第一章、粒子数表象

在本章中，我们将介绍如何更有效地处理全同粒子体系的对称性引起的符号问题。首先，我们引入一些记号。

$ 1.0 置换及其奇偶性

将整数列 $(1, 2, 3, \cdots, N)$ 的任意一个重新排列称为一个置换，记作

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ P(1) & P(2) & P(3) & \cdots & P(N) \end{pmatrix}. \tag{1}$$

这里， $P(k)$ 为将整数 k 置换后所得的数。例如，在置换

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 1 & 5 & 2 & 3 \end{pmatrix} \tag{2}$$

中，我们有 $P(1) = 4$, $P(2) = 1$, $P(3) = 5$, $P(4) = 2$ 和 $P(5) = 3$ 。显然全部置换的总数等于 N 个数全部排列的个数，即 $N!$ 。

下面的置换值得特别一提。

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & k & \cdots & j & \cdots & N \\ 1 & 2 & \cdots & j & \cdots & k & \cdots & N \end{pmatrix}. \tag{3}$$

这种置换称为对换，记作 (k, j) 。特别是当 $j = k + 1$ 时，对换 $(k, k + 1)$ 称为一个相邻对换或轮换。

两个置换 $\hat{P}_1$ 与 $\hat{P}_2$ 的乘积定义为

$$\begin{aligned} \hat{P}_1\hat{P}_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ P_1(1) & P_1(2) & \cdots & P_1(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ P_2(1) & P_2(2) & \cdots & P_2(N) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ P_3(1) & P_3(2) & \cdots & P_3(N) \end{pmatrix} \equiv \hat{P}_3. \end{aligned} \tag{4}$$

它也是一个置换。例如

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 5 & 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 1 & 5 & 2 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 4 & 3 & 5 & 1 \end{pmatrix}. \tag{5}$$

有了置换乘积的定义之后，我们可以证明，任何一个置换都可以写成相邻对换的乘积。例如

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 4 & 1 \end{pmatrix} = (3,4)(2,3)(3,4)(1,2)(3,4)(2,3)(3,4)(2,3)(1,2)(2,3). \tag{6}$$

它称为一个置换的相邻对换乘积分解。一般而言，这一分解不是唯一的。但是，任一分解的奇偶性是确定的。因此，若一置换可以分解成奇数个相邻对换的乘积，我们称其为奇置换。否则称为偶置换。

一个要特别指出的事实是，若定义一个置换 $\hat{P}$ 的奇偶性为 $(-1)^{\hat{P}}$，则将其第二行任意两个数对换后所得的置换的奇偶性为 $(-1)^{\hat{P}+1}$。

最后，我们讨论一个数列分割的问题。若将按数列 $1, 2, 3, \cdots, N$ 编号的球放到 m 个碗中，并要求第一个碗中有 n_1 个球，第二个碗中有 n_2 个球，第 m 个碗中有 n_m 个球 (自然，我们要求 $n_1 + n_2 + \cdots + n_m = N$)，问一共有多少种不同的放法？答案是

$$K = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdot \cdots \cdot n_m!}. \tag{7}$$

\$ 1.1 单粒子态

一个量子力学系统，在特定的边条件下，其定态 Schrödinger 方程的全部正交归一本征解给出了一个完备函数族。特别是在略去了粒子之间的相互作用之后，单体定态 Schrödinger 的本征函数族 $\{\psi_n(x)\}$，可以用来近似地描写粒子之间相互作用较弱时的多粒子态。为了回顾我们在本科量子力学课程中学到的有关单粒子态的知识，让我们先来看两个例子。

例 1.1: 考虑一个正方盒子，设其边长为 L。当一个粒子在盒内运动时，其定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \tag{8}$$

这个方程的通解为

$$\varphi(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{k}} \exp\left(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right). \tag{9}$$

为了确定 $\mathbf{k}$ 及归一化常数 $C_{\mathbf{k}}$，我们需要加上适当的边条件。常用的边条件为所谓周期性边条件，即要求 $\varphi(\mathbf{r})$ 在两两相对的盒壁上取相同的值。例如在 x 方向的两个盒壁上，我们要求

$$\varphi\left(\frac{L}{2}, y, z\right) = \varphi\left(-\frac{L}{2}, y, z\right). \tag{10}$$

由此我们得到

$$\exp\left(ik_x\frac{L}{2}+ik_yy+ik_zz\right)=\exp\left(-ik_x\frac{L}{2}+ik_yy+ik_zz\right), \tag{11}$$

或是

$$\exp\left(ik_xL\right)=1. \tag{12}$$

这就要求

$$k_x=\frac{2\pi}{L}n_x,\quad n_x=0,\,\pm1,\,\pm2,\cdots\cdots \tag{13}$$

同理，我们得到 k_y 及 k_z 可取的允许值为：

$$k_y=\frac{2\pi}{L}n_y,\quad k_z=\frac{2\pi}{L}n_z,\quad n_y,\,n_z=0,\,\pm1,\,\pm2,\cdots\cdots \tag{14}$$

因此，这个体系单粒子态的全体由下式给出

$$\varphi_{(n_x,n_y,n_z)}(x,y,z)=C_{n_x,n_y,n_z}\exp\left(i\frac{2\pi}{L}(n_xx+n_yy+n_zz)\right). \tag{15}$$

最后，我们由下式决定归一化常数 C_{n_x,n_y,n_z}

$$\begin{aligned}&\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdydz|\varphi_{(n_1,n_2,n_3)}(x,y,z)|^2\\ =\;&\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdydz|C_{n_x,n_y,n_z}|^2=|C_{n_x,n_y,n_z}|^2L^3=1.\end{aligned} \tag{16}$$

由此我们解得 $C_{n_x,n_y,n_z}=\frac{1}{\sqrt{L^3}}=\frac{1}{\sqrt{V}}$ 。而当 $(n_1,\,n_2,\,n_3)\neq(\tilde{n}_1,\,\tilde{n}_2,\,\tilde{n}_3)$ 时，我们有

$$\begin{aligned}&\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdydz\,\varphi_{(n_1,n_2,n_3)}(x,y,z)^*\,\varphi_{(\tilde{n}_1,\tilde{n}_2,\tilde{n}_3)}(x,y,z)\\ =\;&\frac{1}{V}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}dxdydz\,\exp\left(i(n_1-\tilde{n}_1)x+i(n_2-\tilde{n}_2)y+i(n_3-\tilde{n}_3)z\right)\\ =\;&0.\end{aligned} \tag{17}$$

因此，一组正交归一的单粒子态由下式给出

$$\varphi_{(n_1,n_2,n_3)}(x,y,z)=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\frac{2\pi}{L}(n_1x+n_2y+n_3z)\right). \tag{18}$$

这里，量子数 $n_1,\, n_2,\, n_3 = 0,\, \pm 1,\, \pm 2, \cdots\cdots$ 。当粒子同时有自旋自由度时，我们可将体系的单粒子态改写为

$$\widetilde{\varphi}_{(n_1,n_2,n_3,\uparrow)}(x,y,z,\uparrow) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i\frac{2\pi}{L}(n_1 x + n_2 y + n_3 z)\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$
$$\widetilde{\varphi}_{(n_1,n_2,n_3,\downarrow)}(x,y,z,\downarrow) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i\frac{2\pi}{L}(n_1 x + n_2 y + n_3 z)\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{19}$$

下面，我们用记号 $k = (n_1, n_2, n_3, \sigma)$ 来简记本征态的量子数，而用 q 来标记其自由度 (x, y, z, s, s_z) 。当我们对 q 积分时，$\int dq$ 应理解为对 $\mathbf{r}$ 求积分，而对内部自由度求和。利用 Kronecker 符号，我们可将单粒子态的正交归一条件写成

$$\int dq\, \varphi^*_{k_1}(q)\varphi_{k_2}(q) = \delta_{k_1,k_2}. \tag{20}$$

例 1.2: 在一维谐振子势 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 中运动的粒子的全部定态本征函数可被写作：

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{2^{n/2}\sqrt{n!}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right), \quad n = 0,\, 1,\, 2, \cdots \tag{21}$$

其中 $H_n(x)$ 为厄密多项式。它们是 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \tag{22}$$

在无穷远处为零的正交归一解。按照量子力学的基本原理， Schrödinger 方程 (22) 的任何一个解，都可以按照这些函数作展开，即

$$\varphi(x,t) = \sum_n a_n \psi_n(x) \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right). \tag{23}$$

最后，我们要介绍一个下面常要用到的恒等式

$$\sum_k \varphi_k(q')\varphi^*_k(q) \equiv \sum_k \langle q'|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|q\rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\delta_{s's} \equiv \delta(q' - q). \tag{24}$$

证明：按照 Dirac 函数的定义，对于任何一个单粒子波函数 $\varphi(q,\, t)$ ，恒等式

$$\int dq\, \varphi(q,\, t)\, \delta(q' - q) = \varphi(q',\, t) \tag{25}$$

成立。又由于

$$\varphi(q,\, t) = \sum_k a_k \varphi_k(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right), \tag{26}$$

我们有

$$\begin{aligned}
& \int dq \left[\sum_{k_1} \varphi_{k_1}(q') \varphi^*_{k_1}(q)\right] \left[\sum_{k_2} a_{k_2} \varphi_{k_2}(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{k_2} t\right)\right] \\
= & \sum_{k_1} \sum_{k_2} \varphi_{k_1}(q') a_{k_2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{k_2} t\right) \int dq \varphi^*_{k_1}(q) \varphi_{k_2}(q) \\
= & \sum_{k_1} \sum_{k_2} \varphi_{k_1}(q') a_{k_2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{k_2} t\right) \delta_{k_1,k_2} \\
= & \sum_{k_1} a_{k_1} \varphi_{k_1}(q') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{k_1} t\right) \\
= & \varphi(q',\, t).
\end{aligned} \tag{27}$$

这样，我们就验证了恒等式 (24) 。

\$ 1.2 全同粒子波函数

现在，我们考虑体系内有 N 个全同粒子时的情况。很自然，同单粒子时的情况一样，N 个粒子的一般波函数应该可以按照一组正交归一函数展开，即

$$\psi(q_1,\, q_2, \cdots, q_N) = \sum_l C_l \psi_l(q_1,\, q_2, \cdots, q_N). \tag{28}$$

这里，$\{\psi_l\}$ 的选取，应该满足以下几个条件

(1) 正交归一；

(2) 体现体系是由 N 个单粒子组成的；

(3) 满足全同粒子体系应该满足的统计规律。

对于第三个条件，我们做一点说明。根据量子力学的基本原理，若全同粒子体系是由玻色子组成的，则波函数应该满足

$$\psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) = \psi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N). \tag{29}$$

而对于费米子体系，则要求

$$\psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) = -\psi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N). \tag{30}$$

因此，我们应当要求

(1) 对于玻色子有

$$\psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)=\psi_l(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N); \tag{31}$$

(2) 对于费米子有

$$\psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)=-\psi_l(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N) \tag{32}$$

成立。

在可以将粒子之间的相互作用作为微扰处理的情况下，一个多体体系的本征波函数 $\psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)$ 可以按照单粒子波函数的乘积做展开。既

(1) 对于玻色子，我们可以定义

$$\begin{aligned}&\psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)=\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)\\ =\;& D\sum_{\hat{P}}\hat{P}\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)=\widetilde{D}\sum_{\{\hat{P}\}}\varphi_{k_1}\left(q_{P(1)}\right)\cdots\cdots\varphi_{k_N}\left(q_{P(N)}\right).\end{aligned} \tag{33}$$

这里，记号 $\Sigma_{\hat{P}}$ 和 $\Sigma_{\{\hat{P}\}}$ 分别代表对于全部的置换和给出不同的项的置换类的求和。而相应地， D 和 $\widetilde{D}$ 分别为全部展开式和合并同类项后的展开式的归一化常数。

(2) 对于费米子，我们可以定义

$$\begin{aligned}&\psi_l(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)=\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)\\ =\;& D\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}\hat{P}\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)\\ =\;& D\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}\varphi_{k_1}\left(q_{P(1)}\right)\cdots\cdots\varphi_{k_N}\left(q_{P(N)}\right).\end{aligned} \tag{34}$$

在此波函数中，我们要求每一个态指标仅出现一次。因此，展开式中的项两两不同。归一化系数没有 D 与 $\widetilde{D}$ 的区别。

在说明这些定义和要求的合理性之前，让我们看一个具体的例子。

例 1.3: 假设有三个全同玻色子，而仅有两个态 k_1 和 k_2 。我们考虑下面两个可能的态 $\psi_{2k_1,k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3)$ 和 $\psi_{2k_1,k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3)$ 。按照定义，我们有

$$\begin{aligned}
& \psi_{2k_1,k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3) \\
= \;& D_1 \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right. \\
+ \;& \left.\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\right] \\
= \;& \widetilde{D}_1 \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right] . \qquad (35)
\end{aligned}$$

同理，我们有

$$\begin{aligned}
& \psi_{k_1,2k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3) \\
= \;& \widetilde{D}_2 \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right] . \qquad (36)
\end{aligned}$$

显然，对于这两个函数，任意对换其中一对坐标，函数值并不改变。其次，由于 $(2k_1, k_2) \neq (k_1, 2k_2)$ ，我们可以证明这两个函数正交。实际上，我们有

$$\begin{aligned}
& \int dq_1 dq_2 dq_3 \; \psi^*_{2k_1,k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3)\psi_{k_1,2k_2}(q_1, q_2, q_3) \\
= \;& \int dq_1 dq_2 dq_3 \; \widetilde{D}_1^* \widetilde{D}_2 \\
\times \;& \left[\varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3) + \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1) + \varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\right] \\
\times \;& \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right] . \qquad (37)
\end{aligned}$$

乘开后，一共有 9 项。我们取其中第一项来看，有

$$\begin{aligned}
& \int dq_1 dq_2 dq_3 \; \varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) \\
= \;& \left(\int dq_1 \; \varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\right)\left(\int dq_2 \; \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_2)\right)\left(\int dq_3 \; \varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi_{k_2}(q_3)\right) . \qquad (38)
\end{aligned}$$

由于第二个因子为零，导致整个乘积为零。同理，我们可证，其余的项也为零。这是由于，当两个态的单粒子态量子数不相同时，总可以找到一个坐标 q_i ，使得 $\varphi^*_\alpha(q_i)$ 与 $\varphi_\beta(q_i)$ 具有不同的量子数 α 和 β 。因此，积分值

$$\int \varphi^*_\alpha(q_i)\varphi_\beta(q_i)dq_i = 0. \qquad (39)$$

现在，我们计算归一化常数 $\widetilde{D}_1$ 和 $\widetilde{D}_2$ 。由归一化条件

$$\begin{aligned} 1 &= \int dq_1dq_2dq_3\ \psi^*_{2k_1,k_2}(q_1,q_2,q_3)\psi_{2k_1,k_2}(q_1,q_2,q_3) \\ &= |\widetilde{D}_1|^2\left(\int dq_1dq_2dq_3\ \varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3)\right. \\ &+ \int dq_1dq_2dq_3\ \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) \\ &+ \left.\int dq_1dq_2dq_3\ \varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right) \\ &= 3|\widetilde{D}_1|^2, \end{aligned} \tag{40}$$

我们得出 $\widetilde{D}_1=\frac{1}{\sqrt{3}}$ 。同理可证， $\widetilde{D}_2=\frac{1}{\sqrt{3}}$ 。

从上面的计算中，我们看到

(1) $\psi_{2k_1,k_2}(q_1,q_2,q_3)$ 中的每一项仅与自身内积为 1，而与其它项的内积均为零。这是一个普遍的规律。

(2) 归一化常数 $\widetilde{D}_1=\frac{1}{\sqrt{3}}$ 可以重新被写作

$$\widetilde{D}_1=\frac{\sqrt{2!1!}}{\sqrt{3!}}=\frac{\sqrt{n_{k_1}!n_{k_2}!}}{\sqrt{N!}}. \tag{41}$$

这是普遍成立的。例如，我们也有

$$\widetilde{D}_2=\frac{\sqrt{n_{k_1}!n_{k_2}!}}{\sqrt{N!}}=\frac{\sqrt{1!2!}}{\sqrt{3!}}=\frac{1}{\sqrt{3}}. \tag{42}$$

现在，让我们来研究玻色子基底波函数的一般表达式

$$\begin{aligned} \psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N) &= D\sum_{\hat{P}}\hat{P}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right] \\ &= \widetilde{D}\sum_{\{\hat{P}\}}\hat{P}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right]. \end{aligned} \tag{43}$$

当我们调换坐标 q_i 与 q_j ，等于对波函数做一个对换 (i,j) ，即

$$\begin{aligned} &(i,\ j)\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \\ =\ &\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N) \\ =\ &D\sum_{\hat{P}}(i,\ j)\hat{P}(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)). \end{aligned} \tag{44}$$

另一方面，置换群的一个定理告诉我们，当用一个固定的置换去乘 $N!$ 个置换的每一个时，乘积即取遍了这个置换群中的所有元素。换句话说，我们有

$$\{(i,j)\hat{P}\} = \{P'\} = \{\hat{P}\} \tag{45}$$

与原来的置换群恒等。因此，我们得到

$$\begin{aligned} & \psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N) \\ = \; & D\sum_{\hat{P}}\left[(i,\,j)\hat{P}\right](\varphi_{k_1}(q_1)\cdot\cdots\cdot\varphi_{k_N}(q_N)) \\ = \; & D\sum_{\hat{P}'}\hat{P}'(\varphi_{k_1}(q_1)\cdot\cdots\cdot\varphi_{k_N}(q_N)) \\ = \; & \psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N). \end{aligned} \tag{46}$$

也就是说，这些波函数的确满足全同玻色子体系的统计要求。

下面，我们来计算归一化常数 $\widetilde{D}$ 。按照归一化条件，我们有

$$\begin{aligned} 1 \; = \; & \int dq_1\cdot\cdots\cdot dq_N\,\psi_l^*(q_1,\cdots\cdots,q_N)\psi_l(q_1,\cdots\cdots,q_N) \\ = \; & |\widetilde{D}|^2\sum_{\{\hat{P}_1\}}\sum_{\{\hat{P}_2\}}\int dq_1\cdot\cdots\cdot dq_N\,\hat{P}_1\left(\varphi_{k_1}^*(q_1)\cdot\cdots\cdot\varphi_{k_N}^*(q_N)\right) \\ \times \; & \hat{P}_2\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdot\cdots\cdot\varphi_{k_N}(q_N)\right). \end{aligned} \tag{47}$$

如同在上面的例子中所示，展开式中的每一项 $\varphi_{k_1}\left(q_{P(1)}\right)\cdot\cdots\cdot\varphi_{k_N}\left(q_{P(N)}\right)$ 仅与其自身内积非零，并且等于 1 。这样，公式 (47) 化为

$$1 = |\widetilde{D}|^2 M. \tag{48}$$

这里 M 为 $\psi_l(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 展开式中的项数。按照我们的构造法，这一数目应等于将 N 个小球放在 N 个碗中，并要求第一个碗中有 n_1 个，第二个碗中有 n_2 个$\cdots\cdots$ 的全部可能的不同取法数(有些数 n_s 可取做零，但 $n_1+\cdots+n_N=N$) 。我们已知这一数目为

$$M = \frac{N!}{n_{k_1}!n_{k_2}!\cdot\cdots\cdot n_{k_N}!}. \tag{49}$$

因此，

$$\widetilde{D} = \sqrt{\frac{n_{k_1}!n_{k_2}!\cdot\cdots\cdot n_{k_N}!}{N!}}. \tag{50}$$

这样，一组 N 个全同玻色子的完备正交归一函数可取为

$$\begin{aligned}
&\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\,q_2,\cdots\cdots,q_N)\\
=\;&\sqrt{\frac{n_1!n_2!\cdots\cdots n_k!}{N!}}\sum_{\{\hat{P}\}}\hat{P}\left(\varphi_{k_1}(q_{\hat{P}(1)})\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_{\hat{P}(N)})\right).
\end{aligned}\tag{51}$$

