波函数所满足的薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi_E(\boldsymbol{x})=-\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_E(\boldsymbol{x}) \tag{100}$$

通过基本的分离变量法可以解出

$$\psi_E(\boldsymbol{x})=Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}},\quad \boldsymbol{k}^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{101}$$

为了求出常数 C 我们采用箱归一化，设粒子在三个方向上均具有边长为 L 的周期边界条件，此时有 $k_jL=2\pi n_j$，于是可以解出 $C=1/L^{3/2}$。此时能量本征值为

$$E=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \tag{102}$$

将 L 取至 ∞ 的过程我们在统计力学中做过，不再给出。

谐振子 对于一个谐振子的能量本征波函数满足如下薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_E(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi_E(x)=E\psi_E(x) \tag{103}$$

通过变量代换 $y=x\sqrt{m\omega/\hbar}$ 和 $\epsilon=2E/\hbar\omega$，我们使得方程无量纲化

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2}\psi(y)+(\epsilon-y^2)\psi(y)=0 \tag{104}$$

通过对无穷远处情况的分析启发我们做变量代换

$$\psi(y)=h(y)e^{-y^2/2} \tag{105}$$

则得到方程

$$\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}y^2}-2y\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}y}+(\epsilon-1)h=0 \tag{106}$$

传统方法是用级数法求解并使得级数截断于多项式，实际上也可以通过厄米特多项式的性质推导得出。这里只给出结果

$$\psi_n(x)=c_nH_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)e^{-m\omega x^2/2\hbar} \tag{107}$$

其中 $n=\epsilon-1$，厄米特多项式则由生成函数给出

$$g(x,t)=e^{-t^2+2tx}=\sum_{n=1}^{\infty}H_n(x)\frac{t^n}{n!} \tag{108}$$

线性势 一个线性势的能量本征波函数满足的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_E(x)}{\mathrm{d}x^2}+k|x|\psi_E(x)=E\psi_E(x) \tag{109}$$

同样通过变量代换 $y=x(mk/\hbar^2)^{1/3}$ 和 $\epsilon=E(m/\hbar^2k^2)^{1/3}$ 将方程无量纲化，同时只考虑 $x>0$ 的区域，得到

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}y^2}-2(y-\epsilon)\psi_E=0 \tag{110}$$

如果再做变换 $z=2^{1/3}(y-\epsilon)$，则得到的方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}z^2}-z\psi_E=0 \tag{111}$$

称为艾里方程，它的解是艾里函数 $\mathrm{Ai}(z)$。由于只取了 $x>0$ 的区域，在延拓回去的时候需要使得函数值或导函数值为 0，于是通过 $\mathrm{Ai}(z)$ 和 $\mathrm{Ai}'(z)$ 的零点可以确定本征能量。

线性势对于夸克-反夸克束缚系统，称为夸克偶素 (quarkonium) 的研究有很大帮助。

WKB 近似法 一维的能量本征波函数满足的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar}(E-V(x))\psi_E=0 \tag{112}$$

设

$$k(x)=\begin{cases}\left[\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\right]^{1/2}, & E>V(x)\\ -i\left[\dfrac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)\right]^{1/2}, & E<V(x)\end{cases} \tag{113}$$

这么一来方程化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_E}{\mathrm{d}x^2}+k^2(x)\psi_E=0 \tag{114}$$

如果 k 为一常数，则方程的解就是指数函数 $\psi_E\propto\exp(\pm ikx)$。这启发我们设解的形式为

$$\psi_E(x)=\exp\left[iW(x)/\hbar\right] \tag{115}$$

于是得到方程

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}^2W}{\mathrm{d}x^2}-\left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}x}\right)^2+\hbar^2k^2(x)=0 \tag{116}$$

假设 V 是一个较为平坦的势，可以做适当的近似。经过迭代可以解出，一阶近似下

$$W(x)\approx\pm\hbar\int^x\mathrm{d}\xi k(\xi)+\frac{i}{2}\hbar\ln k(x) \tag{117}$$

于是

$$\psi_E(x)\approx\frac{1}{k^{1/2}(x)}\exp\left[\pm i\int^x\mathrm{d}\xi k(\xi)\right] \tag{118}$$

最后一步就是在 $E=V(x)$ 的转折点处选择正确的正负号。

1.2.9 传播子

对于不含时哈密顿量的时间演化问题，我们可以看做是一个积分算符作用于初态上

$$\psi(\boldsymbol{x}_2,t)=\int\mathrm{d}^3x_1K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)\psi(\boldsymbol{x}_1,t_0) \tag{119}$$

其中的积分核被称为波动力学中的传播子

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=\sum_a\langle\boldsymbol{x}_2|a\rangle\langle a|\boldsymbol{x}_1\rangle\exp\left[\frac{-iE_a(t-t_0)}{\hbar}\right] \tag{120}$$

它也可以换一种形式写为

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=\langle\boldsymbol{x}_2|\exp\left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar}\right]|\boldsymbol{x}_1\rangle \tag{121}$$