下面，让我们来研究一下费米子波函数。按照定义，我们有

$$\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)=D\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}\hat{P}(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)).\tag{52}$$

首先，同玻色子时的情形一样，我们应当有

$$D=\sqrt{\frac{n_{k_1}!n_{k_2}!\cdots\cdots n_{k_N}!}{N!}}=\frac{1}{\sqrt{N!}}.\tag{53}$$

这是由于，根据 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 的构造法，展开式中每一项仅与其自身的内积非零且等于：

$$\begin{aligned}
&(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}\int dq_1\cdots dq_N\left[\varphi^*_{k_1}(q_{P(1)})\varphi_{k_1}(q_{P(1)})\right]\cdots\left[\varphi^*_{k_N}(q_{P(N)})\varphi_{k_N}(q_{P(N)})\right]\\
=\;&1\times1=1.
\end{aligned}\tag{54}$$

另一方面，在波函数 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 中，我们有 $k_1\neq k_2\neq\cdots\neq k_N$ 。故 $\widetilde{D}=D$ 。因此，上面的结论仍然成立。又由于

$$\begin{aligned}
&(i,j)\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)\\
=\;&\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)\\
=\;&\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}}(i,j)\hat{P}(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N))\\
=\;&\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}+1}(-1)\left[(i,j)\hat{P}\right]\left[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right].
\end{aligned}\tag{55}$$

令 $(i,j)\hat{P}=\hat{P}'$ ，我们有 $(-1)^{\hat{P}'}=(-1)^{\hat{P}+1}$ 。因此，上式化为

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}'}(-1)^{\hat{P}'}(-1)\hat{P}'\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right)\\
=\;&-\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N).
\end{aligned}\tag{56}$$

即这些波函数满足 Dirac-Fermi 统计规律。

最后，我们说明一下，为什么要求

$$k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq \cdots \neq k_N \tag{57}$$

成立。即要求每个单粒子态只能出现一次。这是由于，根据我们的构造法则，若有 $k_1 = k_2$ ，则对于 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 中的任何一项

$$(-1)^{\hat{P}}\varphi_{k_1}(q_{P(1)} = q_i)\varphi_{k_1}(q_{P(2)} = q_j)\varphi_{k_3}(q_{P(3)})\cdots\varphi_{k_N}(q_{P(N)}), \tag{58}$$

我们总可以找到另外一项，它对应于 $\hat{P}' = (i,j)\hat{P} \neq \hat{P}$ ，并且具有形式

$$(-1)^{\hat{P}}(-1)\varphi_{k_1}(q_j)\varphi_{k_1}(q_i)\varphi_{k_3}(q_{P(3)})\cdots\varphi_{k_N}(q_{P(N)}). \tag{59}$$

这两项之和为零。重复这一过程，我们可证，当 $k_1 = k_2$ 时，

$$\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N) \equiv 0 \tag{60}$$

成立。因此，任意一个单粒子态 ψ_k 在 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 或者不出现，或者只出现一次。

利用行列式的定义，我们可以将满足 Dirac-Fermi 统计的多体波函数写作

$$\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_1) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_1) \\ \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_{k_1}(q_N) & \varphi_{k_2}(q_N) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}. \tag{61}$$

它被称作 Slater 行列式。

这样，对于玻色子及费米子，我们得到了 N 个粒子的一组完备正交归一基。而一般的波函数 $\psi(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 可按它们做展开。

显然，这一表象（波函数表象）并不是很方便的。一个自然的问题是，我们可否引入一个等价但更为简捷的表象来研究全同粒子体系。实际上，我们注意到，在任意基向量 $\psi_{(k_1,\cdots\cdots,k_N)}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 中，最重要的是单粒子态 $k_1,\cdots,k_N$

出现的次数。一旦知道了这一信息，我们就可利用 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots\cdots,q_N)$ 的定义直接写出它来。因此，一个自然的想法是引入记号

$$|n_{k_1},\, n_{k_2},\cdots,n_{k_N}\rangle \tag{62}$$

来表示这个态。其中 n_k 表示单粒子态 φ_{k_i} 在 $\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}$ 中出现的次数。并要求

$$n_{k_1}+n_{k_2}+\cdots+n_{k_N}=N \tag{63}$$

成立。显然

$$\psi_{k_1,\cdots\cdots,k_N}(q_1,\cdots,q_N)\longleftrightarrow|n_{k_1},\, n_{k_2},\cdots,n_{k_N}\rangle \tag{64}$$

是一一对应的。例如，我们可将波函数 $\psi_{2k_1,k_2}(q_1,\,q_2,\,q_3)$ 写作 $|n_{k_1}=2,\,n_{k_2}=1\rangle$，而将 $\psi_{k_1,2k_2}(q_1,\,q_2,\,q_3)$ 写作 $|n_{k_1}=1,\,n_{k_2}=2\rangle$。

一个有趣的问题是，记号 $|n_{k_1},\,n_{k_2}\rangle$ 与 $|n_{k_2},\,n_{k_1}\rangle$ 是否代表同一个态？对于玻色子，答案是肯定的。而对于费米子，我们则要稍微谨慎一点。按照定义，我们有

$$|n_{k_1}=1,\,n_{k_2}=1\rangle\longleftrightarrow\psi_{k_1,k_2}(q_1,\,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_1)\\ \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix} \tag{65}$$

$$|n_{k_2}=1,\,n_{k_1}=1\rangle\longleftrightarrow\psi_{k_2,k_1}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_1)\\ \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_2)\end{vmatrix}. \tag{66}$$

根据行列式的定义，我们有

$$|n_{k_1},\,n_{k_2}\rangle=\,-|n_{k_2},n_{k_1}\rangle. \tag{67}$$

因此，它们并不相等。

如何解决这一问题呢？为此，我们需要引入所谓单粒子态的“产生算符”$\hat{a}_k^\dagger$ 和“湮灭算符”$\hat{a}_k$，并定义它们之间的对易关系。

首先，我们引入一个态 $|0\rangle$，称为真空态。这一状态在波函数表象中并没有对应。我们要求它归一化，即

$$\langle0|0\rangle=1. \tag{68}$$

在此基础上，我们可定义算符 $\hat{a}_k^\dagger$ 。我们要求，当它作用在真空态上时，产生一个量子数为 k 的单粒子态 φ_k 。即我们有

$$\hat{a}_k^\dagger|0\rangle = |n_k = 1\rangle. \tag{69}$$

同时，我们还要求

$$\langle n_k = 1|n_k = 1\rangle = 1 \tag{70}$$

成立。这一算符称为单粒子态 φ_k 的产生算符。

进一步，我们引入湮灭算符 $\hat{a}_k$ 。它由下式定义

$$\hat{a}_k|0\rangle = 0, \quad \hat{a}_k|n_k = 1\rangle = |0\rangle. \tag{71}$$

从数学的角度看，这样两个算符是共轭的。按照定义，一个算符 $\hat{A}$ 的共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 由恒等式

$$\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle = \langle\hat{A}^\dagger\psi_1|\psi_2\rangle \tag{72}$$

来确定。对于 $\hat{a}_k$ 和 $\hat{a}_k^\dagger$ ，我们有

$$\left\langle 0\left|\hat{a}_k^\dagger\right|0\right\rangle = \langle 0|n_k = 1\rangle = 0, \tag{73}$$

以及

$$\langle\hat{a}_k 0|0\rangle = 0. \tag{74}$$

故

$$\left\langle 0\left|\hat{a}_k^\dagger\right|0\right\rangle = \langle\hat{a}_k 0|0\rangle \tag{75}$$

成立。另一方面，我们还有

$$\left\langle n_k = 1\left|\hat{a}_k^\dagger\right|0\right\rangle = \langle n_k = 1|n_k = 1\rangle = 1 = \langle\hat{a}_k n_k = 1|0\rangle = \langle 0|0\rangle = 1. \tag{76}$$

因此， $\hat{a}_k$ 与 $\hat{a}_k^\dagger$ 的确互成共轭关系。

现在，让我们来看一下算符 $\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k$ 。将它作用 $|0\rangle$ 上，我们得到

$$\hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k|0\rangle = 0. \tag{77}$$

而将之作用在态 $|n_k=1\rangle$ 上，我们又得到

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k |n_k=1\rangle = \hat{a}_k^\dagger |0\rangle = |n_k=1\rangle. \tag{78}$$

因此，我们可将 $\hat{n}_k$ 定义为粒子数算符。作用在一个态上时，它给出该态中单粒子态 k 被占据的次数。

为了更为细致地研究这些产生，湮灭算符，先让我们考虑费米子体系。下面，我们分别用 $\hat{C}_k^\dagger$ 和 $\hat{C}_k$ 表示费米子产生消灭算符。

(1) 由于在同一个单粒子态上，不能有超过一个费米子存在，我们应有

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k^\dagger |0\rangle = \hat{C}_k^+ |n_k=1\rangle = 0. \tag{79}$$

因此，我们要求

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k^\dagger = 0. \tag{80}$$

取共轭后，我们有

$$\left(\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k^\dagger\right)^\dagger = \hat{C}_k \hat{C}_k = 0. \tag{81}$$

(2) 考虑算符

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k + \hat{C}_k \hat{C}_k^\dagger \equiv \left\{\hat{C}_k,\, \hat{C}_k^\dagger\right\}. \tag{82}$$

将这个算符作用在 $|0\rangle$ 上有

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k \,|0\rangle + \hat{C}_k \hat{C}_k^\dagger \,|0\rangle = \hat{C}_k \,|n_k=1\rangle = |0\rangle. \tag{83}$$

作用在 $|n_k=1\rangle$ 上有

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k \,|n_k=1\rangle + \hat{C}_k \hat{C}_k^\dagger \,|n_k=1\rangle = \hat{C}_k^\dagger \hat{C}_k \,|n_k=1\rangle = \hat{C}_k^\dagger \,|0\rangle = |n_k=1\rangle. \tag{84}$$

因此，我们很自然地要求

$$\left\{\hat{C}_k,\, \hat{C}_k^\dagger\right\} = \hat{I}. \tag{85}$$

(3) 再考虑算符 $\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'}^\dagger + \hat{C}_{k'}^\dagger \hat{C}_k^\dagger$ 。定义

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'}^\dagger \,\Big|\, 0\Big\rangle = |n_k=1,\, n_{k'}=1\rangle. \tag{86}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
&\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'}^\dagger \left|0\right\rangle + \hat{C}_{k'}^\dagger \hat{C}_k^\dagger \left|0\right\rangle = \left|n_k = 1,\, n_{k'} = 1\right\rangle + \left|n_{k'} = 1,\, n_k = 1\right\rangle \\
= \;& \left|n_k = 1,\, n_{k'} = 1\right\rangle - \left|n_k = 1,\, n_{k'} = 1\right\rangle = 0.
\end{aligned} \tag{87}$$

因此，我们要求

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'}^\dagger + \hat{C}_{k'}^\dagger \hat{C}_k^\dagger \equiv \left\{\hat{C}_k^\dagger,\, \hat{C}_{k'}^\dagger\right\} = 0. \tag{88}$$

取此式的共轭后我们有

$$\hat{C}_k \hat{C}_{k'} + \hat{C}_{k'} \hat{C}_k \equiv \left\{\hat{C}_k,\, \hat{C}_{k'}\right\} = 0. \tag{89}$$

(4) 最后，让我们考虑 $\hat{C}_k^\dagger$ 及 $\hat{C}_{k'}$ 的对易关系。同样，我们取一个特殊的态

$$\left|n_k = 0,\, n_{k'} = 1\right\rangle = \hat{C}_{k'}^\dagger \left|0\right\rangle. \tag{90}$$

由于

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'} \left|n_k = 0,\, n_{k'} = 1\right\rangle = \hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'} \hat{C}_{k'}^\dagger \left|0\right\rangle = \hat{C}_k^\dagger \left(1 - \hat{C}_{k'}^\dagger \hat{C}_{k'}\right) \left|0\right\rangle = \hat{C}_k^\dagger |0\rangle, \tag{91}$$

以及

$$\begin{aligned}
&\hat{C}_{k'} \hat{C}_k^\dagger \left|n_k = 0,\, n_{k'} = 1\right\rangle = \hat{C}_{k'} \hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'}^\dagger \left|0\right\rangle = -\hat{C}_{k'} \hat{C}_{k'}^\dagger \hat{C}_k^\dagger \left|0\right\rangle \\
= \;& -\left(1 - \hat{n}_{k'}\right) \hat{C}_k^\dagger \left|0\right\rangle = -\hat{C}_k^\dagger \left|0\right\rangle.
\end{aligned} \tag{92}$$

因此，两式相加后有

$$\left(\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'} + \hat{C}_{k'} \hat{C}_k^\dagger\right) \left|n_k = 0,\, n_{k'} = 1\right\rangle = 0. \tag{93}$$

所以我们要求

$$\hat{C}_k^\dagger \hat{C}_{k'} + \hat{C}_{k'} \hat{C}_k^\dagger \equiv \left\{\hat{C}_k^\dagger,\, \hat{C}_{k'}\right\} = 0. \tag{94}$$

在以后的计算中，这些反对易关系的正确性由它们的自洽性来验证。

一般地，我们定义

$$\hat{C}_{k_1}^\dagger \hat{C}_{k_2}^\dagger \cdots \hat{C}_{k_N}^\dagger \left|0\right\rangle \equiv \left|n_{k_1} = 1,\, n_{k_2} = 1, \cdots, n_{k_N} = 1\right\rangle. \tag{95}$$

在此定义下，记号

$$\hat{C}_k^\dagger \left| n_{k_1},\, n_{k_2}, \cdots, n_{k_N} \right\rangle \tag{96}$$

所代表的态，可由“火车到站”，乘客按顺序下车的原理依次计算。

接下来，让我们研究一下玻色子算符所应满足的对易关系。同费米子的情况一样，我们可以验证

$$\left[\hat{a}_k,\, \hat{a}_k^\dagger\right] = 1, \;\; \left[\hat{a}_k,\, \hat{a}_{k'}\right] = 0, \;\; \left[\hat{a}_k^\dagger,\, \hat{a}_{k'}^\dagger\right] = 0, \;\; \left| n_k,\, n_{k'} \right\rangle = \left| n_{k'},\, n_k \right\rangle. \tag{97}$$

唯一不同于费米子体系的地方是，由于一个波色单粒子能级可以被超过一个以上的粒子占据，因此，$\left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n$ 一般不为零。实际上，我们有

$$\left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle = d_n \left| n_k = n \right\rangle. \tag{98}$$

这是由于，将 $\hat{n}_k$ 作用到这个态上后，我们有

$$\hat{n}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle. \tag{99}$$

为了计算这一表达式，我们先利用恒等式

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} + \left[\hat{A},\, \hat{B}\right], \tag{100}$$

将它写成

$$\hat{n}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle = \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \hat{n}_k \left| 0 \right\rangle + \left[\hat{n}_k,\, \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n\right] \left| 0 \right\rangle = \left[\hat{n}_k,\, \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n\right] \left| 0 \right\rangle. \tag{101}$$

然后，我们再利用恒等式

$$\left[\hat{A},\, \hat{B}\hat{C}\cdots\hat{M}\right] = \left[\hat{A},\, \hat{B}\right]\hat{C}\cdots\hat{M} + \hat{B}\left[\hat{A},\, \hat{C}\right]\cdots\hat{M} + \hat{B}\hat{C}\cdots\left[\hat{A},\, \hat{M}\right], \tag{102}$$

将式中的对易子写作

$$\left[\hat{n}_k,\, (\hat{a}_k^\dagger)^n\right] = \left[\hat{n}_k,\, \hat{a}_k^\dagger\right](\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} + \cdots + (\hat{a}_k^\dagger)^{n-1}\left[\hat{n}_k,\, \hat{a}_k^\dagger\right] = n(\hat{a}_k^\dagger)^n. \tag{103}$$

将之代入公式 (101) 后，我们得到

$$\hat{n}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle = n \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^n \left| 0 \right\rangle. \tag{104}$$

也就是说，这样定义的态的确是粒子数算符 $\hat{n}_k$ 的本征态，且本征值为 n 。

下面我们要确定归一化常数 d_n 。由定义出发，我们有

$$\begin{aligned} I_n &\equiv \left\langle 0 \left| (\hat{a}_k)^n (\hat{a}_k^\dagger)^n \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| (\hat{a}_k)^{n-1} \hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger (\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \right| 0 \right\rangle \\ &= \left\langle 0 \left| (\hat{a}_k)^{n-1} (1 + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k)(\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \right| 0 \right\rangle = I_{n-1} + \left\langle 0 \left| (\hat{a}_k)^{n-1} (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k)(\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \right| 0 \right\rangle \\ &= I_{n-1} + (n-1) \left\langle 0 \left| (\hat{a}_k)^{n-1} (\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \right| 0 \right\rangle \\ &= nI_{n-1} = n \cdot (n-1) I_{n-2} = \cdots = n \cdot (n-1) \cdots 2 \cdot 1 \cdot I_0. \end{aligned} \tag{105}$$

而 $I_0 = \langle 0|0\rangle = 1$ 。因此， $I_n = n!$ 。

这样，若我们令

$$|n_k = n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_k^\dagger)^n |0\rangle, \tag{106}$$

则它是归一化的。利用这一归一化条件，我们可以进一步得到

$$\hat{a}_k^\dagger \, |n_k = n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_k^\dagger)^{n+1} \, |0\rangle = \frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}} (\hat{a}_k^\dagger)^{n+1} \, |0\rangle = \sqrt{n+1} \; |n_k = n+1\rangle, \tag{107}$$

以及

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \, |n_k = n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \, \hat{a}_k (\hat{a}_k^+)^n \, |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left((\hat{a}_k^\dagger)^n \hat{a}_k \right) |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\hat{a}_k, \, (\hat{a}_k^\dagger)^n \right] |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\hat{a}_k, \, (\hat{a}_k^\dagger)^n \right] |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \, n (\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \, |0\rangle \\ &= \sqrt{n} \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \, (\hat{a}_k^\dagger)^{n-1} \, |0\rangle = \sqrt{n} \, |n_k = n-1\rangle. \end{aligned} \tag{108}$$

在这一推导过程中，我们再一次利用了恒等式 (100) 和恒等式 (102) 。

引入了这些记号之后，我们可以将一个多体玻色粒子态写作

$$|n_{k_1}, \, n_{k_2}, \cdots, n_{k_N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{k_1}! \, n_{k_2}! \cdots n_{k_N}!}} (\hat{a}_{k_1}^\dagger)^{n_{k_1}} \cdots (\hat{a}_{k_N}^\dagger)^{n_{k_N}} |0\rangle. \tag{109}$$

练习一：令

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \left(\hat{C}_\uparrow^\dagger \hat{C}_\downarrow + \hat{C}_\downarrow^\dagger \hat{C}_\uparrow \right), \;\; \hat{S}_y = \frac{1}{2i} \left(\hat{C}_\uparrow^\dagger \hat{C}_\downarrow - \hat{C}_\downarrow^\dagger \hat{C}_\uparrow \right), \;\; \hat{S}_z = \frac{1}{2} \left(\hat{n}_\uparrow - \hat{n}_\downarrow \right), \tag{110}$$

或者

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{a}^\dagger_\uparrow \hat{a}_\downarrow + \hat{a}^\dagger_\downarrow \hat{a}_\uparrow\right), \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2i}\left(\hat{a}^\dagger_\uparrow \hat{a}_\downarrow - \hat{a}^\dagger_\downarrow \hat{a}_\uparrow\right), \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\left(\hat{n}_\uparrow - \hat{n}_\downarrow\right). \tag{111}$$

验证它们都满足对易关系式

$$\left[\hat{S}_\alpha,\, \hat{S}_\beta\right] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma. \tag{112}$$

§ 1.3 玻色子单体和二体算符的表达式

1.3.1 单体算符

在一个多体量子体系中，许多力学量可以被写成下面的形式

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^{N} \hat{f}(q_i). \tag{113}$$

例如，体系的总动量算符可以被写作

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{N} \hat{p}_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar}{i}\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z_i}\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar}{i}\hat{\nabla}_i. \tag{114}$$

这里，$\hat{\nabla}_i$ 只作用在与坐标 $\mathbf{r}_i$ 有关的单粒子波函数 $\varphi_k(\mathbf{r}_i)$ 上。对于这些算符，我们有等式

$$\langle \psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{F}\psi_{n'_{k_1}\cdots n'_{k_N}}\rangle = N\langle \psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{f}(q_1)\psi_{n'_{k_1}\cdots n'_{k_N}}\rangle \tag{115}$$

成立。

例 1.4: 让我们以波函数 $\psi_{k_1,2k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3)$ 及 $\psi_{2k_1,k_2}(q_1,\, q_2,\, q_3)$ 为例。按定义，我们有

$$\begin{aligned}
&(\psi_{k_1,2k_2},\, \hat{f}(q_1)\psi_{2k_1,k_2}) = \int dq_1dq_2dq_3\; \psi^*_{k_1,2k_2}\hat{f}(q_1)\psi_{2k_1,k_2} = \widetilde{D}^*_2\widetilde{D}_1\int dq_1dq_2dq_3 \\
\times\;& \left[\varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3) + \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1) + \varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\right] \\
\times\;& \hat{f}(q_1)\times \\
\times\;& \left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_2}(q_1) + \varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\right].
\end{aligned} \tag{116}$$

若我们任取一项，比如

$$\begin{aligned}
&\int dq_1dq_2dq_3\; \varphi^*_{k_1}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) \\
=\;& \left(\int dq_1\; \varphi^*_{k_1}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\right)\left(\int dq_2\; \varphi^*_{k_2}(q_2)\varphi_{k_1}(q_2)\right)\left(\int dq_3\; \varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi_{k_2}(q_3)\right)
\end{aligned} \tag{117}$$

由于第二个因子为零，故整个积分为零。实际上，不为零的项只有

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 \, \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) \tag{118}$$

和

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 \, \varphi^*_{k_1}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1)\varphi^*_{k_2}(q_2)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_3)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) \tag{119}$$

两项。我们计算第一项。

$$\begin{aligned} & \int dq_1 dq_2 dq_3 \, \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi^*_{k_2}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_3) \\ = & \left(\int dq_1 \, \varphi^*_{k_2}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1)\right)\left(\int dq_2 \, \varphi^*_{k_1}(q_2)\varphi_{k_1}(q_2)\right)\left(\int dq_3 \, \varphi^*_{k_2}(q_3)\varphi_{k_2}(q_3)\right) \\ = & \int dq_1 \, \varphi^*_{k_2}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_1}(q_1) \equiv f_{21}. \end{aligned} \tag{120}$$

同理，计算第二项后，我们发现它也等于 f_{21} 。因此，我们有

$$\left(\psi_{k_1,2k_2}, \, \hat{f}(q_1)\psi_{2k_1,k_2}\right) = 2\widetilde{D}^*_2\widetilde{D}_1 f_{21}. \tag{121}$$

按照同样的方法，我们可以得到：

$$\left(\psi_{k_1,2k_2}, \, \hat{f}(q_2)\psi_{2k_1,k_2}\right) = 2\widetilde{D}^*_2\widetilde{D}_1 f_{21} = \left(\psi_{k_1,2k_2}, \, \hat{f}(q_3)\psi_{2k_1,k_2}\right). \tag{122}$$

因此，我们有

$$\left(\psi_{k_1,2k_2}, \, \left[\hat{f}(q_1) + \hat{f}(q_2) + \hat{f}(q_3)\right]\psi_{2k_1,k_2}\right) = 3(\psi_{k_1,2k_2}, f(q_1)\psi_{2k_1,k_2}). \tag{123}$$

这一等式是普适的，其证明如下。

为了确定起见，让我们以费米子体系为例。任取一对自由度 q_i 和 q_j 。我们考虑

$$\begin{aligned} & M \equiv \langle \psi_{k'_1,k'_2,\cdots\cdots,k'_N} | \left[\hat{f}(q_i) - \hat{f}(q_j)\right] | \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N} \rangle \\ = & \int dq_1 \cdots dq_N \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\sum_{\hat{P}_1} (-1)^{P_1} \hat{P}_1 \left(\varphi^*_{k'_1}(q_1) \cdots \varphi^*_{k'_i}(q_i) \cdots \varphi^*_{k'_j}(q_j) \cdots \varphi^*_{k'_N}(q_N)\right)\right] \\ \times & \left[\hat{f}(q_i) - \hat{f}(q_j)\right] \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\sum_{\hat{P}_2} (-1)^{P_2} \hat{P}_2 \left(\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_i}(q_i) \cdots \varphi_{k_j}(q_j) \cdots \varphi_{k_N}(q_N)\right)\right] \end{aligned} \tag{124}$$

在上式中调换自由度 q_i 和 q_j(即令 $q_i = q'_j,\, q_j = q'_i$ ，然后再令 $q'_j = q_j,\, q'_i = q_i$) ，则我们得到

$$\begin{aligned}
& M \equiv \langle \psi_{k'_1,k'_2,\cdots\cdots,k'_N} | \left[\hat{f}(q_i) - \hat{f}(q_j) \right] | \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N} \rangle \\
= & \frac{1}{N!} \int dq_1 \cdots dq_N \left[\sum_{\hat{P}_1} (-1)^{P_1} \hat{P}_1(i,\, j) \left(\varphi^*_{k'_1}(q_1) \cdots \varphi^*_{k'_i}(q_i) \cdots \varphi^*_{k'_j}(q_j) \cdots \varphi^*_{k'_N}(q_N) \right) \right] \\
\times & \left[\hat{f}(q_j) - \hat{f}(q_i) \right] \left[\sum_{\hat{P}_2} (-1)^{P_2} \hat{P}_2(i,\, j) \left(\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_i}(q_i) \cdots \varphi_{k_j}(q_j) \cdots \varphi_{k_N}(q_N) \right) \right] \\
= & (-1) \frac{1}{N!} \int dq_1 \cdots dq_N \left[\sum_{\hat{\widetilde{P}}_1} (-1)^{\widetilde{P}_1} \hat{\widetilde{P}}_1 \left(\varphi^*_{k'_1}(q_1) \cdots \varphi^*_{k'_i}(q_i) \cdots \varphi^*_{k'_j}(q_j) \cdots \varphi^*_{k'_N}(q_N) \right) \right] \\
\times & \left[\hat{f}(q_i) - \hat{f}(q_j) \right] \left[\sum_{\hat{\widetilde{P}}_2} (-1)^{\widetilde{P}_2} \hat{\widetilde{P}}_2 \left(\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_i}(q_i) \cdots \varphi_{k_j}(q_j) \cdots \varphi_{k_N}(q_N) \right) \right] \\
= & -\langle \psi_{k'_1,k'_2,\cdots\cdots,k'_N} | \left[\hat{f}(q_i) - \hat{f}(q_j) \right] | \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N} \rangle \\
= & -M. \qquad (125)
\end{aligned}$$

由此我们得到 $M \equiv 0$ 。换句话说，等式

$$\langle \psi_{k'_1,k'_2,\cdots\cdots,k'_N} | \hat{f}(q_i) | \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N} \rangle = \langle \psi_{k'_1,k'_2,\cdots\cdots,k'_N} | \hat{f}(q_j) | \psi_{k_1,k_2,\cdots\cdots,k_N} \rangle \qquad (126)$$

对于任何一对自由度 q_i 和 q_j 都成立。

下面我们要验证，在粒子数表象中， $\hat{F}$ 可以被写作

$$\hat{F} = \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta} \hat{a}^\dagger_\alpha \hat{a}_\beta. \qquad (127)$$

这里

$$f_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | \hat{f} | \varphi_\beta \rangle = \int dq\, \varphi^*_\alpha(q) \hat{f}(q) \varphi_\beta(q). \qquad (128)$$

对于单体算符，只可能有两种非零矩阵元。一种是

$$\left(\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}},\, \hat{F} \psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}} \right) = N \left(\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}},\, \hat{f}(q_1) \psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}} \right), \qquad (129)$$

称之为对角元。另外一种是

$$\begin{aligned}
& \left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\, \hat{F} \psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots} \right) \\
= & N \left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\, \hat{f}(q_1) \psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots} \right). \qquad (130)
\end{aligned}$$

称之为非对角元。这是由于，在第一种情况下，$\left(\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}},\ \hat{f}(q_1)\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_N}}\right)$ 可以表示为 $\int dq_1\ \varphi^*_{k_k}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_k}(q_1)$ 与两两配对的积分 $\int dq_i\ \varphi^*_{k_s}(q_i)\varphi_{k_s}(q_i)=1$ 的乘积。而在第二种情况中，矩阵元 $\left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\ \hat{F}\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots}\right)$ 可改写为积分 $\int dq_1\ \varphi^*_{k_i}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_k}(q_1)$ 与这样一些配对积分的乘积。它们可能非零。其它的矩阵元，例如

$$\left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+2,\cdots,n_{k_k}-2,\cdots},\ \hat{f}(q_1)\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots}\right) \tag{131}$$

都只能恒为零。

这里，我们仅考虑第二种情况的计算。有关第一个积分的计算可以在教科书 130 页上找到。从定义出发，我们有

$$\begin{aligned}
&\left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\ \hat{f}(q_1)\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots}\right)\\
=&\ \sqrt{\frac{n_{k_1}!\cdots(n_{k_i}+1)!\cdots(n_{k_k}-1)!\cdots}{N!}}\sqrt{\frac{n_{k_1}!\cdots n_{k_i}!\cdots n_{k_k}!\cdots}{N!}}\\
\times&\ \sum_{\{\hat{P}\}}\sum_{\{\hat{P}'\}}\int dq_1\cdots dq_N\ \overbrace{\varphi^*_{k_1}(q_{P'(1)})\cdots\cdots}^{n_{k_1}}\overbrace{\varphi^*_{k_i}(q_{P'(i)})\cdots\cdots}^{n_{k_i}+1}\overbrace{\varphi^*_{k_k}(q_{P'(k)})\cdots\cdots}^{n_{k_k}-1}\cdots\\
\times&\ \hat{f}(q_1)\underbrace{\varphi_{k_1}(q_{P(1)})\cdots\cdots}_{n_{k_1}}\underbrace{\varphi_{k_i}(q_{P(i)})\cdots\cdots}_{n_{k_i}}\underbrace{\varphi_{k_k}(q_{P(k)})\cdots\cdots}_{n_{k_k}}\cdots.
\end{aligned}\tag{132}$$

显然，只有满足下面两个条件的项，才可能非零。

(1) q_1 同时出现在 $\varphi^*_{k_i}$ 中和 φ_{k_k} 中；

(2) 其余的坐标必须同时出现在相应的各组粒子波函数中。例如，若 q_2 出现在 $\varphi^*_{k_1}$ 中，则它必须也出现在 φ_{k_1} 中。

这样，我们可以把上式简化为

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{n_{k_1}!\cdots\boxed{n_{k_i}}\cdots\boxed{n_{k_k}}\cdots n_{k_N}!}{N!}\right)\sqrt{(n_{k_i}+1)!n_{k_i}!(n_{k_k}-1)!n_{k_k}!}\\
\times&\ \sum_{\{\hat{P}\}}\int dq_1\ \varphi^*_{k_i}(q_1)\hat{f}(q_1)\varphi_{k_k}(q_1)\int dq_2\cdots dq_N\\
\times&\ \left(\overbrace{\varphi^*_{k_1}(q_{P(1)})\cdots\cdots}^{n_{k_1}}\overbrace{\varphi^*_{k_i}(q_{P(i)})\cdots\cdots}^{n_{k_i}}\overbrace{\varphi^*_{k_k}(q_{P(k)})\cdots}^{n_{k_k}-1}\right)
\end{aligned}$$

$$\times \quad \left(\overbrace{\varphi_{k_1}(q_{P(1)})\cdots\cdots}^{n_{k_1}} \overbrace{\varphi_{k_i}(q_{P(i)})\cdots\cdots}^{n_{k_i}} \overbrace{\varphi_{k_k}(q_{P(k)})\cdots}^{n_{k_k}-1} \right). \tag{133}$$

这样，就保证了剩余的单粒子波函数可以两两配对，并给出非零的积分值。所有满足这些条件的置换的全体个数为

$$\frac{(N-1)!}{n_{k_1}!\cdots n_{k_i}!\cdots(n_{k_k}-1)!\cdots n_{k_N}!} \tag{134}$$

因此，我们最后得到

$$\begin{aligned} & \left(\frac{n_{k_1}!\cdots \boxed{n_{k_i}}\cdots \boxed{n_{k_k}}\cdots n_{k_N}!}{N!}\right)\sqrt{(n_{k_i}+1)!n_{k_i}!(n_{k_k}-1)!n_{k_k}!}\, f_{ik} \\ \times \quad & \frac{(N-1)!}{n_{k_1}!\cdots n_{k_i}!\cdots(n_{k_k}-1)!\cdots n_{k_N}!} = \frac{1}{N}\sqrt{(n_{k_i}+1)n_{k_k}}\, f_{ik}. \end{aligned} \tag{135}$$

而单粒子算符 $\hat{F}$ 在波函数表象中的矩阵元可被最后写作

$$\begin{aligned} & \left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\ \hat{F}\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots}\right) \\ = \quad & N\left(\psi_{n_{k_1},\cdots,n_{k_i}+1,\cdots,n_{k_k}-1,\cdots},\ \hat{f}(q_1)\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots,n_{k_i}\cdots,n_{k_k}\cdots}\right) \\ = \quad & N\cdot\frac{1}{N}\sqrt{(n_{k_i}+1)n_{k_k}}\, f_{ik} = \sqrt{(n_{k_i}+1)n_{k_k}}\, f_{ik}. \end{aligned} \tag{136}$$

我们现在证明，在粒子数表象中，利用上面定义的单粒子算符，可以得到同样的结果。也就是说，我们有

$$\begin{aligned} & \langle\cdots n_{k_k}-1,\cdots,n_{k_i}+1,\cdots|\hat{F}|\cdots,n_{k_i},\cdots,n_{k_k},\cdots\rangle \\ = \quad & \left\langle\cdots n_{k_k}-1,\cdots,n_{k_i}+1,\cdots\left|\sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}\hat{a}^\dagger_{\underline{\underline{\alpha}}}\hat{a}_{\underline{\beta}}\right|\cdots,\underline{\underline{n_{k_i}}}\cdots,\underline{n_{k_k}},\cdots\right\rangle \\ = \quad & \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}\sqrt{(n_{k_i}+1)n_{k_k}}\,\delta_{\alpha,k_i}\,\delta_{\beta,k_k} = f_{ik}\sqrt{(n_{k_i}+1)n_{k_k}}. \end{aligned} \tag{137}$$

所得的结果是完全一样的。

1.3.2 二体算符

当讨论粒子之间的相互作用是，我们会遇到所谓两体算符

$$\hat{G} = \sum_{a<b}\hat{g}(a,b) \tag{138}$$

例如，电子之间的相互作用势

$$V(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\, j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{139}$$

即是这样一种两体算符。下面，我们要证明，在粒子数表象中，两体算符总可以写成如下的形式

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \hat{a}^\dagger_{\alpha'} \hat{a}^\dagger_{\beta'} \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha. \tag{140}$$

这里

$$g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} = \int dq_1 dq_2 \; \varphi^*_{\alpha'}(q_1) \varphi^*_{\beta'}(q_2) \hat{g}(q_1, q_2) \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2). \tag{141}$$

在教科书里，分别讨论了几种情况。这里，由于时间所限，我们将仅仅讨论两种情况，即对角元和一种特殊非对角元的计算。

首先计算对角元。由于波函数的交换对称性，我们有

$$\begin{aligned} \left(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{G}\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}\right) &= \sum_{i<j} \left(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{g}(q_i,\, q_j)\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}\right) \\ &= C_N^2 \left(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{g}(q_1, q_2)\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}\right). \end{aligned} \tag{142}$$

再利用波函数的定义，我们有

$$\begin{aligned} &\frac{N(N-1)}{2} \left(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}},\, \hat{g}(q_1, q_2)\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}\right) = \frac{N(N-1)}{2} \left(\frac{n_{k_1}! \cdots n_{k_N}!}{N!}\right) \\ \times \;& \sum_{\{\hat{P}'\}} \sum_{\{\hat{P}\}} \int dq_1 \cdots dq_N \, \overbrace{\varphi^*_{k_1}(q_{P'(1)}) \cdots}^{n_{k_1}} \cdots\cdots \overbrace{\cdots \varphi^*_{k_N}(q_{P'(N)})}^{n_{k_N}} \\ \times \;& \hat{g}(q_1,\, q_2) \overbrace{\varphi_{k_1}(q_{P(1)}) \cdots}^{n_{k_1}} \cdots\cdots \overbrace{\cdots \varphi_{k_N}(q_{P(N)})}^{n_{k_N}}. \end{aligned} \tag{143}$$

注意，q_1 和 q_2 在两个置换中，既可能以

$$\begin{aligned} &\varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2), \quad \varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_2)\varphi_{k_j}(q_1), \\ &\varphi^*_{k_i}(q_2)\varphi^*_{k_j}(q_1)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2), \quad \varphi^*_{k_i}(q_2)\varphi^*_{k_j}(q_1)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_2)\varphi_{k_j}(q_1) \end{aligned} \tag{144}$$

的形式出现，也可能以

$$\varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_i}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_i}(q_2) \tag{145}$$

的形式出现。其余的坐标在积分值不为零的要求下，必须同时出现在剩余的 k 值相同的单粒子波函数里。这样，我们要求 $P'(l) = P(l)$ 对于 $l = 3, 4, \cdots$ 成立。在第一种情况下，我们有

$$\begin{aligned} G_1 &= \sum_{i\neq j} \frac{N(N-1)}{2} \left(\frac{n_{k_1}! \cdots n_{k_N}!}{N!}\right) \frac{(N-2)!}{n_{k_1}! \cdots (n_{k_i}-1)! \cdots (n_{k_j}-1)! \cdots n_{k_N}!} \\ &\times \int dq_1 dq_2 \, \Big(\varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2) \\ &+ \varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_j}(q_1)\varphi_{k_i}(q_2) \\ &+ \varphi^*_{k_i}(q_2)\varphi^*_{k_j}(q_1)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2) + \varphi^*_{k_i}(q_2)\varphi^*_{k_j}(q_1)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_j}(q_1)\varphi_{k_i}(q_2)\Big) \\ &= \sum_{i\neq j} n_{k_i} n_{k_j} \left(g_{ij,ij} + g_{ij,ji}\right). \end{aligned} \tag{146}$$

这里，

$$g_{ij,ij} = \int dq_1 dq_2 \, \varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2) \tag{147}$$

称为直接积分，而

$$g_{ij,ji} = \int dq_1 dq_2 \, \varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_j}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_j}(q_1)\varphi_{k_i}(q_2) \tag{148}$$

则称为交换积分。同理，当 q_1 和 q_2 出现在相同的波函数中时，我们有：

$$\begin{aligned} G_2 &= \frac{N(N-1)}{2} \left(\frac{n_{k_1}! \cdots n_{k_N}!}{N!}\right) \sum_i \frac{(N-2)!}{n_{k_1}! \cdots (n_{k_i}-2)! \cdots n_{k_N}!} g_{ii,ii} \\ &= \frac{1}{2}\sum_i n_{k_i}(n_{k_i}-1) g_{ii,ii}. \end{aligned} \tag{149}$$

这里，

$$g_{ii,ii} = \int dq_1 dq_2 \, \varphi^*_{k_i}(q_1)\varphi^*_{k_i}(q_2)\hat{g}(q_1,q_2)\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_i}(q_2). \tag{150}$$