为了求解一个一般的波函数，我们需要把 $K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)$ 作用于初始波函数，然后对全空间 $\boldsymbol{x}_1$ 积分，以此把来自不同位置的贡献累加起来。从此可以看出，传播子就是含时波动方程的格林函数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V(\boldsymbol{x}_2)-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=-i\hbar\delta^3(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1)\delta(t-t_0) \tag{122}$$

其中边界条件是

$$K(\boldsymbol{x}_2,t;\boldsymbol{x}_1,t_0)=0,\quad t<t_0 \tag{123}$$

举例来说，可以借助动量算符计算一维自由粒子的传播子为

$$K(x_2,t;x_1,t_0)=\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_0)}}\exp\left[\frac{im(x_2-x_1)^2}{2\hbar(t-t_0)}\right] \tag{124}$$

1.2.10 费曼路径积分

在海森堡图景下，传播子可以写为

$$K(\boldsymbol{x}_2, t; \boldsymbol{x}_1, t_0) = \langle \boldsymbol{x}_2, t | \boldsymbol{x}_1, t_0 \rangle \tag{125}$$

这是粒子从 $(\boldsymbol{x}_1, t_0)$ 到 $(\boldsymbol{x}_2, t)$ 的振幅，也被称为跃迁振幅。

由于跃迁振幅具有结合性，我们可以得到 (对于一维情况)

$$\langle x_n, t_n | x_1, t_1 \rangle = \int \mathrm{d}x_{n-1} \cdots \int \mathrm{d}x_1 \, \langle x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1} \rangle \cdots \langle x_2, t_2 | x_1, t_1 \rangle \tag{126}$$

费曼路径积分的想法认为，跃迁振幅可以表示为

$$\langle x_n, t_n | x_1, t_1 \rangle \sim \sum_{\text{所有可能路径}} \exp\left[i \int_{t_1}^{t_n} \mathrm{d}t \frac{L_{\text{经典}}(x, \dot{x})}{\hbar} \right] \tag{127}$$

准确来说，写出

$$\langle x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1} \rangle = \frac{1}{w(\Delta t)} \exp\left[i \int_{t_{n-1}}^{t_n} \mathrm{d}t \frac{L_{\text{经典}}(x, \dot{x})}{\hbar} \right] \tag{128}$$

其中我们引入了一个权重，并假设它只与 Δt 有关。因此可以通过自由粒子的情况求出

$$\frac{1}{w(\Delta t)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t}} \tag{129}$$

由此，最后可以得到

$$\langle x_n, t_n | x_1, t_1 \rangle = \int_{x_1}^{x_n} \mathcal{D}[x(t)] \exp\left[i \int_{t_1}^{t_n} \mathrm{d}t \frac{L_{\text{经典}}(x, \dot{x})}{\hbar} \right] \tag{130}$$

这被称为费曼路径积分。其中记积分算符

$$\int_{x_1}^{x_n} \mathcal{D}[x(t)] = \lim_{N \to \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{(n-1)/2} \int \mathrm{d}x_{n-1} \cdots \int \mathrm{d}x_2 \tag{131}$$

注意到在经典 ($\hbar \to 0$) 极限下，所有不满足作用量变分为 0 的路径都会由于相位差的巨大振荡而被抵消，因此只有满足经典最小作用量原理的路径才会给出最大的贡献。

1.3 混合系综

1.3.1 混合系综与密度算符

在处理一个物理系综时，我们可能会遇到其中的粒子处于不同量子态的情况。例如一个系综中可能有 30% 的粒子处于自旋向 $z+$ 方向的态，而剩下 70% 的粒子处于自旋向 $x-$ 的态。

对于这样的一个系综，我们在上面测量可观测量 A，得到的平均测量值为

$$[A] = \sum_i w_i \langle \alpha^{(i)} | A | \alpha^{(i)} \rangle \tag{132}$$

其中权重项 w_i 表示系综中对应的态的占比 (出现概率)。为了描述这样的一个系综，我们定义密度算符

$$\rho = \sum_i w_i | \alpha^{(i)} \rangle \langle \alpha^{(i)} | \tag{133}$$

这描述一个系综的性质，不依赖于具体可观测量 A。我们可以很容易把观测平均值重新写为

$$\begin{aligned}[A] =& \sum_i \sum_j \langle b_j|\rho|b_i\rangle \langle b_i|A|b_j\rangle \\ =& \mathrm{Tr}(\rho A)\end{aligned} \tag{134}$$

由于迹不依赖于基的选择，我们可以选择任意方便的基进行计算。注意到密度算符是厄米的且 (迹) 归一的。另外，一个混合系综可以以不同的方式分解为纯系综。

一个纯系综的密度算符可以简单地写为

$$\rho = |\alpha^{(n)}\rangle \langle\alpha^{(n)}| \tag{135}$$

显然这是等幂的，即

$$\rho^2 = \rho \tag{136}$$

于是对于纯系综，有

$$\mathrm{Tr}(\rho^2) = 1 \tag{137}$$

可以证明，这是一个极大值；对于混合系综，$\mathrm{Tr}(\rho^2)$ 的值是一个小于 1 的正数。

1.3.2 系综时间演化

假设系综不受扰动，那么 w_i 将不随时间变化。于是密度算符的时间演化实际上就是态的时间演化。从薛定谔方程出发，我们可以得到

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = -[\rho, H] \tag{138}$$

注意到，虽然这个方程形式上很像一个负号相反的海森堡运动方程，但这实际上来自于态的时间演化。

另外，这个方程可以看作经典力学中的刘维尔定理

$$\frac{\partial\rho_{经典}}{\partial t} = -[\rho_{经典}, H]_{经典} \tag{139}$$

的量子对应。

1.3.3 量子统计力学简介

对于一个完全随机系综，它的密度矩阵在任何表象下都是

$$\rho = \frac{1}{N}\begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \tag{140}$$