因此，$\hat{G}$ 算符的对角元可以最后写成

$$\begin{aligned} &\left(\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}, \hat{G}\psi_{n_{k_1}\cdots n_{k_N}}\right) = G_1 + G_2 \\ &= \sum_{i\neq j} n_{k_i} n_{k_j} \left(g_{ij,ij} + g_{ij,ji}\right) + \frac{1}{2}\sum_i n_{k_i}(n_{k_i}-1) g_{ii,ii}. \end{aligned} \tag{151}$$

现在，让我们考察算符

$$\hat{G} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\beta'}\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\hat{a}^\dagger_{\alpha'}\hat{a}^\dagger_{\beta'}\hat{a}_\beta\hat{a}_\alpha. \tag{152}$$

它在粒子数表象中的对角矩阵元为

$$
\begin{aligned}
& \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \hat{G} | n_{k_1}, \cdots, n_{k_N} \rangle \\
= \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \hat{a}^\dagger_{\alpha'} \hat{a}^\dagger_{\beta'} \underline{\underline{\hat{a}_\beta}} \, \underline{\hat{a}_\alpha} | n_{k_1} \cdots, \underline{n_{k_i}} \cdots, \underline{n_{k_j}}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \hat{a}^\dagger_{\alpha'} \hat{a}^\dagger_{\beta'} \, \underbrace{\hat{a}_\beta \overbrace{\hat{a}_\alpha | n_{k_1}, \cdots, n_{k_i}}, \cdots, n_{k_j}}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha = \beta} \sum_{i} g_{\alpha'\beta',\alpha\alpha} \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \hat{a}^\dagger_{\alpha'} \hat{a}^\dagger_{\beta'} \, \underbrace{\hat{a}_\alpha \overbrace{\hat{a}_\alpha | n_{k_1}, \cdots, n_{k_i}}}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
= \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha j} \delta_{\beta i} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
\times \; & \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \underline{\underline{\hat{a}^\dagger_{\alpha'}}} \, \underline{\hat{a}^\dagger_{\beta'}} | n_{k_1}, \cdots, \underline{\underline{n_{k_i} - 1}}, \cdots, \underline{n_{k_j} - 1}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha i} \delta_{\beta j} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
\times \; & \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \underline{\underline{\hat{a}^\dagger_{\alpha'}}} \, \underline{\hat{a}^\dagger_{\beta'}} | n_{k_1}, \cdots, \underline{\underline{n_{k_i} - 1}}, \cdots, \underline{n_{k_j} - 1}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha j} \delta_{\beta i} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
\times \; & \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \, \underbrace{\hat{a}^\dagger_{\alpha'} \overbrace{\hat{a}^\dagger_{\beta'} | n_{k_1}, \cdots, n_{k_i} - 1}, \cdots, n_{k_j} - 1}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha i} \delta_{\beta j} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
\times \; & \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \, \underbrace{\hat{a}^\dagger_{\alpha'} \overbrace{\hat{a}^\dagger_{\beta'} | n_{k_1}, \cdots, n_{k_i} - 1}, \cdots, n_{k_j} - 1}, \cdots n_{k_N} \rangle \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{i} g_{\alpha'\beta',\alpha\alpha} \delta_{\alpha i} \sqrt{n_{k_i}(n_{k_i} - 1)} \langle n_{k_N}, \cdots, n_{k_1} | \, \underbrace{\hat{a}^\dagger_{\alpha'} \overbrace{\hat{a}^\dagger_{\beta'} | \cdots, n_{k_i} - 2}}, \cdots \rangle \\
= \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha,j} \delta_{\beta,i} \delta_{\alpha',i} \delta_{\beta',j} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \cdot \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha,i} \delta_{\beta,j} \delta_{\alpha',i} \delta_{\beta',j} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \cdot \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha,j} \delta_{\beta,i} \delta_{\alpha',j} \delta_{\beta',i} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \cdot \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{i \neq j} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \delta_{\alpha,i} \delta_{\beta,j} \delta_{\alpha',j} \delta_{\beta',i} \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \cdot \sqrt{n_{k_i} n_{k_j}} \\
+ \; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta'} \sum_{i} g_{\alpha'\beta',\alpha\alpha} \delta_{\alpha,i} \delta_{\alpha',\beta'} \delta_{\alpha',i} \sqrt{n_{k_i}(n_{k_i} - 1)} \cdot \sqrt{n_{k_i}(n_{k_i} - 1)}
\end{aligned}
$$

$$= \sum_{i\neq j} n_{k_i} n_{k_j} \left(g_{ij,ij} + g_{ij,ji}\right) + \frac{1}{2}\sum_i n_{k_i}(n_{k_i}-1) g_{ii,ii}. \tag{153}$$

因此，在两种表象中给出的 $\hat{G}$ 的对角矩阵元时完全一样的。

下面，再让我们来考察一下 $\hat{G}$ 的非对角矩阵元。大致有下面几种非零矩阵元

$$(n_{k_i}, n_{k_j}, n_{k_k}, n_{k_l}) \longrightarrow (n_{k_i}-1, n_{k_j}-1, n_{k_k}+1, n_{k_l}+1), \tag{154}$$

$$(n_{k_i}, n_{k_j}, n_{k_k}, n_{k_l}) \longrightarrow (n_{k_i}-1, n_{k_j}-1, n_{k_k}+2, n_{k_l}), \tag{155}$$

$$(n_{k_i}, n_{k_j}, n_{k_k}, n_{k_l}) \longrightarrow (n_{k_i}-2, n_{k_j}, n_{k_k}+2, n_{k_l}), \tag{156}$$

$$(n_{k_i}, n_{k_j}, n_{k_k}, n_{k_l}) \longrightarrow (n_{k_i}, n_{k_j}-1, n_{k_k}+1, n_{k_l}). \tag{157}$$

这里，我们仅考察 $(n_{k_i}, n_{k_j}, n_{k_k}, n_{k_l}) \longrightarrow (n_{k_i}-1, n_{k_j}-1, n_{k_k}+1, n_{k_l}+1)$ 的情况。

在波函数表象中，我们有：

$$\begin{aligned}
& G_{(n_{k_N},\cdots,n_{k_i}-1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_k}+1,\cdots,n_{k_l}+1,\cdots,n_{k_1}),(n_{k_1}\cdots n_{k_N})} \\
= \; & \frac{N(N-1)}{2}\int dq_1\cdots dq_N \frac{n_{k_1}!\cdots\boxed{n_{k_i}}\cdots\boxed{n_{k_j}}\cdots\boxed{n_{k_k}}\cdots\boxed{n_{k_l}}\cdots n_{k_N}!}{N!} \\
\times \; & \sqrt{n_{k_i}!(n_{k_i}-1)!n_{k_j}!(n_{k_j}-1)!}\sqrt{n_{k_k}!(n_{k_k}+1)!n_{k_l}!(n_{k_l}+1)!} \\
\times \; & \sum_{\{\hat{P}\}}\sum_{\{\hat{P}'\}} \hat{P}\left(\varphi^*_{k_1}(q_1)\cdot\cdots\cdot\right)\, \hat{g}(q_1,\, q_2)\hat{P}'\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdot\cdots\cdot\right).
\end{aligned} \tag{158}$$

只有粒子 q_1 与 q_2 在初态中处于单粒子态 φ_{k_i} 与 φ_{k_j}，而在末态中处于 φ_{k_k} 与 φ_{k_l} 时，矩阵元才可能非零。这样的项共有

$$\frac{(N-2)!}{n_{k_k}!n_{k_l}!(n_{k_i}-1)!(n_{k_j}-1)!}\cdot\frac{1}{n_{k_1}!\cdots\boxed{n_{k_i}}\cdots\boxed{n_{k_j}}\cdots\boxed{n_{k_k}}\cdots\boxed{n_{k_l}}\cdots n_{k_N}!} \tag{159}$$

项，而每一项给出相同的贡献

$$\begin{aligned}
& \int dq_1 dq_2 \, \left[\varphi^*_{k_k}(q_1)\varphi^*_{k_l}(q_2) + \varphi^*_{k_k}(q_2)\varphi^*_{k_l}(q_1)\right] g(q_1,\, q_2) \\
\times \; & \left[\varphi_{k_i}(q_1)\varphi_{k_j}(q_2) + \varphi_{k_i}(q_2)\varphi_{k_j}(q_1)\right] = 2\left[\langle kl|\hat{g}|ij\rangle + \langle kl|\hat{g}|ji\rangle\right].
\end{aligned} \tag{160}$$

代入非对角元的表达式后，我们有

$$G_{(n_{k_N},\cdots,n_{k_i}-1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_k}+1,\cdots,n_{k_l}+1,\cdots,n_{k_1}),(n_{k_1}\cdots n_{k_N})}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{N(N-1)}{2}\frac{n_{k_1}!\cdots\boxed{n_{k_i}}\cdots\boxed{n_{k_j}}\cdots\boxed{n_{k_k}}\cdots\boxed{n_{k_l}}\cdots n_{k_N}!}{N!}\\
&\times \sqrt{n_{k_i}!(n_{k_i}-1)!n_{k_j}!(n_{k_j}-1)!}\sqrt{n_{k_k}!(n_{k_k}+1)!n_{k_l}!(n_{k_l}+1)!}\\
&\times \frac{(N-2)!}{n_{k_k}!n_{k_l}!(n_{k_i}-1)!(n_{k_j}-1)!}\frac{1}{n_{k_1}!\cdots\boxed{n_{k_i}}\cdots\boxed{n_{k_j}}\cdots\boxed{n_{k_k}}\cdots\boxed{n_{k_l}}\cdots n_{k_N}!}\\
&\times 2\left(g_{kl,ij}+g_{kl,ji}\right)\\
&= \sqrt{n_{k_i}n_{k_j}(n_{k_k}+1)(n_{k_l}+1)}\left(g_{kl,ij}+g_{kl,ji}\right). \qquad (161)
\end{aligned}
$$

而在粒子数表象中，我们有

$$
\begin{aligned}
&\langle n_{k_N},\cdots,n_{k_l}+1,\cdots,n_{k_k}+1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_i}-1,\cdots,n_{k_1}|\hat{G}|n_{k_1}\cdots n_{k_N}\rangle\\
=\;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\beta'}\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_l}+1,\cdots,n_{k_k}+1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_i}-1,\\
\cdots\;& |\hat{a}^\dagger_{\alpha'}\hat{a}^\dagger_{\beta'}\hat{a}_\beta\hat{a}_\alpha|\cdots,n_{k_i},\cdots,n_{k_j},\cdots,n_{k_k},\cdots,n_{k_l},\cdots\rangle\\
=\;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\beta'}\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_l}+1,\cdots,n_{k_k}+1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_i}-1,\\
\cdots\;& |\hat{a}^\dagger_{\alpha'}\hat{a}^\dagger_{\beta'}|n_{k_1},\cdots,n_{k_i}-1,\cdots,n_{k_j}-1,\cdots,n_{k_k},\cdots,n_{k_l},\cdots\rangle\\
\times\;& \sqrt{n_{k_i}n_{k_j}}(\delta_{\alpha,i}\delta_{\beta,j}+\delta_{\alpha,j}\delta_{\beta,i})\\
=\;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{\alpha'\beta'}\sqrt{n_{k_i}n_{k_j}}g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}(\delta_{\alpha,i}\delta_{\beta,j}+\delta_{\alpha,j}\delta_{\beta,i})\\
\times\;& \sqrt{(n_{k_k}+1)(n_{k_l}+1)}(\delta_{\alpha',l}\delta_{\beta',k}+\delta_{\alpha',k}\delta_{\beta',l})\\
=\;& \frac{1}{2}\left(g_{lk,ij}+g_{kl,ij}+g_{lk,ji}+g_{kl,ij}\right)\sqrt{n_{k_i}n_{k_j}(n_{k_k}+1)(n_{k_l}+1)}\\
=\;& \sqrt{n_{k_i}n_{k_j}(n_{k_k}+1)(n_{k_l}+1)}\left(g_{kl,ij}+g_{kl,ji}\right). \qquad (162)
\end{aligned}
$$

换句话说，这两种表象给出了 $\hat{G}$ 的相同的矩阵元。

\$ 1.4 费米子单体和二体算符的表达式

在讨论完玻色子算符的表示之后，我们不难研究费米子算符的表示。结论是，单体和二体费米子算符亦可被写作

$$
\hat{F}=\sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}\hat{C}^\dagger_\alpha\hat{C}_\beta,\quad f_{\alpha\beta}=\int dq_1\,\psi^*_\alpha(q_1)\hat{f}(q_1)\psi_\beta(q_1), \qquad (163)
$$

以及

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha',\beta'} \sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \hat{C}^{\dagger}_{\alpha'} \hat{C}^{\dagger}_{\beta'} \hat{C}_{\beta} \hat{C}_{\alpha}. \tag{164}$$

其中，

$$g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \equiv \int dq_1 dq_2 \, \psi^*_{\alpha'}(q_1) \psi^*_{\beta'}(q_2) g(q_1, q_2) \psi_{\alpha}(q_1) \psi_{\beta}(q_2). \tag{165}$$

自然，这里的 $\hat{C}^{\dagger}_{\alpha}$ 和 $\hat{C}_{\beta}$ 等算符应满足反对易关系。

证明的方法同上面一样。我们需要分别考虑算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 在两种不同表象中的矩阵元。首先考虑单体算符（这里我们只考虑其非对角元的计算）。

由于 $\hat{F}$ 是一个单体算符，初态和末态之间最多差一个单粒子态，否则矩阵元为零。这种矩阵元的一般形式为

$$\begin{aligned}
& \left(\psi_{\cdots,1_j,\cdots,0_k,\cdots}, \, \hat{F} \psi_{\cdots,0_j,\cdots,1_k,\cdots} \right) \\
= \; & N \left(\psi_{\cdots,1_j,\cdots,0_k,\cdots}, \, \hat{f}(q_1) \psi_{\cdots,0_j,\cdots,1_k,\cdots} \right) \\
= \; & N \frac{1}{N!} \sum_{\hat{P}} \sum_{\hat{P}'} (-1)^{\hat{P}} (-1)^{\hat{P}'} \int dq_1 \cdots dq_N \\
\times \; & \hat{P} \left(\cdots \varphi^*_{k_j}(q_j) \cdots \right) \hat{f}(q_1) \hat{P}' \left(\cdots \varphi_{k_k}(q_k) \cdots \right).
\end{aligned} \tag{166}$$

我们仅考虑不为零的项。这样的项应有形式

$$\begin{aligned}
& \int dq_1 \cdots dq_N \, \varphi^*_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi^*_{k_j}(q_1) \cdots \boxed{\varphi^*_{k_k}} \cdots \varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \hat{f}(q_1) \\
\times \; & \varphi_{k_1}(q_\alpha) \cdots \boxed{\varphi_{k_j}} \cdots \varphi_{k_k}(q_1) \cdots \varphi_{k_N}(q_\lambda) \\
= \; & \int dq_1 \varphi^*_{k_j}(q_1) \hat{f}(q_1) \varphi_{k_k}(q_1) \equiv f_{jk}.
\end{aligned} \tag{167}$$

注意，在其余的因子

$$\begin{aligned}
& \varphi^*_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi^*_{k_{j-1}}(q_\beta) \varphi^*_{k_{j+1}}(q_\gamma) \cdots \varphi^*_{k_{k-1}}(q_\delta) \varphi^*_{k_{k+1}}(q_\epsilon) \cdots \varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \\
& \varphi_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi_{k_{j-1}}(q_\beta) \varphi_{k_{j+1}}(q_\gamma) \cdots \varphi_{k_{k-1}}(q_\delta) \varphi_{k_{k+1}}(q_\epsilon) \cdots \varphi_{k_N}(q_\lambda)
\end{aligned} \tag{168}$$

中，各个单粒子态中的自由度是两两对应的。我们唯一需要决定的是符号 $(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}$ 及这些非零项的个数。

为此，我们注意到 $(-1)^{\hat{P}'}$ 可以写作

$$(-1)^{\hat{P}'} = (-1)^{\hat{P}} (-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i}. \tag{169}$$

这是由于 $\hat{P}'$ 可以分解成下面的操作。首先，置换 $\hat{P}$ 将乘积

$$\varphi^*_{k_1}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_{j-1}}(q_{j-1})\varphi^*_{k_j}(q_j)\varphi^*_{k_{j+1}}(q_{j+1})\cdots\varphi^*_{k_{k-1}}(q_{k-1})\varphi^*_{k_{k+1}}(q_k)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_N) \tag{170}$$

以及

$$\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_{j-1}}(q_{j-1})\varphi_{k_{j+1}}(q_j)\cdots\varphi_{k_{k-1}}(q_{k-2})\varphi_{k_k}(q_{k-1})\varphi_{k_{k+1}}(q_k)\cdots\varphi_{k_N}(q_N) \tag{171}$$

中的自由度重新排列为

$$\begin{aligned}&\varphi^*_{k_1}(q_{P(1)})\cdots\varphi^*_{k_{j-1}}(q_{P(j-1)})\varphi^*_{k_j}(q_1)\varphi^*_{k_{j+1}}(q_{P(j+1)})\cdots\\&\varphi^*_{k_{k-1}}(q_{P(k-1)})\varphi^*_{k_{k+1}}(q_{P(k)})\cdots\varphi^*_{k_N}(q_{P(N)})\end{aligned} \tag{172}$$

以及

$$\begin{aligned}&\varphi_{k_1}(q_{P(1)})\cdots\varphi_{k_{j-1}}(q_{P(j-1)})\varphi_{k_{j+1}}(q_1)\cdots\\&\varphi_{k_{k-1}}(q_{P(k-2)})\varphi_{k_k}(q_{P(k-1)})\varphi_{k_{k+1}}(q_{P(k)})\cdots\varphi_{k_N}(q_{P(N)}).\end{aligned} \tag{173}$$

然后，我们再用连续相邻对换 $\hat{\tilde{P}}$ 将公式 (173) 中自由度 q_1 移至 $q_{P(k-1)}$ 的位置。而每一次对换给出一个因子 (-1)。由于我们必须对换 $\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i$ 次，因此我们得到

$$(-1)^{\hat{\tilde{P}}} = (-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i}. \tag{174}$$

显然，置换 $\hat{P}'$ 是 $\hat{P}$ 和 $\hat{\tilde{P}}$ 的乘积。因此，我们最后得到

$$(-1)^{\hat{P}'} = (-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{\tilde{P}}} = (-1)^{\hat{P}}(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i}. \tag{175}$$

现在，我们计算一下不为零的项的个数。固定 j 和 k 后，其余的 $N-1$ 个自由度可以进行配对全排列。因此，这些项的个数为 $(N-1)!$。故我们最后有

$$\begin{aligned}&\left(\psi_{\cdots,1_j,\cdots,0_k,\cdots},\ \hat{F}\psi_{\cdots,0_j,\cdots,1_k,\cdots}\right)\\ =\ & N\frac{1}{N!}(N-1)!(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i} f_{jk} = (-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1} n_i} f_{jk}.\end{aligned} \tag{176}$$

另一方面，在粒子数表象中，我们有：

$$\begin{aligned}
&\langle\cdots,n_k=0,\cdots,n_j=1,\cdots|\hat{F}|\cdots,n_j=0,\cdots,n_k=1,\cdots\rangle\\
=&\sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}\langle\cdots,n_k=0,\cdots,n_j=1,\cdots|\hat{C}^\dagger_\alpha\underbrace{\hat{C}_\beta|\cdots,n_j=0,\cdots,n_k=1}},\cdots\rangle\\
=&\sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}\delta_{\beta k}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}\langle\cdots,0_k,\cdots,1_j,\cdots|\overbrace{\hat{C}^\dagger_\alpha|\cdots,n_j=0}},\cdots,n_k=0,\cdots\rangle\\
=&\sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}\delta_{\alpha j}\delta_{\beta k}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}(-1)^{\sum_{i=1}^{j-1}n_i}\\
=&\sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}\delta_{\alpha j}\delta_{\beta k}(-1)^{\sum_{i=1}^{k-1}n_i}(-1)^{\sum_{i=1}^{j}n_i}\\
=&\ f_{jk}(-1)^{\sum_{i=j+1}^{k-1}n_i}.
\end{aligned}\tag{177}$$