相比之下，纯系综的密度矩阵在对角化后只有一项对角元为 1，其他矩阵元均为 0。为了衡量系综的这种差异 (无序程度)，我们引入量

$$\sigma = -\mathrm{Tr}(\rho\ln\rho) \tag{141}$$

可以分别计算出对于完全随机系综和纯系综的 σ 分别是 $\ln N$ 和 0。事实上，这个参量就是热力学中的熵

$$S = k\sigma \tag{142}$$

其中 k 是玻尔兹曼常数。

现在考虑热平衡的情况，我们有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \tag{143}$$

根据密度算符的时间演化关系，这意味着 ρ 和 H 对易。于是我们可以在它们共同的本征基上做计算。除了上式外，热平衡还有几个额外约束

$$\begin{aligned} &\delta[H] = \sum_k \delta\rho_{kk} E_k = 0 \\ &\delta\sigma = 0 \\ &\delta(\mathrm{Tr}\rho) = \sum_k \delta\rho_{kk} = 0 \end{aligned} \tag{144}$$

分别对应于能量守恒，熵取极值和归一化条件。由拉格朗日乘子法结合归一化条件可以算出

$$\rho_{kk} = \frac{\exp(-\beta E_k)}{\sum_l \exp(-\beta E_l)} \tag{145}$$

这适用于正则系综。计算配分函数

$$Z = \sum_k \exp(-\beta E_k) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H}\right) \tag{146}$$

于是，密度算符也可以写为

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \tag{147}$$

1.4 角动量理论

1.4.1 转动与角动量

回忆之前对于无穷小算符的讨论，我们可以知道无穷小算符可以用一个厄米算符 G 写成

$$U_\epsilon = 1 - iG\epsilon \tag{148}$$

我们知道，角动量是转动的生成元，因此我们得出绕某个轴的无穷小转动算符为

$$\mathcal{R}_k(\mathrm{d}\phi) = 1 - i\frac{J_k}{\hbar}\mathrm{d}\phi \tag{149}$$

注意到角动量算符并没有被定义为 $\boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p}$，这是因为更一般的角动量 (如自旋角动量) 也适用同样的角动量算符，但它和 x，p 无关。

通过连续作用无穷小转动算符，同样也可以得到有限转动的形式

$$\mathcal{R}_k(\phi) = \exp\left(\frac{-iJ_k\phi}{\hbar}\right) \tag{150}$$

现在我们假设对于每个表示三维转动的正交矩阵 R，都有一个对应的转动算符 $\mathcal{R}(R)$，并且假设它们满足相同的群性质，则根据无穷小转动中 R 的对易关系，可以推导出角动量算符的对易关系

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \tag{151}$$

现在我们来看一个 1/2 自旋的有趣结论。容易验证，自旋算符

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2}(|z_+\rangle\langle z_-| + |z_-\rangle\langle z_+|) \\ S_y &= \frac{i\hbar}{2}(-|z_+\rangle\langle z_-| + |z_-\rangle\langle z_+|) \\ S_z &= \frac{\hbar}{2}(|z_+\rangle\langle z_+| - |z_-\rangle\langle z_-|) \end{aligned} \tag{152}$$

满足角动量对易关系。由此可以生成一个 z 方向的转动算符

$$\mathcal{D}_z(\phi) = \exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right) \tag{153}$$

将它作用于一个一般的态上

$$|\alpha\rangle = |z_+\rangle\langle z_+|\alpha\rangle + |z_-\rangle\langle z_-|\alpha\rangle \tag{154}$$

可以得到

$$\exp\left(\frac{-iS_z\phi}{\hbar}\right)|\alpha\rangle = e^{-i\phi/2}|z_+\rangle\langle z_+|\alpha\rangle + e^{i\phi/2}|z_-\rangle\langle z_-|\alpha\rangle \tag{155}$$

这里的 $\phi/2$ 会带来一个有趣的结果，即转动一周 2π 后得到的态和原来的态之间相差一个负号，只有转动 4π 才会恢复原来的态。

1.4.2 $SO(3)$ 与 $SU(2)$

在三维实空间的旋转可以由一个 3×3 的行列式为 1 的正交矩阵描述，这些矩阵构成一个 $SO(3)$ 群，即三维特殊正交群。注意到这里是 $SO(3)$ 而非 $O(3)$，这是因为我们只包括了旋转操作而没有考虑反演等操作。

另一方面，对于自旋算符，可以将其在 $\{|z_\pm\rangle\}$ 这组基下表示为 2×2 矩阵。举例来说，三个方向的自旋算符可以对应于三个泡利矩阵

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{156}$$

通过它们组合而成的一般转动算符同样也可以表示为一个 2×2 行列式为 1 的幺正矩阵。其一般形式为

$$U(a,b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \tag{157}$$

这些矩阵构成一个 $SU(2)$ 群。

注意到虽然 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 的群元都被用于表示转动，但这两个群并不同构，由于之前提到的 1/2 自旋粒子的神奇性质，2π 和 4π 的转动在 $SO(3)$ 群中对应同一个元素，而在 $SU(2)$ 群中他们对应的元素相差一个负号。准确地说，这两个群是局域同构的。

1.4.3 角动量的本征值和本征态

首先，定义一个新算符

$$\boldsymbol{J}^2 = J_xJ_x + J_yJ_y + J_zJ_z \tag{158}$$

可以证明，它与每个 J_k 都对易 (因而与转动算符 $\mathcal{R}$ 也对易)。接下来，我们定义一对非厄米的阶梯算符

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \tag{159}$$

它们满足的对易关系为

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z, \quad [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm, \quad [\boldsymbol{J}^2, J_\pm] = 0 \tag{160}$$

可以发现，将阶梯算符作用于 J_z 的本征态上会得到本征值增加 (减少) 一个 $\hbar$ 的本征态，这也就是为什么称这两个算符为阶梯算符。注意到，这和简谐振子的产生湮灭算符很类似。

由于 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 对易，它们有共同的本征态，我们将其记为 $|a,b\rangle$。观察

$$\boldsymbol{J}^2 - J_z^2 = \frac{1}{2}(J_+J_+^\dagger + J_-J_-^\dagger) \tag{161}$$

对本征态的作用，可以得出 b 存在上下限，使得

$$J_+ |a, b_{\max}\rangle = 0, \quad J_- |a, b_{\min}\rangle = 0 \tag{162}$$

设这个上下限之间相差 $n\hbar$，并定义

$$j = \frac{n}{2} \tag{163}$$

这可能是一个整数或半整数。由此出发，$\boldsymbol{J}^2$ 的本征值为

$$a = j(j+1)\hbar^2 \tag{164}$$

另外，记 J_z 的本征值为

$$b = m\hbar \tag{165}$$

其中 m 的取值范围是 $\{-j, -j+1, \cdots, j-1, j\}$。有时我们也用 $|j,m\rangle$ 表示 $\boldsymbol{J}^2$ 和 J_z 的共同本征态。由于 $\mathcal{R}$ 与 $\boldsymbol{J}^2$ 对易，转动算符不会改变 j 的值，这是一个重要的性质。

1.4.4 矩阵表示

假定 $|j,m\rangle$ 已经被归一化，则易知

$$\begin{aligned}\langle j_2, m_2|\boldsymbol{J}^2|j_1, m_1\rangle &= j_1(j_1+1)\hbar^2\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1m_2} \\ \langle j_2, m_2|J_z|j_1, m_1\rangle &= m_1\hbar\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1m_2}\end{aligned} \tag{166}$$

对于 $J_\pm$，可以在最多差一个相位因子的情况下确定其矩阵元，通常选取其正实数结果

$$\langle j_2, m_2|J_\pm|j_1, m_1\rangle \sqrt{(j_1 \mp m_1)(j_1 \pm m_1 + 1)}\hbar\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1\pm1, m_2} \tag{167}$$

对于转动算符，我们可以首先写出如下 $(2j+1)\times(2j+1)$ 的矩阵

$$\mathcal{R}^{(j)}_{m_1m_2}(R) = \langle j, m_2| \exp\left(\frac{-i\boldsymbol{J}\cdot\hat{\boldsymbol{n}}\phi}{\hbar}\right)|j, m_1\rangle \tag{168}$$

这些矩阵元有时被称为维格纳函数。很容易证明，不同 j 之间 $\mathcal{R}$ 的矩阵元为 0。

有时我们把 $\mathcal{R}^{(j)}_{m_1m_2}$ 构成的 $(2j+1)\times(2j+1)$ 矩阵称为转动算符 $\mathcal{R}$ 的 $2j+1$ 的不可约表示。这意味着，在一组适当的基下展开，一个转动算符可以表示为分块对角的形式，其中每一个对角块都是一个 $\mathcal{R}^{(j)}_{m_1m_2}$，且这些块不可能通过选取别的基而拆分成更小的块。

1.4.5 轨道角动量

与经典力学类比，我们可以定义轨道角动量

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p} \tag{169}$$

当粒子自旋为 0 或可以忽略时，这种角动量与单个粒子角动量 $\boldsymbol{J}$ 是一样的。

显然可以证明，$\boldsymbol{L}$ 的各个分量之间满足角动量算符的对易关系。另外，将

$$1 - i\frac{\delta\phi}{\hbar}L_z = 1 - i\frac{\delta\phi}{\hbar}(xp_y - yp_x) \tag{170}$$