两者给出的结果完全相同。

下面，我们考虑二体算符。先来考察 $\hat{G}$ 的对角元。我们有

$$\begin{aligned}
&G_{(n_{k_1},n_{k_2},\cdots)(n_{k_1},n_{k_2},\cdots)}=\left(\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots},\,\hat{G}\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots}\right)\\
=&\ \frac{N(N-1)}{2}\left(\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots},\,g(q_1,q_2)\psi_{n_{k_1},n_{k_2},\cdots}\right)\\
=&\ \frac{N(N-1)}{2N!}\sum_{\hat{P}}\sum_{\hat{P}'}(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}\int dq_1\cdots dq_N\\
\times&\ \hat{P}\left(\varphi^*_{k_1}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_N)\right)\,g(q_1,q_2)\,\hat{P}'\left(\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right).
\end{aligned}\tag{178}$$

显然，非零的项或是

$$\begin{aligned}
&\int dq_1\cdots dq_N\,\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi^*_{k_k}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_s}(q_2)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda)\\
\times&\ g(q_1,q_2)\,\varphi_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi_{k_k}(q_1)\cdots\varphi_{k_s}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_\lambda)
\end{aligned}\tag{179}$$

的形式，或是

$$\begin{aligned}
&\int dq_1\cdots dq_N\,\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi^*_{k_k}(q_2)\cdots\varphi^*_{k_s}(q_1)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda)\\
\times&\ g(q_1,q_2)\,\varphi_{k_1}(q_\alpha)\cdots\varphi_{k_k}(q_1)\cdots\varphi_{k_s}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_\lambda)
\end{aligned}\tag{180}$$

的形式。前者可以写成

$$g_{ks,ks}\equiv\int dq_1dq_2\,\varphi^*_{k_k}(q_1)\varphi^*_{k_s}(q_2)g(q_1,q_2)\,\varphi_{k_k}(q_1)\varphi_{k_s}(q_2),\tag{181}$$

而后者则为

$$\begin{aligned} g_{sk,ks} &\equiv \int dq_1 dq_2\, \varphi^*_{k_k}(q_2)\varphi^*_{k_s}(q_1) g(q_1,q_2)\, \varphi_{k_k}(q_1)\varphi_{k_s}(q_2) \\ &= \int dq_1 dq_2\, \varphi^*_{k_k}(q_1)\varphi^*_{k_s}(q_2) g(q_1,q_2)\, \varphi_{k_s}(q_1)\varphi_{k_k}(q_2) \\ &\equiv g_{ks,sk}. \end{aligned} \tag{182}$$

对于前者而言,我们有 $\hat{P}' = \hat{P}$。因此 $(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'} = 1$。对于后者则有 $(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'} = -1$。因此，我们最后得到

$$\begin{aligned} G_{(n_{k_1},n_{k_2},\cdots),(n_{k_1},n_{k_2},\cdots)} &= \frac{N(N-1)}{2N!}(N-2)!2\sum_{k<s} n_{k_k} n_{k_s}(g_{ks,ks} - g_{ks,sk}) \\ = \sum_{k<s} n_{k_k} n_{k_s}(g_{ks,ks} - g_{ks,sk}). \end{aligned} \tag{183}$$

这里，$n_{k_k} n_{k_s}$ 的出现，是由于若态 φ_{k_k} 和 φ_{k_s} 不出现在 $\psi_{n_{k_1},n_{k_2}\cdots}$ 中时，则该项的贡献为零。

在粒子数表象中，我们可以如下计算相应的矩阵元 (仅须考虑非零项的贡献)

$$\begin{aligned} & \langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{G}|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ = & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{\alpha'\beta'} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ = & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\sum_{\alpha'\neq\beta'} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\delta_{\beta\beta'}\delta_{\alpha\alpha'} \\ + & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\sum_{\alpha'\neq\beta'} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle\delta_{\beta\alpha'}\delta_{\beta'\alpha} \\ = & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\alpha\beta,\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ + & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\beta\alpha,\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ = & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\alpha\beta,\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\alpha\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ - & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\beta\alpha,\alpha\beta}\langle\cdots,n_{k_2},n_{k_1}|\hat{C}^\dagger_{\beta}\hat{C}_\beta\hat{C}^\dagger_{\alpha}\hat{C}_\alpha|n_{k_1},n_{k_2},\cdots\rangle \\ = & \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\left(g_{\alpha\beta,\alpha\beta} - g_{\alpha\beta,\beta\alpha}\right) n_\alpha n_\beta \end{aligned}$$

$$= \sum_{\alpha<\beta} \left(g_{\alpha\beta,\alpha\beta} - g_{\alpha\beta,\beta\alpha}\right) n_\alpha n_\beta. \tag{184}$$

计算结果与在波函数表象中得到的完全一致。

(2) 现在，我们再来考虑非对角元。这类矩阵元只有如下的非零项

$$\begin{aligned}
&\left(\psi_{\cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 1_k \cdots 1_l} \cdots,\ \hat{G}\, \psi_{\cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots}\right) \\
= \ & \frac{N(N-1)}{2} \left(\psi_{\cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 1_k \cdots 1_l} \cdots,\ g(q_1,q_2)\, \psi_{\cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots}\right) \\
= \ & \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\hat{P}} \sum_{\hat{P}'} (-1)^{\hat{P}} (-1)^{\hat{P}'} \int dq_1 \cdots dq_N \\
\times \ & \hat{P} \left(\varphi^*_{k_1}(q_1) \cdots \boxed{\varphi^*_{k_i}} \cdots \boxed{\varphi^*_{k_j}} \cdots \varphi^*_{k_k}(q_k) \cdots \varphi^*_{k_l}(q_l) \cdots \varphi^*_{k_N}(q_N)\right) \\
\times \ & g(q_1,q_2)\, \hat{P}' \left(\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_i}(q_i) \cdots \varphi_{k_j}(q_j) \cdots \boxed{\varphi_{k_k}} \cdots \boxed{\varphi_{k_l}} \cdots \varphi_{k_N}(q_N)\right).
\end{aligned} \tag{185}$$

因此，非零项具有形式

$$\begin{aligned}
&\int dq_1 \cdots dq_N\, \varphi^*_{k_1}(q_\alpha) \cdots \boxed{\varphi^*_{k_i}} \cdots \boxed{\varphi^*_{k_j}} \cdots \varphi^*_{k_k}(q_1) \cdots \varphi^*_{k_l}(q_2) \cdots \varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \\
\times \ & g(q_1,q_2)\, \varphi_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi_{k_i}(q_1) \cdots \varphi_{k_j}(q_2) \cdots \boxed{\varphi_{k_k}} \cdots \boxed{\varphi_{k_l}} \cdots \varphi_{k_N}(q_\lambda),
\end{aligned} \tag{186}$$

或是

$$\begin{aligned}
&\int dq_1 \cdots dq_N\, \varphi^*_{k_1}(q_\alpha) \cdots \boxed{\varphi^*_{k_i}} \cdots \boxed{\varphi^*_{k_j}} \cdots \varphi^*_{k_k}(q_1) \cdots \varphi^*_{k_l}(q_2) \cdots \varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \\
\times \ & g(q_1,q_2)\, \varphi_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi_{k_i}(q_2) \cdots \varphi_{k_j}(q_1) \cdots \boxed{\varphi_{k_k}} \cdots \boxed{\varphi_{k_l}} \cdots \varphi_{k_N}(q_\lambda).
\end{aligned} \tag{187}$$

两式之间差一个自由度 q_1 与 q_2 的对换，因此差一个符号 (-1)。我们只需考虑第一项的相因子 $(-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'}$ 即可。同前面一样，我们可将 $\hat{P}'$ 分解为 $\hat{P}$ 与一些对换的乘积。

首先，在做了置换 $\hat{P}$ 之后，两个乘积

$$\varphi^*_{k_1}(q_\alpha) \cdots \boxed{\varphi^*_{k_i}} \cdots \boxed{\varphi^*_{k_j}} \cdots \varphi^*_{k_k}(q_1) \cdots \varphi^*_{k_l}(q_2) \cdots \varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \tag{188}$$

与

$$\varphi_{k_1}(q_\alpha) \cdots \varphi_{k_i}(q_\beta) \cdots \varphi_{k_j}(q_\gamma) \cdots \boxed{\varphi_{k_k}} \cdots \boxed{\varphi_{k_l}} \cdots \varphi_{k_N}(q_\lambda) \tag{189}$$

有相同的坐标排列 $(q_\alpha, \cdots, q_\beta, \cdots, q_\gamma, \cdots, q_1, \cdots, q_2, \cdots, q_\lambda)$。

现在，我们再对第二个乘积内的坐标做对换，使之成为如下的形式

$$q_\alpha, \cdots, q_\beta, \cdots, q_\gamma, \cdots, q_1,\ q_2, \cdots, q_\lambda. \tag{190}$$

即将 q_1 对换成与 q_2 相邻。显然，所需对换的个数为

$$\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu. \tag{191}$$

然后，再将 (q_1, q_2) 一起对换到下面的位置

$$q_\alpha, \cdots, q_1,\ q_2, \cdots, q_\beta, \cdots, q_\gamma \cdots, q_\lambda, \tag{192}$$

使得 q_1 成为波函数 φ_{k_i} 的自由度。在这一过程中，我们得到的符号变化为 $(-1)^L(-1)^L = (-1)^{2L} = 1$ 。最后，我们再将 q_2 向右对换至 φ_{k_j} 的位置，使其成为该波函数的自由度。既我们得到的坐标排列为

$$q_\alpha, \cdots, q_1, \cdots, q_2, \cdots, q_\lambda. \tag{193}$$

在这过程中，所需对换的个数为

$$\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu. \tag{194}$$

它是 φ_{k_i} 与 φ_{k_j} 之间被占据态的个数。因此，我们最后有

$$\begin{aligned} (-1)^{\hat{P}}(-1)^{\hat{P}'} &= (-1)^{\hat{P}}\left((-1)^{\hat{P}}(-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu}(-1)^{2L}(-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}\right) \\ &= (-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu + \sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}. \end{aligned} \tag{195}$$

故每一个非零项的贡献为

$$2(-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu + \sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}\left(g_{kl,ij} - g_{kl,ji}\right). \tag{196}$$

这里，因子 2 的引入是由于我们可以改变 q_1 和 q_2 在乘积

$$\varphi^*_{k_1}(q_\alpha)\cdots\boxed{\varphi^*_{k_i}}\cdots\boxed{\varphi^*_{k_j}}\cdots\varphi^*_k(q_1)\cdots\varphi^*_l(q_2)\cdots\varphi^*_{k_N}(q_\lambda) \tag{197}$$

的位置所致。这样，非对角矩阵元可最后写为

$$\begin{aligned}
& G_{(\cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 1_k \cdots 1_l \cdots)\,(\cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots)} \\
= \;& \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{N!}(N-2)!2(-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu + \sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}\left(g_{kl,ij} - g_{kl,ji}\right) \\
= \;& (-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu + \sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}\left(g_{kl,ij} - g_{kl,ji}\right). \qquad (198)
\end{aligned}$$

再来计算在粒子数表象中的同一矩阵元。我们有

$$\begin{aligned}
& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\hat{G}| \cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \rangle \\
= \;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\beta'}\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \\
\times \;& \left\langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots \left|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\hat{C}_\beta\hat{C}_\alpha\right| \cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \right\rangle \\
= \;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\neq\beta'}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \\
\times \;& \left\langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots \left|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\underline{\underline{\hat{C}_\beta}}\,\underline{\hat{C}_\alpha}\right| \cdots \underline{\underline{1_i}} \cdots \underline{1_j} \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \right\rangle \\
+ \;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\neq\beta'}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \\
\times \;& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\overbrace{\hat{C}_\beta\underbrace{\hat{C}_\alpha|\cdots 1_i}\cdots 1_j}\cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \rangle \\
= \;& \frac{1}{2}\sum_{\alpha'\neq\beta'}\sum_{\alpha\neq\beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \\
\times \;& \left\langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots \left|\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}\right| \cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \right\rangle \\
\times \;& \left(\delta_{\alpha,j}\delta_{\beta,i}(-1)(-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu} + \delta_{\alpha,i}\delta_{\beta,j}(-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu}\right). \qquad (199)
\end{aligned}$$

注意，在上式的最后一行的第一项中有一个额外的因子 (-1) 出现。它是由于在初态中，态 k_i 上有一个粒子导致的。

下面，我们再继续计算矩阵元

$$\begin{aligned}
& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\hat{C}^\dagger_{\beta'}| \cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \rangle \\
= \;& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\underbrace{\hat{C}^\dagger_{\alpha'}\overbrace{\hat{C}^\dagger_{\beta'}|\cdots 0_i \cdots 0_j \cdots 0_k}\cdots 0_l}\cdots \rangle \\
+ \;& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\underline{\underline{\hat{C}^\dagger_{\alpha'}}}\,\underline{\hat{C}^\dagger_{\beta'}}| \cdots 0_i \cdots 0_j \cdots \underline{\underline{0_k}} \cdots \underline{0_l} \cdots \rangle \\
= \;& \left(\delta_{\alpha',l}\delta_{\beta',k}(-1)(-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu} + \delta_{\alpha',k}\delta_{\beta',l}(-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu}\right). \qquad (200)
\end{aligned}$$

同前面的计算一样, 上式最后一行的第一项中的额外因子 (-1) 来源于被占据的单粒子态 φ_{k_k} 。

将方程 (200) 的结果代入公式 (199) 后，我们有

$$\begin{aligned}
& \langle \cdots 1_l \cdots 1_k \cdots 0_j \cdots 0_i \cdots |\hat{G}| \cdots 1_i \cdots 1_j \cdots 0_k \cdots 0_l \cdots \rangle \\
= & \frac{1}{2} \sum_{\alpha' \neq \beta'} \sum_{\alpha \neq \beta} g_{\alpha'\beta',\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha,i}\delta_{\beta,j} - \delta_{\alpha,j}\delta_{\beta,i} \right) (-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu} \\
\times & \left(\delta_{\alpha',k}\delta_{\beta',l} - \delta_{\alpha',l}\delta_{\beta',k} \right) (-1)^{\sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu} \\
= & \frac{1}{2} \left(g_{kl,ij} - g_{kl,ji} - g_{lk,ij} + g_{lk,ji} \right) (-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu + \sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu} \\
= & \left(g_{kl,ij} - g_{kl,ji} \right) (-1)^{\sum_{\nu=i+1}^{j-1} n_\nu + \sum_{\nu=k+1}^{l-1} n_\nu}. \qquad (201)
\end{aligned}$$

这一结果同以前的结果是完全一致的。

下面，我们来看一个具体的例子。

例 1.5 ：在坐标表象中， N 个全同粒子体系的动能算符可以写作

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{P}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2. \qquad (202)$$

而在粒子数表象中，它应被写为

$$\hat{T} = \sum_{\alpha,\beta} T_{\alpha\beta} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta. \qquad (203)$$

这里,

$$\begin{aligned}
& T_{\alpha\beta} \\
= & \left\langle \varphi_\alpha \left| \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \right| \varphi_\beta \right\rangle \\
= & -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r}) \right)^* \nabla^2 \left(\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{r}) \right) \\
= & \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}\, k_\beta^2 \, \exp\left[i \left(\mathbf{k}_\beta - \mathbf{k}_\alpha \right) \cdot \mathbf{r} \right] = \frac{\hbar^2 k_\beta^2}{2m} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp\left[i \left(\mathbf{k}_\beta - \mathbf{k}_\alpha \right) \cdot \mathbf{r} \right] \\
= & \frac{\hbar^2 k_\beta^2}{2m} \delta_{\alpha\beta}. \qquad (204)
\end{aligned}$$

代入算符 $\hat{T}$ 的表达式后，我们得到

$$\hat{T} = \sum_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2 k_\beta^2}{2m} \delta_{\alpha\beta} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta = \sum_\alpha \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2m} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha. \tag{205}$$

\$ 1.5 粒子数表象和二次量子化的关系

最后，我们可以讲一下粒子数表象与二次量子化这一名词之间的关系。以周期边条件下的单粒子体系为例。它的 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},\, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},\, t). \tag{206}$$

其一般解可以写作

$$\psi(\mathbf{r},\, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{k}} t\right). \tag{207}$$

这里， $a_{\mathbf{k}}$ 是展开系数。将它代入单粒子动能的表达式，我们得到

$$\begin{aligned} T &= \int d\mathbf{r}\, \psi^*(\mathbf{r},\, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) \psi(\mathbf{r},\, t) \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2} \left(\int d\mathbf{r}\, \varphi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_{\mathbf{k}_1} - E_{\mathbf{k}_2})t\right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2} \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_{\mathbf{k}_1} - E_{\mathbf{k}_2})t\right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{aligned} \tag{208}$$

我们看到，若我们将 $a_{\mathbf{k}}$ 改写成 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ ， $a_{\mathbf{k}}^*$ 改写成 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ ，则我们得到了多粒子体系中动能算符在粒子数表象中的表达式。因此，一种很自然的倾向是将

$$\hat{\psi}(\mathbf{r},\, t) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-iE_{\mathbf{k}} t/\hbar} \tag{209}$$

解释成场算符，而将 $|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ 解释成在空间 $\mathbf{r}$ 处消灭一个 $\mathbf{k}$ 态上的粒子的几率。这一重新解释 Schrödinger 方程的解的物理意义的过程称为二次量子化。

既然 $\hat{\psi}(\mathbf{r},\,t)$ 被视作算符，我们就需要确定它们的对易关系。对于同一时刻的两个算符，我们有

$$\begin{aligned}\left[\hat{\psi}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\,t)\right] &= \sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}\left[\hat{a}_{\mathbf{k}_1},\,\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}_2}\right]\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})\varphi^{*}_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}')\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\left(E_{\mathbf{k}_1}-E_{\mathbf{k}_2}\right)t\right)\\ &= \sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}\delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})\varphi^{*}_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}')\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\left(E_{\mathbf{k}_1}-E_{\mathbf{k}_2}\right)t\right)\\ &= \sum_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})\varphi^{*}_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').\end{aligned}\tag{210}$$

同理，我们可证

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}(\mathbf{r}',\,t)\right]=0,\quad\left[\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',\,t)\right]=0.\tag{211}$$

对于费米子，我们则有

$$\left\{\hat{\psi}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}(\mathbf{r}',\,t)\right\}=0,\quad\left\{\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',\,t)\right\}=0,\tag{212}$$

和

$$\left\{\hat{\psi}(\mathbf{r},\,t),\,\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}',\,t)\right\}=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').\tag{213}$$

在多体理论中，人们常常要讨论如下的 Green 函数

$$G(\mathbf{r},t_1;\,\mathbf{r}',t_2)=-i\theta(t_1-t_2)\left\langle\phi_0\left|\psi(\mathbf{r},\,t_1)\psi^{\dagger}(\mathbf{r}',\,t_2)\right|\phi_0\right\rangle.\tag{214}$$

它的物理意义是，在时刻 t_2 时，在 $\mathbf{r}'$ 处产生一个粒子。然后在传播了一段时间后，再在时刻 t_1 时，在 $\mathbf{r}$ 处发现它的几率。借此，人们可以反推出有关体系基态 $|\phi_0\rangle$ 的信息。

练习：在量子力学中，两个粒子之间的相互作用能为

$$\begin{aligned}U &= \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\rho(\mathbf{r}_1)V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2)\\ &= \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\psi^{*}(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1)V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi^{*}(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)\\ &= \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,\psi^{*}(\mathbf{r}_1)\psi^{*}(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2).\end{aligned}\tag{215}$$

利用二次量子化及算符 $\hat{\psi}$ 和 $\hat{\psi}^{\dagger}$ 的对易关系，证明上式给出二体算符在粒子数表象中的形式。

作业：教科书 164-166 页上习题 3.1 ， 3.2 ， 3.8 。

第二章、形式微扰理论

$ 2.0 表象理论

2.01 Schrödinger 表象

在通常情况下，我们所见到的势都是与时间无关的，例如库仑势。一个直接的后果是，体系的哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{1}$$

不依赖于时间。另一方面，根据量子力学的基本原理，体系状态随时间的改变由波函数来给出，即由方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_s(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N,\,t) = \hat{H}\psi_s(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N,\,t) \tag{2}$$

的解来决定。当哈密顿量 $\hat{H}$ 与时间无关时，它可以形式地写为

$$\psi_s(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)\right)\psi_s(t_0). \tag{3}$$

t_0 为一固定时间。这一表象称为 Schrödinger 表象。

2.02 Heisenberg 表象

若我们引入新的波函数

$$\psi_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\psi_s(t), \tag{4}$$

则有

$$\begin{aligned}\psi_H(t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t + \frac{i}{\hbar}\hat{H}t_0\right)\psi_s(t_0)\\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t_0\right)\psi_s(t_0) = \psi_H(t_0).\end{aligned} \tag{5}$$

因此，波函数 $\psi_H(t)$ 不随时间改变。实际上，直接的计算给出

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_H(t) &= i\hbar\left(\frac{i}{\hbar}\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{H}\psi_s(t) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\left(i\hbar\frac{\partial\psi_s(t)}{\partial t}\right)\\ &= -\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{H}\psi_s(t) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{H}\psi_s(t)\\ &= 0.\end{aligned} \tag{6}$$

这一表象称为 Heisenberg 表象。

一个有趣的问题是，如何将 Heisenberg 表象中的算符与 Schrödinger 表象中的算符相联系。为此，我们要求

$$\langle\varphi_H(t)|\hat{O}_H|\psi_H(t)\rangle = \langle\varphi_s(t)|\hat{O}_s|\psi_s(t)\rangle \tag{7}$$

对于任何一对波函数 $\varphi_s(t)$ 和 $\psi_s(t)$ 都成立。

利用 φ_H 和 ψ_H 的定义，我们有

$$\langle\varphi_H(t)|\hat{O}_H|\psi_H(t)\rangle = \langle\varphi_s(t)|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{O}_H e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\psi_s(t)\rangle. \tag{8}$$

因此，若我们要求

$$\hat{O}_s = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{O}_H e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \tag{9}$$

或是

$$\hat{O}_H = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{O}_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \tag{10}$$

则方程 (7) 成立。一般来说，$\hat{O}_H(t)$ 是依赖于时间。它随时间的运动规律由下式给出

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_H = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{O}_s - \hat{O}_s\hat{H})e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\, \hat{O}_H(t)\right]. \tag{11}$$

注意，在 Heisenberg 表象中，$\hat{H}$ 是一个特殊算符。我们有 $\hat{H}_H = \hat{H}_s = \hat{H}$ 。

引入 Heisenberg 表象的好处在于，现在我们只需要考虑算符的运动方程。这使得我们在处理多体体系时，可以引入种种近似方法。

值得注意的是，在 Heisenberg 表象中，仅在等时条件下，算符的对易关系可以明确加以计算。例如

$$\begin{aligned}
& \hat{C}_k(t)\hat{C}^\dagger_{k'}(t) + \hat{C}^\dagger_{k'}(t)\hat{C}_k(t) \\
= \;& e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t)}\hat{C}^\dagger_{k'}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{C}^\dagger_{k'}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t)}\hat{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\
= \;& e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}(\hat{C}_k\hat{C}^\dagger_{k'} + \hat{C}^\dagger_{k'}\hat{C}_k)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \delta_{kk'}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\
= \;& \delta_{kk'}.
\end{aligned} \tag{12}$$

但在不等时的情况下，上面的反对易关系并不成立。然而，在许多情况下，我们又需要计算时间不相等时的算符对易关系。为此，我们引入所谓相互作用表象。

2.03 相互作用表象

在这一表象中，我们取

$$\psi_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\psi_s(t). \tag{13}$$

粗略地讲，这里 $\hat{H}_0$ 取做 $\hat{H}$ 中没有相互作用的部分，或是单粒子算符部分。例如，对于

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \tag{14}$$

我们取 $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2$ 。

在很多情况下， H_0 可以严格求解。例如，在自由粒子的例子中，单粒子态为

$$\varphi_{n_1n_2n_3} = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(ik_1x + ik_2y + ik_3z), \quad k_i = \frac{2\pi}{L}n_i,\ n_i = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ldots \tag{15}$$

因此， $\hat{H}_0$ 可被写作

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\hat{C}_{\mathbf{k}}^{\dagger}\hat{C}_{\mathbf{k}}. \tag{16}$$

这样定义的 $\psi_I(t)$ 仍是时间的一个函数。实际上，我们有

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\psi_s(t)\right) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}(-\hat{H}_0)\psi_s(t) + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{H}\psi_s(t)\\
&= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}(-\hat{H}_0)\psi_s(t) + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\left(\hat{H}_0 + \hat{H}'\right)\psi_s(t)\\
&= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{H}'\psi_s(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{H}'e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\psi_s(t)\\
&\equiv \hat{H}'_I(t)\psi_I(t).
\end{aligned} \tag{17}$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) = \hat{H}'_I\psi_I(t). \tag{18}$$

下面，让我们来看一下一般算符在相互作用表象中的表达式。从定义

$$\langle\varphi_I(t)|\hat{O}_I(t)|\psi_I(t)\rangle = \langle\varphi_s(t)|\hat{O}_s|\psi_s(t)\rangle \tag{19}$$

出发，我们可以得到

$$\hat{O}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\hat{O}_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}. \tag{20}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_I(t) &= \frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\hat{O}_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\hat{O}_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\right)\\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0,\, \hat{O}_I(t)\right].\end{aligned} \tag{21}$$

我们还是以 $\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t)$ 为例。此时，我们有

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\sum_{\mathbf{k}_1}\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}\hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}_1 I}(t)\hat{C}_{\mathbf{k}_1 I}(t),\, \hat{C}_{\mathbf{k}I}(t)\right] = \frac{i}{\hbar}(-1)\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t). \tag{22}$$

因此，

$$\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t) = \hat{C}_{\mathbf{k}I}(t_0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0)\right), \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{23}$$

同理，我们有

$$\hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}I}(t) = \hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}I}(t_0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\epsilon_k(t-t_0)\right). \tag{24}$$

由此，我们可得对易关系

$$\begin{aligned}&\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t)\hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}'I}(t') + \hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}'I}(t')\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t)\\ =\;& \left(\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t_0)\hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}'I}(t_0) + \hat{C}^\dagger_{\mathbf{k}'I}(t_0)\hat{C}_{\mathbf{k}I}(t_0)\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\mathbf{k}}(t-t_0) + \frac{i}{\hbar}\epsilon_{\mathbf{k}'}(t'-t_0)\right)\\ =\;& \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\mathbf{k}}(t'-t)\right).\end{aligned} \tag{25}$$

$ 2.1 散射的形式理论

在散射问题中，我们考虑如下的哈密顿量

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \tag{26}$$

这里，$\hat{H}_0$ 只具有行波形式的本征态 (这与一般的微扰论是不同的) 。它们表示在没有相互作用下的处于自由状态的入射粒子态以及散射粒子态。$\hat{V}$ 代表碰撞粒子之间的相互作用势。

在处理散射问题时，采用相互作用表象是比较方便的。在这一表象中，波函数和算符都是时间的函数，而 Schrödinger 方程则可以改写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) = \hat{V}_I(t)\psi_I(t). \tag{27}$$

这里

$$\hat{V}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\hat{V}(x)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}. \tag{28}$$

令

$$\psi_I(t) = \hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0) \tag{29}$$

代入 Schrödinger 方程后，我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0) = \hat{V}_I(t)\hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0), \tag{30}$$

即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t,\, t_0) = \hat{V}_I(t)\hat{U}(t,\, t_0). \tag{31}$$

为了解这一方程，我们必须对之加上初条件 $\hat{U}(t_0,\, t_0) = \hat{I}$ 。

2.1.1 算符 $\hat{U}(t,\, t_0)$ 的一般性质

(1) 根据 $\hat{U}(t,\, t_0)$ 的定义，我们有

$$\psi_I(t) = \hat{U}(t,\, t_1)\psi_I(t_1) = \hat{U}(t,\, t_1)\hat{U}(t_1,\, t_0)\psi_I(t_0) = \hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0). \tag{32}$$

因此，我们要求

$$\hat{U}(t,\, t_0) = \hat{U}(t,\, t_1)\hat{U}(t_1,\, t_0). \tag{33}$$

成立。

(2) 另一方面，由几率守恒，我们应有

$$\begin{aligned} & \langle\psi_I(t)|\psi_I(t)\rangle = \langle\hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0)|\hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0)\rangle \\ = \;& \langle\psi_I(t_0)|\hat{U}^\dagger(t,\, t_0)\hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0)\rangle = \langle\psi_I(t_0)|\psi_I(t_0)\rangle = 1. \end{aligned} \tag{34}$$

因此我们要求

$$\hat{U}^{\dagger}(t,\, t_0)\hat{U}(t,\, t_0) = \hat{I}. \tag{35}$$

2.1.2 $\hat{U}(t,\, t_0)$ 的形式解

形式地讲，$\hat{U}(t,\, t_0)$ 可以从 Schrödinger 方程中解出来。我们有

$$\hat{U}(t,\, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t')\hat{U}(t',\, t_0). \tag{36}$$

但由于 $\hat{U}(t, t_0)$ 同时出现在方程的两边，因此这一形式解没有任何实际用途。在解决实际散射问题时，我们总可以将 $\hat{V}_I(t')$ 认为是一个微扰，而对上式做微扰展开。

(1) 首先取近似解 $\hat{U}^{(0)} = \hat{I}$ 。则我们得到

$$\hat{U}^{(1)}(t,\, t_0) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t')\hat{U}^{(0)}(t',\, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t'). \tag{37}$$

(2) 再将近似解 $U^{(1)}$ 代入上方程 (36) 后，我们得到

$$\begin{aligned} &\hat{U}^{(2)}(t,\, t_0) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t')\hat{U}^{(1)}(t',\, t_0) \\ =\ & \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt''\, \hat{V}_I(t''). \end{aligned} \tag{38}$$

(3) 将此迭代进行无穷多次后我们得到

$$\begin{aligned} &\hat{U}(t,\, t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt''\, \hat{V}_I(t'') \\ -\ & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt''\, \hat{V}_I(t'') \int_{t_0}^{t''} dt'''\, \hat{V}_I(t''') + \cdots \\ =\ & \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \hat{V}_I(t') + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt''\, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'') \\ -\ & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} dt'''\, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'')\hat{V}_I(t''') + \cdots \end{aligned} \tag{39}$$

在实际工作中，为了将上面的展开式写成一个更为紧凑的形式，我们引入所谓编时算符 $\hat{P}$ 。它定义如下

$$\hat{P}\left(\hat{V}_I(t_1)\cdots\cdots\hat{V}_I(t_n)\right) = \hat{V}_I(t_i)\hat{V}_I(t_j)\cdots\cdots\hat{V}_I(t_r). \tag{40}$$

这里 $t_i > t_j > \cdots\cdots > t_r$ ，即算符按时间先后从左到右排列。

先让我们看一个特例 (示意图见教科书 550 页)

$$\begin{aligned}
& \hat{P}\int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t} dt'' \, \left(\hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'')\right) \\
= \; & \hat{P}\left\{\int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \, \left(\hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'')\right) + \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t'}^{t} dt'' \, \left(\hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'')\right)\right\} \\
= \; & \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'') + \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t'}^{t} dt'' \, \hat{V}_I(t'')\hat{V}_I(t') \\
= \; & \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'') + \int_{t_0}^{t} dt'' \int_{t_0}^{t''} dt' \, \hat{V}_I(t'')\hat{V}_I(t') \\
= \; & 2\int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t''). \qquad (41)
\end{aligned}$$

实际上，我们可以证明

$$\begin{aligned}
& \hat{P}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t} dt_n \, \hat{V}_I(t_1)\hat{V}_I(t_2)\cdots\cdots\hat{V}_I(t_n) \\
= \; & n!\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \, \hat{V}_I(t_1)\cdots\cdots\hat{V}_I(t_n). \qquad (42)
\end{aligned}$$

因此，我们可以将 $\hat{U}(t,\, t_0)$ 写作如下的形式

$$\begin{aligned}
\hat{U}(t,\, t_0) &= \hat{I} - \left(\frac{i}{\hbar}\right)\hat{P}\int_{t_0}^{t} dt_1 \, \hat{V}_I(t_1) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!}\hat{P}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \, \hat{V}_I(t_1)\hat{V}_I(t_2) + \cdots \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \hat{P}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t} dt_n \, \hat{V}_I(t_1)\cdots\hat{V}_I(t_n) \\
&\equiv \hat{P}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \, \hat{V}_I(t')\right). \qquad (43)
\end{aligned}$$

我们上面推得的公式，实际上是微扰论的一个普遍表达式。有了这个表达式以后，我们形式地写出

$$\psi_I(t) = \hat{U}(t,\, t_0)\psi_I(t_0). \qquad (44)$$

为了进一步简化问题，我们可以令 $t_0 \to -\infty$ 。这样， $\psi_I(-\infty)$ 就成为了与时间无关的初始波函数，并且有

$$\psi_I(t) = \hat{U}(t, -\infty)\psi_I(-\infty). \qquad (45)$$

问题是如何选取 $\psi_I(-\infty)$ 。为此，让我们看一个散射问题。

我们知道，当 $t \to -\infty$ 时，两个粒子互相远离。此时，我们有 $V \sim 0$ 。这时，入射粒子可认为是自由的。因此，一个很自然的想法是取 $\psi_I(-\infty)$ 为 $\hat{H}_0$ 的一个本征态，即取 $\psi_I(-\infty) = \phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}}$ 。它不含时间 t 。

那么对于一般的微扰问题，我们是否仍然可以这样做呢？答案是否定的。显然，对于谐振子体系加上微扰后，我们无法论证当 $t \to -\infty$ 时， $V \to 0$ 。因此也就无法取 $\psi_I(-\infty)$ 为 $\hat{H}_0$ 的本征态。为了克服这一困难，我们人为地引入一个因子 $e^{-s|t|}$ ，并令

$$\hat{V}_s(t) = \hat{V}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{-s|t|}, \quad s > 0. \tag{46}$$

需要强调的是，尽管 $\hat{V}_s(t)$ 显含时间，但它仍是 Schrödinger 表象中的算符。在相互作用表象中，它具有形式

$$\hat{V}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{V}_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-s|t|}. \tag{47}$$

这样做了以后，我们看到，当 $t \to -\infty$ 时， $\hat{V}_s(t) \to 0$ 。而 $\hat{V}_s(t=0) = V$ 。换句话说，人们是在调节一个“旋钮”，将相互作用慢慢地引入体系。这一办法称为绝热近似。取了这一近似之后，我们现在可以取

$$\psi_I(t = -\infty) = \phi_\alpha \tag{48}$$

了。这里 ϕ_α 为单个谐振子波函数。

注：所谓绝热近似，是指当 $\hat{V}_s(t)$ 改变时，体系在每一时刻都处于平衡状态。更精确一点讲，就是体系不会由于“调节旋钮”的缘故而从体系的基态跃迁到一个激发态。我们知道，根据测不准关系

$$\delta E \cdot \delta t \sim \hbar, \tag{49}$$

当 δt 很小，即“调节”过快时， δE 会变得很大。因此，体系有一定的几率从原来的态跃迁到另外一个态去。为了减小这一几率，我们就要求 δt 尽可能得大，即变化速度尽可能得慢。从定义 $\hat{V}_s = V e^{-s|t|}$ 来看，也就是要求 s 尽可

能地小。 s 称为绝热近似参数。在实际计算中，我们总是在计算的最后一步令 $s \to 0$ 。因此，在做了绝热近似后，我们现在有

$$\psi_I(t,s) \equiv \hat{U}(t,-\infty)\psi_I(-\infty). \tag{50}$$

而 $\psi_I(-\infty)$ 可取作 $\hat{H}_0$ 的本征态。

我们现在考察两个特例。

例 2.1: 散射问题

在这一问题中，我们主要关心的是散射后粒子远离散射中心后的渐近行为，即当 $t \to +\infty$ 时的波函数 $\psi_I(+\infty)$ 的行为。从物理意义考虑， $\psi_I(+\infty)$ 也应该为 $\hat{H}_0$ 的一个本征函数。而应研究的算符为

$$\hat{S} \equiv \hat{U}(+\infty,\, -\infty). \tag{51}$$

例 2.2: 一般微扰问题

此时，我们要将相互作用绝热地引进体系，并在 $t = 0$ 时让它达到最大值。因此，我们感兴趣的波函数为

$$\psi_I(0,s) = \hat{U}(0,\, -\infty)\psi_I(-\infty). \tag{52}$$

而 $\psi_I(-\infty)$ 应取作 $\hat{H}_0$ 的本征波函数。

\$ 2.2 散射矩阵

先让我们考虑有限力程的情况，即当 $r > R$ 时，有 $\hat{V}(r) = 0$ 。在 $t \to -\infty$ 时，入射粒子与靶粒子相距很远，相互作用可以不用考虑。体系状态用 $|\psi(-\infty)\rangle$ 加以描述。同样，在两个粒子碰撞之后，彼此将远远离开，相互作用也不用考虑。体系状态用 $|\psi(t = +\infty)\rangle$ 描述。这两个态之间用算符 $\hat{U}(+\infty,\, -\infty)$ 联系，即

$$|\psi(+\infty)\rangle = \hat{U}(+\infty,\, -\infty)|\psi(-\infty)\rangle. \tag{53}$$

我们定义

$$\hat{S} = \hat{U}(\infty,\, -\infty) = \lim_{\substack{t\to+\infty \\ t_0\to-\infty}} \hat{U}(t,\, t_0) \tag{54}$$

为散射算符。所有有关这一散射过程的信息都应该被包含在这一算符中。

注：上面我们形式地定义了散射矩阵。实际上，这里涉及到一个数学上收敛的问题。在通常情况下，若不做特殊处理，当 $t_0 \to -\infty$ 及 $t \to +\infty$ 时，$\hat{U}(t, t_0)$ 是不收敛的。考虑到 $t \to \pm\infty$ 时，粒子离开很远，我们可以假设 $\hat{V}(t) \to 0$ 。因此，在形式上，我们也可以引入绝热近似，并将 $\hat{V}$ 写作 $\hat{V} \to \hat{V}e^{-s|t|}$ ，以避免计算过程中的困难。在计算的最后一步，我们令 $s \to 0^+$ 。

根据它的定义，散射算符显然也是一个酉正算符，即我们有

$$\hat{S}^\dagger \hat{S} = \hat{I}. \tag{55}$$

为了将散射算符写成一个矩阵的形式，我们取 $\hat{H}_0$ 的一组完备本征态。根据绝热假设，$|\psi_I(+\infty)\rangle$ 和 $|\psi_I(-\infty)\rangle$ 皆可依照这组完备本征态做展开。因此，我们有

$$|\psi(-\infty)\rangle = \sum_\alpha a_\alpha |\varphi_\alpha\rangle, \quad |\psi(+\infty)\rangle = \sum_\beta b_\beta |\varphi_\beta\rangle. \tag{56}$$

而关系式 $|\psi(+\infty)\rangle = \hat{S}|\psi(-\infty)\rangle$ 等价于

$$\sum_\beta b_\beta |\varphi_\beta\rangle = \sum_\alpha a_\alpha \hat{S}|\varphi_\alpha\rangle = \sum_\beta \sum_\alpha a_\alpha |\varphi_\beta\rangle\langle\varphi_\beta|\hat{S}|\varphi_\alpha\rangle. \tag{57}$$

令 $\langle\varphi_\beta|\hat{S}|\varphi_\alpha\rangle = S_{\beta\alpha}$ 为散射矩阵元，则上式可被写为

$$\sum_\beta b_\beta |\varphi_\beta\rangle = \sum_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha} a_\alpha |\varphi_\beta\rangle. \tag{58}$$