作用于一个位置本征态后，利用 p 是一个平移生成元的性质，可以得到

$$\left(1 - i\frac{\delta\phi}{\hbar}L_z\right)|x_1, y_1, z_1\rangle = |x_1 - y_1\delta\phi, y_1 + x_1\delta\phi, z_1\rangle \tag{171}$$

即 $\boldsymbol{L}$ 确实生成了一个转动。与动量算符类似，我们可以得到结果

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{x}_1|L_z|\alpha\rangle &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi_1}\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle \\
\langle \boldsymbol{x}_1|L_x|\alpha\rangle &= -i\hbar\left(-\sin\phi_1\frac{\partial}{\partial\theta_1} - \cot\theta_1\cos\phi_1\frac{\partial}{\partial\phi_1}\right)\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle \\
\langle \boldsymbol{x}_1|L_y|\alpha\rangle &= -i\hbar\left(\cos\phi_1\frac{\partial}{\partial\theta_1} - \cot\theta_1\sin\phi_1\frac{\partial}{\partial\phi_1}\right)\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{172}$$

最后，我们还可以得到

$$\langle \boldsymbol{x}_1|\boldsymbol{L}^2|\alpha\rangle = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin^2\theta_1}\frac{\partial^2}{\partial\phi_1^2} + \frac{1}{\sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}\left(\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right)\right]\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle \tag{173}$$

注意到括号中的部分就是单位球面上的拉普拉斯算子。

从另一个角度看，注意到有算符恒等式

$$\boldsymbol{L}^2 = \boldsymbol{x}^2\boldsymbol{p}^2 - (\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p})^2 + i\hbar\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p} \tag{174}$$

则可以写出

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2m}\langle \boldsymbol{x}_1|\boldsymbol{p}^2|\alpha\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\langle \boldsymbol{x}_1|\alpha\rangle - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\langle \boldsymbol{x}_1|\boldsymbol{L}^2|\alpha\rangle\right)
\end{aligned} \tag{175}$$

这和之前的结果是一致的。

另外，从此之中我们可以得出，单位球上的角动量本征函数 $\langle\hat{\boldsymbol{n}}|l,m\rangle$ 实际上就是球谐函数

$$\langle\hat{\boldsymbol{n}}|l,m\rangle = Y_l^m(\theta,\phi) \tag{176}$$

1.4.6 中心势问题

一个中心势问题具有如下形式的哈密顿量

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad r^2 = \boldsymbol{x}^2 \tag{177}$$

其中为了避免记号冲突，用 μ 表示质量。这样的系统显然是角动量守恒的，因为

$$[\boldsymbol{L}, H] = 0 \tag{178}$$

这与经典力学的结果一致。

从这一对易关系中可以看出，我们需要寻找到能量本征态 $|E,l,m\rangle$，使得

$$\begin{aligned} H\,|E,l,m\rangle &= E\,|E,l,m\rangle \\ \boldsymbol{L}^2\,|E,l,m\rangle &= l(l+1)\hbar^2\,|E,l,m\rangle \\ L_z\,|E,l,m\rangle &= m\hbar\,|E,l,m\rangle \end{aligned} \tag{179}$$

为此，需要在坐标表象下写出本征函数满足的微分方程并通过分离变量法计算。角向的部分显然就是球谐函数；关于径向部分我们在此不加推导地给出结论：做代换

$$R_{E,l}(\rho) = \frac{u_{E,l}(\rho)}{\rho} = r^{\rho} e^{-\rho} w(\rho) \tag{180}$$

这个代换可以同时消除波函数在接近中心和远距离的奇异行为，此时，径向方程化为

$$\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\rho} + \left[\frac{V}{E} - \frac{2(l+1)}{\rho}\right] w = 0 \tag{181}$$

库伦势

一次方反比的势能函数是物理中非常重要的一类势函数，我们将其写为

$$V(\boldsymbol{x}) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{182}$$

这个势可以适用上文提到的径向方程，定义常数

$$\rho_0 = \left[\frac{2\mu}{-E}\right]^{1/2} \frac{Ze^2}{\hbar} = \left[\frac{2\mu c^2}{-E}\right]^{1/2} Z\alpha \tag{183}$$

其中 α 为精细结构常数。此时径向方程变为

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}\rho^2} + 2(l+1-\rho)\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]w = 0 \tag{184}$$

这个方程可以通过变量代换转化为库默尔方程

$$x\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}x^2} + (c-x)\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} - aF = 0 \tag{185}$$

它的解称为合流超几何函数。为了满足收敛性而做出的级数截断会引入量子数。

1.4.7 角动量加法

对于两个不同子空间之间的角动量算符 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$(这可以表示两个有自旋的粒子或者一个粒子的自旋角动量和轨道角动量等等)，每个子空间内角动量算符的分量都满足通常的对易关系

$$[J_{1i}, J_{1j}] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_{1k} \tag{186}$$

而取自不同子空间之间的任意两个算符都对易

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0 \tag{187}$$

总角动量被定义为

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \boldsymbol{J}_2 \xRightarrow{\text{更常见地}} \boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2 \tag{188}$$