因此，我们得到

$$b_\beta = \sum_\alpha S_{\beta\alpha} a_\alpha. \tag{59}$$

而 $|b_\beta|^2$ 给出末态处于 φ_β 的几率。

在实际的实验工作中，人们常常取初态 $|\psi(-\infty)\rangle$ 为 $\hat{H}_0$ 的一个本征态 φ_{α_0} 。即令 $a_\alpha = \delta_{\alpha,\alpha_0}$ 。此时，我们有

$$b_\beta = S_{\beta\alpha_0}. \tag{60}$$

所以， $|S_{\beta\alpha_0}|^2$ 代表从初态 α_0 跳迁到末态 φ_β 的几率。按照几率守恒原理，我们应有

$$\sum_\beta |b_\beta|^2 = \sum_\beta |S_{\beta\alpha_0}|^2 = \sum_\beta S^*_{\beta\alpha_0} S_{\beta\alpha_0} = \sum_\beta S^\dagger_{\alpha_0\beta} S_{\beta\alpha_0} = 1. \tag{61}$$

这是 $\hat{S}$ 矩阵酉正性的具体表达式。

通常所指的跳迁几率，是指末态不同于初态时的情况。为此，我们定义跳迁算符为

$$\hat{T} = \hat{S} - \hat{I}. \tag{62}$$

当 $\beta \neq \alpha$ 时， $S_{\beta\alpha} = T_{\beta\alpha}$ 。所以跳迁几率也可以表示成

$$W_{\beta\alpha} = |S_{\beta\alpha}|^2 = |T_{\beta\alpha}|^2, \quad \beta \neq \alpha. \tag{63}$$

\$ 2.3 $\hat{S}$ 矩阵的微扰论展开

形式上，我们可以把散射算符 $\hat{S}$ 表示为

$$\begin{aligned} \hat{S} = \hat{U}(+\infty, -\infty) &= \lim_{\substack{t_0 \to -\infty \\ t \to +\infty}} \hat{U}(t, t_0) = \hat{P} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, \hat{V}_I(t)\right) \\ = \sum_{n=0}^{\infty} S^{(n)} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \hat{P} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n\, \hat{V}_I(t_1)\cdots\hat{V}_I(t_n). \end{aligned} \tag{64}$$

因此，散射矩阵元可以写作

$$S_{\beta\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} S^{(n)}_{\beta\alpha}. \tag{65}$$

下面，我们逐级求出散射矩阵。

对于零级近似，我们有 $S^{(0)} = \hat{I}$ 。因此

$$S^{(0)}_{\beta\alpha} = \delta_{\beta\alpha}. \tag{66}$$

对于一级近似，我们有

$$\begin{aligned} S^{(1)}_{\beta\alpha} &= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt' \,\langle\varphi_\beta|\hat{V}_I(t')|\varphi_\alpha\rangle \\ = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt' \,&\langle\varphi_\beta| e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t'} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t'} e^{-s|t'|} |\varphi_\alpha\rangle \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt'\, e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - s|t'|}\langle\varphi_\beta|\hat{V}|\varphi_\alpha\rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar}\langle\varphi_\beta|\hat{V}|\varphi_\alpha\rangle\left(\int_0^{\infty} e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - st'}dt' + \int_{-\infty}^{0} e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + st'}dt'\right) \\
&= -\frac{i}{\hbar}V_{\beta\alpha}\left(\frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - s}\bigg|_0^{\infty} + \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + s}\bigg|_{-\infty}^{0}\right) \\
&= -\frac{i}{\hbar}V_{\beta\alpha}\left(-\frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - s} + \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + s}\right) \\
&= -\frac{i}{\hbar}V_{\beta\alpha}\frac{2s}{s^2 + \frac{(E_\beta - E_\alpha)^2}{\hbar^2}}. \qquad (67)
\end{aligned}
$$

从数学物理方法课程中，我们知道 (证明见本章后的附录)

$$
\lim_{s\to 0}\frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2 + x^2} = \delta(x). \qquad (68)
$$

因此，在取极限 $s \to 0^+$ 后，我们有

$$
S^{(1)}_{\beta\alpha} = -\frac{i}{\hbar}V_{\beta\alpha}2\pi\delta\left(\frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar}\right). \qquad (69)
$$

又由于

$$
\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x), \qquad (70)
$$

我们最后得到

$$
S^{(1)}_{\beta\alpha} = -\frac{i}{\hbar}V_{\beta\alpha}2\pi\hbar\delta(E_\beta - E_\alpha) = -2\pi i V_{\beta\alpha}\delta(E_\beta - E_\alpha). \qquad (71)
$$

同理，我们可计算 $S^{(2)}_{\beta\alpha}$ 。

$$
\begin{aligned}
&S^{(2)}_{\beta\alpha} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{\infty} dt'\int_{-\infty}^{t'} dt''\,\langle\varphi_\beta|\hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'')|\varphi_\alpha\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{\infty} dt'\int_{-\infty}^{t'} dt''\,\langle\varphi_\beta|e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar}\hat{V}e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar}e^{-s|t'|}e^{i\hat{H}_0 t''/\hbar}Ve^{-i\hat{H}_0 t''/\hbar}e^{-s|t''|}|\varphi_\alpha\rangle \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{\infty} dt'\int_{-\infty}^{t'} dt''\sum_\gamma e^{iE_\beta t'/\hbar - iE_\gamma t'/\hbar - s|t'| + iE_\gamma t''/\hbar - iE_\alpha t''/\hbar - s|t''|} \\
&\times \langle\varphi_\beta|\hat{V}|\varphi_\gamma\rangle\langle\varphi_\gamma|\hat{V}|\varphi_\alpha\rangle. \qquad (72)
\end{aligned}
$$

这里，对于 t'' 的积分，我们必须分下面两种情况予以考虑。

(1) 当 $t' \le 0$ 时， $t'' \le t' \le 0$ 。此时我们有

$$\int_{-\infty}^{t'} dt''\, e^{\frac{it''}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+st''} = \frac{e^{\frac{it''}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+st''}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s}\Bigg|_{-\infty}^{t'} = \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s}. \tag{73}$$

(2) 当 $t' \ge 0$ 时，我们则有

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{t'} dt''\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t'' - s|t''|} \\ = & \int_{-\infty}^{0} dt''\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t'' + st''} + \int_{0}^{t'} dt''\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t'' - st''} \\ = & \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s} + \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)-s}\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t' - st'} - 1\right). \end{aligned} \tag{74}$$

在第二项中，我们应用等式

$$\frac{1}{ix-\epsilon} - \frac{1}{ix+\epsilon} = -2\pi\delta(x), \tag{75}$$

后得到

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{t'} dt''\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t'' - s|t''|} \\ = & \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s} + \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s}\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t' - st'} - 1\right) \\ - & 2\pi\delta\left(\frac{E_\gamma - E_\alpha}{\hbar}\right)\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t' - st'} - 1\right). \end{aligned} \tag{76}$$

注意到，在最后一项中，δ 函数的存在要求 $E_\gamma - E_\alpha = 0$ 。因此，在极限 $s \to 0^+$ 的情况下，最后一项恒为零。我们得到

$$\int_{-\infty}^{t'} dt''\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)t'' - s|t''|} = \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) - st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s}. \tag{77}$$

将它们代入 $S^{(2)}_{\beta\alpha}$ 的表达式后有

$$\begin{aligned} S^{(2)}_{\beta\alpha} = & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \int_{-\infty}^{0} dt' \left(e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\gamma)+st'}\right) \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s} \hat{V}_{\beta\gamma}\hat{V}_{\gamma\alpha} \\ + & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \int_{0}^{\infty} dt' \left(e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\gamma)-st'}\right) \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)-st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha)+s} V_{\beta\gamma}V_{\gamma\alpha} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \int_{-\infty}^{0} dt' \, \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + 2st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) + s} V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha} \\
&+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \int_{0}^{\infty} dt' \, \frac{e^{\frac{it'}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) - 2st'}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) + s} V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \frac{V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) + s} \left\{ \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) + 2s} - \frac{1}{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha) - 2s} \right\} \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \left(\frac{V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) + s} \right) \left(\frac{2(2s)}{\frac{1}{\hbar^2}(E_\beta - E_\alpha)^2 + (2s)^2} \right) \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_\gamma \frac{V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha}}{\frac{i}{\hbar}(E_\gamma - E_\alpha) + s} 2\pi\delta\left(\frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar}\right) \\
&= \frac{(-1)}{\hbar^2} \cdot (i\hbar) \sum_\gamma \frac{V_{\beta\gamma} V_{\gamma\alpha}}{(E_\alpha - E_\gamma) + i\hbar s} 2\pi\delta(E_\beta - E_\alpha)\hbar \\
&= -2\pi i \sum_\gamma \langle\varphi_\beta|\hat{V}|\varphi_\gamma\rangle \frac{1}{E_\alpha - E_\gamma + i\epsilon} \langle\varphi_\gamma|\hat{V}|\varphi_\alpha\rangle \delta(E_\beta - E_\alpha).
\end{aligned} \tag{78}
$$

利用单位分解公式

$$
\hat{I} = \sum_\gamma |\varphi_\gamma\rangle\langle|\varphi_\gamma|, \tag{79}
$$

我们可以将上式改写作

$$
S^{(2)}_{\beta\alpha} = -2\pi i \delta(E_\beta - E_\alpha) \left\langle \varphi_\beta \left| \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} \right| \varphi_\alpha \right\rangle. \tag{80}
$$

对于高阶项，我们亦可以类似地证明

$$
S^{(n)}_{\beta\alpha} = -2\pi i \delta(E_\beta - E_\alpha) \left\langle \varphi_\beta \left| \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} \cdots\cdots \hat{V} \right| \varphi_\alpha \right\rangle. \tag{81}
$$

因此，我们最后有

$$
S_{\beta\alpha} = \delta_{\beta\alpha} - 2\pi i \delta(E_\beta - E_\alpha) \langle\varphi_\beta|\hat{t}|\varphi_\alpha\rangle. \tag{82}
$$

这里，

$$
\hat{t} = \hat{V} + \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} + \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} \frac{1}{E_\alpha - \hat{H}_0 + i\epsilon} \hat{V} + \cdots \tag{83}
$$

而条件 $E_\beta = E_\alpha$ 称为“在壳” (on shell) 条件。

$ 2.4 散射截面

在散射过程中，从初态 φ_α 到末态 φ_β 的跳迁几率定义作

$$W_{\beta\alpha} = |T_{\beta\alpha}|^2 = (2\pi)^2 |t_{\beta\alpha}|^2 \delta^2(E_\beta - E_\alpha). \tag{84}$$

这一跳迁是从时刻 $t = -\infty$ 到 $t = +\infty$ 间隔内完成的。我们需要解释 $\delta^2(E_\beta - E_\alpha)$ 的意义。

按照定义，我们有

$$\begin{aligned}
& \delta^2(E_\beta - E_\alpha) = \delta(E_\beta - E_\alpha)\delta(E_\beta - E_\alpha) \\
= \;& \delta(E_\beta - E_\alpha) \lim_{s\to 0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)t - s|t|\right) \\
= \;& \delta(E_\beta - E_\alpha) \lim_{s\to 0} \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\tau\to\infty} \int_{-\tau}^{\tau} dt \, \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)t - s|t|\right) \\
= \;& \delta(E_\beta - E_\alpha) \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{s\to 0} \lim_{\tau\to\infty} \int_{-\tau}^{\tau} dt \, e^{-s|t|} \\
= \;& \delta(E_\beta - E_\alpha) \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\tau\to\infty} (2\tau).
\end{aligned} \tag{85}$$

将它代入公式 (84) 后，我们有

$$W_{\beta\alpha} = |T_{\beta\alpha}|^2 = (2\pi)^2 |t_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha) \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\tau\to\infty} 2\tau. \tag{86}$$

由此，我们可以定义单位时间内的跳迁几率为

$$w_{\beta\alpha} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{W_{\beta\alpha}}{(2\tau)} = \frac{(2\pi)^2}{2\pi\hbar} |t_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |t_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha). \tag{87}$$

这是散射理论的一个基本公式。特别是，当取 $\hat{t} \approx \hat{V}$ 时，我们得到玻恩近似公式

$$w_{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha). \tag{88}$$

为了计算散射截面，我们需要求出从初态 φ_α 到散射末态的单位时间内的总散射几率。它被定义作将 $w_{\beta\alpha}$ 对于满足条件 $E_\alpha = E_\beta$ 的所有可能的末态求和。我们有

$$\begin{aligned}
w_{fi} \equiv \sum_\beta w_{\beta\alpha} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\beta |t_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha) \\
\cong \;& \frac{2\pi}{\hbar} |t_{fi}|^2 \sum_\beta \delta(E_\beta - E_\alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |t_{fi}|^2 \mathcal{R}(E_f).
\end{aligned} \tag{89}$$

这里，我们假设了，在公式 (89) 中，从初态 $\varphi_i = \varphi_\alpha$ 到所有末态的跳迁矩阵元 $t_{\beta\alpha}$ 都是相同的，并且等于 t_{fi} 。而 $\mathcal{R}(E_f)$ 则为满足能量守恒条件的所有末态的个数。

在散射问题中，人们感兴趣的是以一定动量 $\hbar\mathbf{k}_i$ 入射的粒子，被散射到以 $\mathbf{k}_f$ 方向为轴的立体角度 $d\omega$ 中去的几率。为此，人们将相关的散射截面定义作

$$d\sigma_{fi}(\mathbf{k}_i,\, \mathbf{k}_f) = \sum_\beta{}' \, d\sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{k}_i,\, \mathbf{k}_f) = \sum_\beta{}' \, \frac{w_{\beta\alpha}}{j_i}. \tag{90}$$

这里，$\sum'_\beta$ 表示仅对于满足条件 $E_\beta = E_\alpha$ ，而 $\mathbf{k}_\beta$ 又处于以 $\mathbf{k}_f$ 为轴心的立体角为 $d\omega$ 的锥体内的末态求和。 $j_i = |\mathbf{j}_i|$ 则为入射粒子的流密度。利用自由粒子波函数的箱归一化形式

$$\varphi_{\mathbf{k}_i} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}, \tag{91}$$

我们得到这一入射流密度

$$j_i = |\mathbf{j}_i| = \frac{1}{2\mu}\left|\varphi_i^* \frac{\hbar}{i}\nabla\varphi_i - \left(\frac{\hbar}{i}\nabla\varphi_i\right)^* \varphi_i\right| = \frac{2p_i}{2\mu V} = \frac{v_i}{V}. \tag{92}$$

在实际计算中，常将 $\mathbf{k}_i$ 的方向取作直角坐标系的 z 轴。

现在，我们要来计算公式 (90) 中的分子。不难看出，它应该等于

$$\sum_\beta{}' \, w_{\beta i} = w_{fi}|_{\Omega=\hat{\mathbf{k}}_f d\omega} = \frac{2\pi}{\hbar}|t_{fi}|^2 \mathcal{R}'(E_f). \tag{93}$$

这里，末态个数 $\mathcal{R}'(E_f)$ 由仅对于能量等于初态能量 E_i ，但出射方向局限在以 $\mathbf{k}_f$ 为轴心的立体角 $d\omega$ 的锥体内的末态求和给出。即我们有

$$\mathcal{R}'(E_f) = \sum_{\mathbf{k}_\beta\in\Omega} \delta(E_i - E_\beta). \tag{94}$$

将关系式 $E_i = \hbar^2 k_i^2/2\mu$ 和 $E_\beta = \hbar^2 k_\beta^2/2\mu$ 代入后，我们得到

$$\mathcal{R}'(E_f) = \sum_{\mathbf{k}_\beta\in\Omega} \delta\left(\frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2 k_\beta^2}{2\mu}\right) = \sum_{\mathbf{k}_\beta\in\Omega} \frac{1}{\hbar^2 k_\beta/\mu}\delta\left(k_i - k_\beta\right) = \sum_{\mathbf{k}_\beta\in\Omega} \frac{1}{\hbar v_\beta}\delta\left(k_i - k_\beta\right). \tag{95}$$

为了进一步简化上式，我们需要使用下面的恒等式

$$\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\mathbf{k}\,f(\mathbf{k}). \tag{96}$$

它的证明如下。

首先，我们有

$$\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})=\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})\frac{\Delta\mathbf{k}}{\Delta\mathbf{k}}. \tag{97}$$

这里，$\Delta\mathbf{k}=\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z=\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$。将它代入上式，然后两边同除 $L^3=V$，我们得到

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})=\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})\Delta\mathbf{k}. \tag{98}$$

现在令 $L\to\infty$(等价于 $\Delta\mathbf{k}\to 0$)，既可得到所要的公式。

利用这一公式，我们可以将 $\mathcal{R}'(E_f)$ 进一步写作

$$\begin{aligned}\mathcal{R}'(E_f) &= V\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_\beta\in\Omega}\frac{1}{\hbar v_\beta}\delta\left(k_i-k_\beta\right)=V\frac{1}{(2\pi)^3}\int_\Omega\frac{1}{\hbar v_\beta}\delta\left(k_i-k_\beta\right)d\mathbf{k}_\beta\\ &= V\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty\frac{1}{\hbar v_\beta}\delta\left(k_i-k_\beta\right)k_\beta^2dk_\beta d\omega=V\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{1}{\hbar v_i}k_i^2d\omega\\ &= V\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{p_i^2}{\hbar^3v_i}d\omega.\end{aligned} \tag{99}$$

最后，将它代入 $w_{fi}|_\Omega$ 的表达式 (93)，我们得到

$$w_{fi}|_\Omega=\frac{2\pi}{\hbar}|t_{fi}|^2V\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{p_i^2}{\hbar^3v_i}d\omega. \tag{100}$$

因此，我们最后得到散射截面的表达式为

$$d\sigma(\mathbf{k}_i,\,\mathbf{k}_f)=\frac{2\pi}{\hbar}|t_{fi}|^2V\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{p_i^2}{\hbar^3v_i}d\omega\left(\frac{v_i}{V}\right)^{-1}=\frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}|t_{fi}|^2V^2d\omega. \tag{101}$$

在上面的表达式中，因子 V^2 的出现似乎使得热力学极限成为不可能，实际上，这一问题可以很容易地加以解决。为此，让我们再仔细考察一下 t_{fi}。按照定义，它可以被写作

$$t_{fi}=\int d\mathbf{r}\varphi^*_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r})\,\hat{t}\,\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})=\int\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}\right)\,\hat{t}\,\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}\right)d\mathbf{r}\equiv\frac{1}{V}\widetilde{t}_{fi}. \tag{102}$$

因此，代入公式 (101) 后，我们最后得到

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(\mathbf{k}_i,\, \mathbf{k}_f) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}|\widetilde{t}_{fi}|^2. \tag{103}$$

它不再显含体积 V 。

\$ 2.5 中心力场中的散射截面

在中心力场散射问题中，我们可以利用体系的球对称性进一步简化计算。为此，我们引入新的波函数

$$\varphi_{E\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = c \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{104}$$

而将它的归一化条件定义作

$$\int \varphi^*_{E'\mathbf{n}'}(\mathbf{r})\varphi_{E\mathbf{n}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta(E-E')\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}'). \tag{105}$$

由此，我们可以定出系数 c 。首先，我们有

$$\begin{aligned} &\int \varphi^*_{E'\mathbf{n}'}(\mathbf{r})\varphi_{E\mathbf{n}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = |c|^2 \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} \\ =\;& |c|^2\frac{(2\pi)^3}{(2\pi)^3}\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} = |c|^2(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}'), \end{aligned} \tag{106}$$

即

$$|c|^2\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\delta(E-E')\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}'). \tag{107}$$

另一方面，按照定义，我们又有

$$\begin{aligned} &\int \delta(E-E')\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}')dEd\mathbf{n} = 1 = \int \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\, d\mathbf{k} \\ =\;& \int \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')k^2dkd\mathbf{n} = \int \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')k^2\frac{dk}{dE}dEd\mathbf{n} \\ =\;& \int \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\frac{k\mu}{\hbar^2}dEd\mathbf{n}. \end{aligned} \tag{108}$$