可以发现，这个总角动量算符也满足角动量的对易关系，因此这也是一个有意义的角动量 (这是很合理的)。

对于基右矢,通常有两种选择,一种是选择 $(\boldsymbol{J}_1^2, \boldsymbol{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z})$ 的共同本征矢;一种是选择 $(\boldsymbol{J}^2, \boldsymbol{J}_1^2, \boldsymbol{J}_2^2, J_z)$ 的共同本征矢。这两组算符都是互相对易的。

这两组基之间的变换矩阵为 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle$，其矩阵元被称为克莱布什-戈丹系数。它非零的必要条件为

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2 \\ |j_1 - j_2| &\leqslant j \leqslant j_1 + j_2 \end{aligned} \tag{189}$$

另外，根据通常的约定，所有的克莱布什-戈丹系数都取实数，并且是正交归一的。

克莱布什-戈丹系数满足如下递推关系

$$\begin{aligned} &\sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}\, \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \pm 1\rangle \\ =&\sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)}\, \langle j_1, j_2; m_1 \mp 1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \\ &+ \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)}\, \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mp 1 | j_1, j_2; j, m\rangle \end{aligned} \tag{190}$$

最后，给出一个重要的级数展开，称为克莱布什-戈丹级数

$$\begin{aligned} &\mathcal{R}^{(j_1)}_{m_1 m_1'}(R) \mathcal{R}^{(j_2)}_{m_2 m_2'}(R) \\ =&\sum_j \sum_m \sum_{m'} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \langle j_1, j_2; m_1', m_2' | j_1, j_2; j, m'\rangle \mathcal{R}^{(j)}_{mm'}(R) \end{aligned} \tag{191}$$

1.4.8 施温格振子模型

考虑两个分别用加减号标记的简谐振子，其产生湮灭算符相应地记为 $a_\pm$ 和 $a_\pm^\dagger$，同样我们也可以定义粒子数算符 $N_\pm = a_\pm^\dagger a_\pm$。假设这两个振子之间的算符是对易的

$$[a_+, a_-^\dagger] = [a_-, a_+^\dagger] = 0 \tag{192}$$

从这种意义上来说，这两个振子之间是没有耦合的。N_+ 和 N_- 有共同本征态。

可以发现，如果定义

$$J_\pm = \hbar a_\pm^\dagger a_\mp, \quad J_z = \frac{\hbar}{2}(N_+ - N_-) \tag{193}$$

则这几个算符满足通常的角动量对易关系。在这基础上我们还可以定义

$$\boldsymbol{J}^2 = \frac{\hbar^2}{2} N \left(\frac{N}{2} + 1\right) \tag{194}$$

其中

$$N = N_+ + N_- \tag{195}$$

这同样也满足总角动量算符的对易关系。

从物理意义上可以认为，一个单位的加 (减) 号型振子可以被想象成一个自旋向上 (下) 的“粒子”，而两个本征值 $n_\pm$ 则分别代表自旋向上和向下的数目。要想得到与之前一致的角动量本征态表示，只需要做变量代换

$$n_\pm \to j \pm m \tag{196}$$

从角动量加法的观点看，$2j$ 个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子自旋相加，会得到角动量为 $j, j-1, j-2, \cdots$ 的一系列态；但在施温格的振子模型中，$2j$ 个自旋 $\frac{1}{2}$ 的粒子相加，只得到了角动量为 j 的态。这表明我们只能得到完全对称的态，这里相加的粒子都是玻色子。

施温格的模型可以用于方便地考察 $|j,m\rangle$ 在转动下的一些性质。

1.4.9 自旋关联和贝尔不等式

考虑这样一个具有零总自旋的双电子系统

$$|\text{自旋单态}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z_+, z_-\rangle - |z_-, z_+\rangle) \tag{197}$$

假定测量其中任何一个电子的自旋，它和一个正常电子的行为没有什么区别，会分别以 50% 的概率给出自旋向上和向下。但如果考虑整个系统，当其中一个电子的自旋被确定为自旋向上 (下) 时，另一个电子就必然处在自旋向下 (上) 的态上，即使这两个粒子被分开很远的距离而不再相互作用，这样的结果仍然成立。

现在将这个态在 x 方向自旋的基下写出，注意到

$$|x_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z_+\rangle \pm |z_-\rangle), \quad |z_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x_+\rangle \pm |x_-\rangle) \tag{198}$$

则有

$$|\text{自旋单态}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x_-, x_+\rangle - |x_+, x_-\rangle) \tag{199}$$

这个结果是较符合物理直觉的。但我们也注意到，如果对一个电子测量 S_z 后，另一个电子的 S_x 仍然是完全不确定的。

为了维持局域性原理，一些人提出了隐变量原理，认为存在某种隐藏的变量在这个问题当中起决定作用。对此，贝尔提出了一个不等式，可以用于检验这个假设。

现在考虑另一种可能性。在大量 $\frac{1}{2}$ 自旋粒子中，有一部分粒子满足：测量 S_z 时一定的到 $+$，而测量 S_x 时一定的到 $-$。这种类型记为 (z_+, x_-)，同理还存在一系列其他类型的粒子。在这个模型中，两个方向的测量仍然不能同时进行，通过这个方式，仍然可以解释上文提到的自旋关联现象 (只需要构造一系列完全相反的粒子对即可)，但由于每个粒子的自旋方向实际上是提前确定的，所以并不会违背局域性原理 (产生超距作用)。

现在考虑一个三方向自旋的情况。这里每一种粒子都由诸如 (a_+, b_-, c_-) 的形式描述，一共有 8 种可能的状态 (因而也就是 8 种可能的相关联粒子对)，记它们的分布数分别为 $N_{\pm\pm\pm}$，其中下标和 1 粒子状态一致。由于所有的分布数都是非负的，显然有

$$N_{+-+} + N_{+--} \leqslant (N_{++-} + N_{+--}) + (N_{+-+} + N_{--+}) \tag{200}$$

若记 $P(a_+.b_+)$ 为观察到 1 粒子处于 a_+ 而 2 粒子处于 b_+ 的概率，则上式可以被写为

$$P(a_+,b_+)\leqslant P(a_+,c_+)+P(c_+,b_+) \tag{201}$$

这就是贝尔不等式。从量子力学的理论出发，则会得到不相容的结果，因此，验证贝尔不等式成为验证隐变量假说的实验方法。

1.4.10 张量算符

前文提到的如 $\boldsymbol{x}$、$\boldsymbol{p}$、$\boldsymbol{J}$ 等等都是矢量算符，我们希望它们和经典力学中的矢量有相似的性质。具体来说，在转动变换下，算符的期望值应该和经典矢量一样转动。这要求一个矢量算符 $\boldsymbol{V}$ 满足

$$\mathcal{R}^\dagger(R)V_i\mathcal{R}(R)=\sum_j R_{ij}V_j \tag{202}$$

如果考虑无穷小转动变换，则可以得到对易关系

$$[V_i,J_j]=i\epsilon_{ijk}\hbar V_k \tag{203}$$

可以将这个对易关系看作矢量算符的定义。

对于张量，如果直接用矢量并矢的方式定义，得到的张量称为笛卡尔张量。但是笛卡尔张量是可约的，它可以被约化为不可约的球张量。具体来说，定义一个有 $2k+1$ 个分量的 k 秩球张量算符满足

$$\mathcal{R}^\dagger(R)T_{q_1}^{(k)}\mathcal{R}(R)=\sum_{q_2=-k}^{k}\left(\mathcal{R}_{q_1q_2}^{(k)}\right)^*T_{q_2}^{(k)} \tag{204}$$

或者等价地

$$\mathcal{R}(R)T_{q_1}^{(k)}\mathcal{R}^\dagger(R)=\sum_{q_2=-k}^{k}\mathcal{R}_{q_2q_1}^{(k)}T_{q_2}^{(k)} \tag{205}$$

同样地，可以得到对易关系为

$$\begin{aligned}&[J_z,T_q^{(k)}]=\hbar qT_q^{(k)}\\&[J_\pm,T_q^{(k)}]=\hbar\sqrt{(k\mp q)(k\pm q+1)}T_{q\pm1}^{(k)}\end{aligned} \tag{206}$$

这也可以看做是球张量的定义。

对于两个球张量 $X_{q_1}^{(k_1)}$ 和 $Y_{q_2}^{(k_2)}$，有

$$T_q^{(k)}=\sum_{q_1}\sum_{q_2}\langle k_1,k_2;q_1,q_2|k_1,k_2;k,q\rangle X_{q_1}^{(k_1)}Y_{q_2}^{(k_2)} \tag{207}$$

是一个秩为 k 的球张量。这样一种构造张量积的方法类似于角动量加法中将 $|j_1,m_1\rangle$ 和 $|j_2,m_2\rangle$ 合成为 $|j,m\rangle$ 的方法。

考虑一个张量在角动量本征基下的矩阵表示，有 m 选择定则

$$\langle\alpha_2;j_2,m_2|T_q^{(k)}|\alpha_1;j_1,m_1\rangle=0,\quad 除非m_2=m_1+q \tag{208}$$

以及量子力学中非常重要的定理：维格纳-埃卡特定理

$$\langle\alpha_2;j_2,m_2|T_q^{(k)}|\alpha_1;j_1,m_1\rangle=\langle j_1,k;m_1,q|j_1,k;j_2,m_2\rangle\frac{\langle\alpha_2,j_2\|T^{(k)}\|\alpha_1,j_1\rangle}{\sqrt{2j_1+1}} \tag{209}$$

其中双竖线的矩阵元不依赖于 m_1，m_2 和 q。这意味着这三个变量只会影响第一项 (也就是克莱布什-戈丹系数)。

最后，$j_1 = j_2$ 时的维格纳-埃卡特定理作用在矢量算符上有一个简单的形式，通常被称为投影定理

$$\langle \alpha_2; j, m_2 | V_q | \alpha_1; j, m_1 \rangle = \frac{\langle \alpha_2; j, m_1 | \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{V} | \alpha_1; j, m_1 \rangle}{j(j+1)\hbar^2} \langle j, m_2 | J_q | j, m_1 \rangle \tag{210}$$

其中，记

$$J_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x \pm i J_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_\pm, \quad J_0 = J_z \tag{211}$$

1.5 对称性

1.5.1 对称与守恒

前文已经出现多次，将一个幺正算符 $\mathcal{S}$ 与一个平移、转动一类的操作联系起来。无论物理系统本身是否具有对应的对称性，$\mathcal{S}$ 都被称为对称算符。并且对于无穷小对称操作，可以写成

$$\mathcal{S} = 1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} G \tag{212}$$

其中厄米算符 G 是对应的生成元。如果 H 在 $\mathcal{S}$ 下不变，根据海森堡运动方程，可以得到

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{213}$$

也就是说 G 是一个运动积分。另一方面，从薛定谔图像的角度看，G 的本征右矢随时间演化会得到相同本征值的本征右矢。

若某个对称算符 $\mathcal{S}$ 与 H 对易

$$[H, \mathcal{S}] = 0 \tag{214}$$

则能量本征态 $|n\rangle$ 和 $\mathcal{S}|n\rangle$ 具有相同的本征值，若它们对应两个不同的态，就称它们是简并态。由于通常 $\mathcal{S}$ 是连续变化的，所有这些态都具有相同的能量。而当对称性被破坏时，这种简并就会消失。

库伦势的对称性

经典力学的库伦势中，有一个运动积分称为龙格-楞次矢量

$$\boldsymbol{M} = \frac{\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L}}{m} - \frac{Ze^2}{r} \boldsymbol{r} \tag{215}$$

对应于量子力学中，我们构造一个厄米的楞次矢量

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} - \boldsymbol{L} \times \boldsymbol{p}) - \frac{Ze^2}{r} \boldsymbol{r} \tag{216}$$

它和 H 是对易的。为了构造一个封闭的代数，考虑能量本征值为 $E < 0$ 的一个束缚态，此时我们给 $\boldsymbol{M}$ 重新取标度

$$\boldsymbol{N} = \left(-\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \boldsymbol{M} \tag{217}$$

这样，可以构造代数

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \\ [N_i, L_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} N_k \\ [N_i, N_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \end{aligned} \tag{218}$$

此时由 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 生成的对称群就是 $SO(4)$ 群。从这两个算符出发可以构造另外一对算符

$$\boldsymbol{I}=(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{N})/2, \quad \boldsymbol{K}=(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{N})/2 \tag{219}$$

它们分别独立地遵从角动量代数，因此它们分别生成一个 $SU(2)$ 群。

1.5.2 宇称变换

考虑宇称操作，也称为空间反射，我们认为它是由一个称为宇称算符的幺正算符 π 作用得到的。要求

$$\langle\alpha|\pi^{\dagger}\boldsymbol{x}\pi|\alpha\rangle=-\langle\alpha|\boldsymbol{x}|\alpha\rangle \tag{220}$$

由此可以得到

$$\boldsymbol{x}\pi=-\pi\boldsymbol{x} \tag{221}$$

即 π 和位置算符反对易。可以证明，π 作用在位置本征态得到

$$\pi\left|\boldsymbol{x}_1\right\rangle=e^{i\delta}\left|-\boldsymbol{x}_1\right\rangle \tag{222}$$

其中相位因子通常取 1。此时，π 不仅是一个幺正算符，同时也是一个厄米算符

$$\pi^{-1}=\pi^{\dagger}=\pi \tag{223}$$

动量算符 $\boldsymbol{p}$ 是平移的生成元，因此它在宇称作用下它和位置算符 $\boldsymbol{x}$ 一样变换。而转动算符 $\mathcal{D}$ 和角动量算符 $\boldsymbol{J}$ 则和宇称算符 π 对易。

像动量算符 $\boldsymbol{p}$ 这样在宇称变换下为奇的矢量称为极矢量，而像角动量算符 $\boldsymbol{J}$ 这样在宇称变换下为偶的矢量称为轴矢量或赝矢量。有的标量算符如 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{x}$ 在宇称变换下会改变符号，这被称为赝标量。

对于能量本征态，如果有

$$[H,\pi]=0 \tag{224}$$

而 $|n\rangle$ 是 H 的一个非简并本征右矢，则 $|n\rangle$ 也是宇称的一个本征右矢。

最后给出宇称选择定则，假设 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 都是宇称的本征态，对应本征值分别为 ϵ_α 和 ϵ_β，则除非 $\epsilon_\alpha=-\epsilon_\beta$

$$\langle\beta|\boldsymbol{x}|\alpha\rangle=0 \tag{225}$$

这一定则可以推广为：宇称为奇的算符连接宇称相反的态，而宇称为偶的算符连接宇称相同的态。

1.5.3 晶格平移对称性

考虑一个幺正的平移算符 $\tau(l)$，满足

$$\tau^{\dagger}(l)x\tau(l)=x+l, \quad \tau(l)\left|x_1\right\rangle=\left|x_1+l\right\rangle \tag{226}$$

假设在一个晶格长度为 a 的系统中，有

$$\tau^{\dagger}(a)V(x)\tau(a)=V(x+a)=V(x) \tag{227}$$

由于哈密顿量的动力学部分是平移不变的，我们有

$$[H,\tau(a)]=0 \tag{228}$$