因此，我们得到

$$\delta(\mathbf{k}-\vec{\mathbf{k}}') = \left(\frac{\hbar^2}{k\mu}\right)\delta(E-E')\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}'). \tag{109}$$

代入 $|c|^2$ 的表达式后，我们最后有

$$|c|^2 = \frac{k\mu}{(2\pi)^3\hbar^2}. \tag{110}$$

现在，弹性散射截面可以写作

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}\frac{1}{|c|^4}|\langle E_f\mathbf{n}_f|\hat{t}|E_i\mathbf{n}_i\rangle|^2 = \frac{(2\pi)^4}{k^2}|\langle E_f\mathbf{n}_f|\hat{t}|E_i\mathbf{n}_i\rangle|^2. \tag{111}$$

\$ 2.6 分波法

为了利用体系的对称性来简化计算，人们常选取一组守恒量完全集的共同本征态构造散射矩阵。这样做的好处是，若其中一部分量子数对于哈密顿量 $\hat{H}$ 是好量子数的话，则散射矩阵对于这部分量子数是对角化的。例如，在中心力场中，粒子的轨道角动量是一个好量子数。若我们以 $\hat{l}^2$ 和 $\hat{l}_z$ 的本征态 $|l,\, m\rangle$ 作为基矢的话，我们可以得到如下形式的 $\hat{S}$ 矩阵

$$\langle r',\, l',\, m'|\hat{S}|r,\, l,\, m\rangle = \langle r',\, l|\hat{S}|r,\, l\rangle\delta_{l'l}\delta_{m'm} = S^{(l)}_{r'r}\delta_{l'l}\delta_{m'm}. \tag{112}$$

式中， r 表示除了 $(l,\, m)$ 之外的其它量子数，例如能量。这一结论的证明如下。

首先，我们注意到，若一个量子力学量 $\hat{F}$ 是守恒量，则它与体系的哈密顿量 $\hat{H}$ 是对易的。即我们有

$$\left[\hat{F},\, \hat{H}\right] = 0. \tag{113}$$

另一方面，我们又有

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}e^{-s|t|}. \tag{114}$$

因此，若我们令 $t \to \pm\infty$，则上式给出

$$\left[\hat{F},\, \hat{H}_0\right] = 0. \tag{115}$$

因此， $\left[\hat{F},\, \hat{V}\right] = 0$ 也成立。故我们得到

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{F},\, \hat{V}_I(t)\right] = \left[\hat{F},\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\right] \\
=\ &\left[\hat{F},\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\right]\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\left[\hat{F},\, \hat{V}\right]e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}\left[\hat{F},\, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\right] \\
=\ &0.
\end{aligned} \tag{116}$$

由此式进一步导致了 $\hat{F}$ 是与 $\hat{S}$ 算符对易的结果。这是由于后者可以被写作

$$\begin{aligned}\hat{S} &= \sum_{n=0}^{\infty} \hat{S}^{(n)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \cdots\cdots \int_{-\infty}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)}\, \hat{V}_I(t')\hat{V}_I(t'') \cdots\cdots \hat{V}_I(t^{(n)}). \end{aligned} \tag{117}$$

由于 $\hat{F}$ 与其中的每一个算符 $\hat{V}_I(t^{(n)})$ 皆对易，故它与 $\hat{S}$ 对易。

现在任取算符 $\hat{F}$ 的两个本征态 $|F_m\rangle$ 和 $|F_n\rangle$ 。则我们有

$$\begin{aligned} 0 &= \langle F_m| \left[\hat{F},\, \hat{S}\right] |F_n\rangle \\ &= \langle F_m| \left[\hat{F},\, \hat{S}\right] |F_n\rangle = \langle F_m|\hat{F}\hat{S}|F_n\rangle - \langle F_m|\hat{S}\hat{F}|F_n\rangle \\ &= (F_m - F_n)\, \langle F_m|\hat{S}|F_n\rangle. \end{aligned} \tag{118}$$

因此，若 $F_m \neq F_n$ ，我们必有

$$\langle F_m|\hat{S}|F_n\rangle = 0. \tag{119}$$

也就是说

$$\langle F_m|\hat{S}|F_n\rangle = \langle F_n|\hat{S}|F_n\rangle \delta_{mn} = S(F_n)\delta_{mn}. \tag{120}$$

现在，我们回到弹性散射 ($r = r' = \alpha$) 的情况。在此表象中，我们有

$$\begin{aligned} &\langle E_\alpha \mathbf{n}'|\hat{S}|E_\alpha \mathbf{n}\rangle = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \langle \mathbf{n}'|l',m'\rangle \langle l',m'|\hat{S}_{\alpha\alpha}(E_i)|l,m\rangle \langle l,m|\mathbf{n}\rangle \\ = &\sum_{l,m} \sum_{l',m'} Y_{l'm'}(\mathbf{n}') Y^*_{lm}(\mathbf{n}) S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \\ = &\sum_{l,m} Y_{lm}(\mathbf{n}') Y^*_{lm}(\mathbf{n}) S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i). \end{aligned} \tag{121}$$

(关于 Legendre 多项式与球谐函数的知识，可以参考曾谨言著 “量子力学 (卷 I)”516 页上的附录四) 。利用球谐函数的求和法则

$$\sum_m Y_{lm}(\mathbf{n}') Y^*_{lm}(\mathbf{n}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos(\widehat{\mathbf{n},\mathbf{n}'})), \tag{122}$$

又可将上式改写为

$$\langle E_\alpha \mathbf{n}'|\hat{S}|E_\alpha \mathbf{n}\rangle = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i) P_l(\cos\theta), \quad \theta = (\widehat{\mathbf{n},\mathbf{n}'}). \tag{123}$$

代入微分截面的表达式后有

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma(\mathbf{n},\,\mathbf{n}')}{d\omega} &= \frac{(2\pi)^4}{k^2}\left|\langle E_f\mathbf{n}_f|\hat{t}|E_i\mathbf{n}_i\rangle\right|^2 = \frac{(2\pi)^4}{k^2}\left|\left\langle E_f\mathbf{n}_f\left|\frac{\hat{S}-\hat{I}}{2\pi i}\right|E_i\mathbf{n}_i\right\rangle\right|^2 \\ &= \frac{4\pi^2}{k^2}\left|\sum_l\frac{2l+1}{4\pi}S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)P_l(\cos\theta)-\delta(\mathbf{n}_f-\mathbf{n}_i)\right|^2. \qquad (124)\end{aligned}$$

又由于

$$\begin{aligned}&\delta(\mathbf{n}_f-\mathbf{n}_i)=\langle\mathbf{n}_f|\mathbf{n}_i\rangle=\sum_{lm}\langle\mathbf{n}_f|lm\rangle\langle lm|\mathbf{n}_i\rangle \\ =\;&\sum_{lm}Y_{lm}(\mathbf{n}_f)Y^*_{lm}(\mathbf{n}_i)=\sum_l\frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\theta), \qquad (125)\end{aligned}$$

上式又可被改写为

$$\frac{d\sigma_e}{d\omega}(\mathbf{n}_f,\,\mathbf{n}_i)=\frac{1}{4k^2}\left|\sum_l(2l+1)\left(1-S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)P_l(\cos\theta)\right|^2. \qquad (126)$$

因此

$$\begin{aligned}\sigma_e &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\frac{\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}{4k^2}\left|\sum_l(2l+1)\left(1-S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)P_l(\cos\theta)\right|^2 \\ &= \sum_l\sum_{l'}\frac{1}{4k^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\,(2l+1)(2l'+1) \\ &\times\;\left(1-S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)^*\left(1-S^{(l')}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta) \\ &= \sum_l\sum_{l'}\frac{1}{4k^2}(2l+1)(2l'+1)\left(1-S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)^*\left(1-S^{(l')}_{\alpha\alpha}(E_i)\right)\frac{4\pi}{2l+1}\delta_{ll'} \\ &= \frac{\pi}{k_i^2}\sum_l(2l+1)|1-S^{(l)}_{\alpha\alpha}(E_i)|^2. \qquad (127)\end{aligned}$$

现在，我们可以定义反应 (非弹性) 截面 σ_r 为

$$\sigma_r=\frac{\pi}{k_i^2}\sum_l(2l+1)\sum_{E_\beta\neq E_\alpha(=E_i)}|S^{(l)}_{\beta\alpha}|^2. \qquad (128)$$

利用关系式 (其证明我们将在本章末的附录二中给出)

$$\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}|S^{(l)}_{\beta\alpha}|^2+|S^{(l)}_{\alpha\alpha}|^2=1, \qquad (129)$$

我们又可将 σ_r 改写为

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_i^2}\sum_l (2l+1)(1-|S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i)|^2) \equiv \sum_l \sigma_r^{(l)}. \tag{130}$$

这里

$$\sigma_r^{(l)} = \frac{\pi}{k_i^2}(2l+1)(1-|S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i)|^2). \tag{131}$$

若 $|S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i)|^2 = 1$ 则 $\sigma_r^{(l)} = 0$ 。在此情况下，我们有

$$S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i) \equiv \exp\left(2i\delta_l(E_i)\right). \tag{132}$$

而相应的 l 分波弹性散射截面则为

$$\sigma_e^{(l)} = \frac{4\pi}{k_i^2}(2l+1)\sin^2\delta_l(E_i). \tag{133}$$

这是我们以前已经熟知的一个公式。

一般情况下， $|S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i)| < 1$ 。此时， $\sigma_r^{(l)} \neq 0$ ，即非弹性散射出现。但由于 $|1 - S_{\alpha\alpha}^{(l)}(E_i)|$ 也不为零，弹性散射也会出现。也就是说，出现非弹性散射时，必会出现弹性散射。但反之则不对。

附录一：恒等式 $\delta(x) = \lim_{s\to 0^+} \frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2+x^2}$ 的证明

为了简化证明，我们取一个在复平面上半平面解析的函数 $f(z)$ ，并取以实轴为直径的位于复平面上半平面半径为 R 的半园围道。因此，我们有

$$\begin{aligned}\int_{-R}^{R} f(x)\left(\frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2+x^2}\right)dx &= \int_{-R}^{R} f(x)\frac{1}{2\pi i}\left(\frac{1}{x-is}-\frac{1}{x+is}\right)dx \\ = \frac{1}{2\pi i}\oint f(z)\left(\frac{1}{z-is}-\frac{1}{z+is}\right)dz &- \frac{1}{2\pi i}\int_{C_R} f(z)\left(\frac{1}{z-is}-\frac{1}{z+is}\right)dz. \end{aligned} \tag{134}$$

上式右边的第一项为被积函数在上半平面的极点处的留数，它等于 $f(is)$ 。而第二项则在取极限 $R\to\infty$ 时趋向于零。因此，我们得到

$$\lim_{R\to\infty}\int_{-R}^{R} f(x)\left(\frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2+x^2}\right)dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\left(\frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2+x^2}\right)dx = f(is). \tag{135}$$

现在，我们令 $s\to 0^+$ 。因此，我们得到

$$\lim_{s\to 0^+}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\left(\frac{1}{\pi}\frac{s}{s^2+x^2}\right)dx = \lim_{s\to 0^+} f(is) = f(0). \tag{136}$$

这就证明了我们所要得到的恒等式。

附录二：公式 (129) 的证明

从散射矩阵 $\hat{S}$ 的酉正条件 $\hat{S}^\dagger\hat{S}=\hat{I}$ 出发，并取初态 $|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle$ 作内积，我们有

$$\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|\hat{S}^\dagger\hat{S}|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle=\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle. \tag{137}$$

在等式的左边插入单位分解

$$\hat{I}=\sum_{E_\beta}\sum_{\mathbf{n}_\beta}|E_\beta,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha| \tag{138}$$

后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\sum_{E_\beta}\sum_{\mathbf{n}_\beta}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|\hat{S}^\dagger|E_\beta,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\beta,\mathbf{n}_\beta|\hat{S}|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle\\
=&\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\sum_{\mathbf{n}_\beta}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|\hat{S}^\dagger|E_\beta,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\beta,\mathbf{n}_\beta|\hat{S}|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle\\
+&\sum_{\mathbf{n}_\beta}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|\hat{S}^\dagger|E_\alpha,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\beta|\hat{S}|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle\\
=&\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{139}$$

再在上式两边插入按照角动量本征态的单位分解

$$\hat{I}=\sum_{l,m}|l,m\rangle\langle l,m|, \tag{140}$$

我们有

$$\begin{aligned}
&\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_2,m_2}\sum_{l_3,m_3}\sum_{l_4,m_4}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|E_\alpha,l_1,m_1\rangle\langle E_\alpha,l_1,m_1|\hat{S}^\dagger|E_\beta,l_2,m_2\rangle\\
\times&\ \langle E_\beta,l_2,m_2|E_\beta,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\beta,\mathbf{n}_\beta|E_\beta,l_3,m_3\rangle\langle E_\beta,l_3,m_3|\hat{S}|E_\alpha,l_4,m_4\rangle\langle E_\alpha,l_4,m_4|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle\\
+&\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_2,m_2}\sum_{l_3,m_3}\sum_{l_4,m_4}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|E_\alpha,l_1,m_1\rangle\langle E_\alpha,l_1,m_1|\hat{S}^\dagger|E_\alpha,l_2,m_2\rangle\\
\times&\ \langle E_\alpha,l_2,m_2|E_\alpha,\mathbf{n}_\beta\rangle\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\beta|E_\alpha,l_3,m_3\rangle\langle E_\alpha,l_3,m_3|\hat{S}|E_\alpha,l_4,m_4\rangle\langle E_\alpha,l_4,m_4|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle\\
=&\sum_{l,m}\langle E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha|E_\alpha,l,m\rangle\langle E_\alpha,l,m|E_\alpha,\mathbf{n}_\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{141}$$

利用关系式

$$\langle E_{\gamma'},l',m'|\hat{S}|E_\gamma,l,m\rangle=S^{(l)}_{\gamma'\gamma}\delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{142}$$

以及 $\langle E,\mathbf{n}|E,l,m\rangle = Y_{lm}(\theta,\varphi)$，我们可以将上式简化为

$$\begin{aligned}
&\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_2,m_2}\sum_{l_3,m_3}\sum_{l_4,m_4} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\beta\alpha}\delta_{l_1l_2}\delta_{m_1m_2}Y^*_{l_2m_2}(\theta_\beta,\varphi_\beta)\\
\times\ & Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)S^{(l_3)}_{\beta\alpha}\delta_{l_3l_4}\delta_{m_3m_4}Y^*_{l_4m_4}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
+\ &\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_2,m_2}\sum_{l_3,m_3}\sum_{l_4,m_4} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\alpha\alpha}\delta_{l_1l_2}\delta_{m_1m_2}Y^*_{l_2m_2}(\theta_\beta,\varphi_\beta)\\
\times\ & Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)S^{(l_3)}_{\alpha\alpha}\delta_{l_3l_4}\delta_{m_3m_4}Y^*_{l_4m_4}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
=\ &\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_3,m_3} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\beta\alpha}Y^*_{l_1m_1}(\theta_\beta,\varphi_\beta)Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)S^{(l_3)}_{\beta\alpha}Y^*_{l_3m_3}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
+\ &\sum_{\mathbf{n}_\beta}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_3,m_3} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\alpha\alpha}Y^*_{l_1m_1}(\theta_\beta,\varphi_\beta)Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)S^{(l_3)}_{\alpha\alpha}Y^*_{l_3m_3}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
=\ &\sum_{l,m} Y_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)Y^*_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha).
\end{aligned}\tag{143}$$

又由于按照定义，我们有

$$\begin{aligned}
&\sum_{\mathbf{n}_\beta} Y^*_{l_1m_1}(\theta_\beta,\varphi_\beta)Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)\\
=\ &\int_0^{2\pi}d\varphi_\beta\int_0^{\pi}\sin\theta_\beta d\theta_\beta\, Y^*_{l_1m_1}(\theta_\beta,\varphi_\beta)Y_{l_3m_3}(\theta_\beta,\varphi_\beta)=\delta_{l_1l_3}\delta_{m_1m_3},
\end{aligned}\tag{144}$$

故我们最后得到

$$\begin{aligned}
&\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_3,m_3} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\beta\alpha}\delta_{l_1l_3}\delta_{m_1m_3}S^{(l_3)}_{\beta\alpha}Y^*_{l_3m_3}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
+\ &\sum_{l_1,m_1}\sum_{l_3,m_3} Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\overline{S}^{(l_1)}_{\alpha\alpha}\delta_{l_1l_3}\delta_{m_1m_3}S^{(l_3)}_{\alpha\alpha}Y^*_{l_3m_3}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
=\ &\sum_{l_1,m_1}\left(\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}\overline{S}^{(l_1)}_{\beta\alpha}S^{(l_1)}_{\beta\alpha}\right)Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)Y^*_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
+\ &\sum_{l_1,m_1}\overline{S}^{(l_1)}_{\alpha\alpha}S^{(l_1)}_{\alpha\alpha}Y_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)Y^*_{l_1m_1}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)\\
=\ &\sum_{l,m} Y_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha)Y^*_{lm}(\theta_\alpha,\varphi_\alpha).
\end{aligned}\tag{145}$$

比较两边系数后，我们有

$$\sum_{E_\beta\neq E_\alpha}|S^{(l)}_{\beta\alpha}|^2+|S^{(l)}_{\alpha\alpha}|^2=1.\tag{146}$$

这就是我们要证明的关系式。从证明过程中我们也看到，无论是 $S^{(l)}_{\beta\alpha}$ 还是 $S^{(l)}_{\alpha\alpha}$ 都应该理解为 “典型” 矩阵元。

练习：

练习 2.1: (i) 从公式 $S_{\beta\alpha} = \delta_{\beta\alpha} - 2\pi i\delta(E_\beta - E_\alpha)t_{\beta\alpha}$ 出发，证明关系式

$$|S_{\beta\alpha}|^2 = |\langle\varphi_\beta|\varphi_\alpha\rangle|^2 + \left[\frac{2}{\hbar}\langle\varphi_\beta|\varphi_\alpha\rangle \mathrm{Im}t_{\beta\alpha} + \frac{2\pi}{\hbar}|t_{\beta\alpha}|^2\delta(E_\beta - E_\alpha)\right]\lim_{\tau\to\infty} 2\tau. \tag{147}$$

(ii) 对于指标 β 求和后，证明所谓光学定理

$$\sigma = \sum_\beta \sigma_{\beta\alpha} = -\frac{2\mu}{\hbar^2 k}\mathrm{Im}\tilde{t}_{\alpha\alpha}. \tag{148}$$

练习 2.2: 考虑势函数

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < R; \\ 0, & r \geq R. \end{cases} \tag{149}$$

利用分波法，计算慢粒子的散射截面。

练习 2.3: 质量为 μ 的粒子在球壳势场 $V(r) = \gamma\delta(r-a)$ 中被散射。在高能散射的情况下，可用 Born 近似来计算其散射截面。证明当 $ka\theta \gg 1$ 时，得到的结果为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{4\mu^2\gamma^2a^4}{\hbar^4}\frac{\sin^2(2ka\sin(\theta/2))}{4k^2a^2\sin^2(\theta/2)} \simeq \frac{1}{2}\left(\frac{\mu\gamma a}{\hbar^2 k\sin(\theta/2)}\right)^2. \tag{150}$$

练习 2.4: 证明，当相移 $\delta_0 \simeq \frac{\pi}{2}$ 时，散射截面可以近似地写作

$$\sigma_0(E) = \frac{4\pi}{k^2}\frac{\frac{\Gamma_0^2}{4}}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma_0^2}{4}} \tag{151}$$

的形式。它被称为 Breit-Wigner 共振散射公式。

第三章、角动量理论

$ 3.1 三维空间转动群及其表示

3.1.1 转动算符及其表示

我们知道，角动量的三个算符满足对易关系

$$\left[\hat{J}_\alpha,\, \hat{J}_\beta\right] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{J}_\gamma,\quad \hat{J}_\alpha = \hat{J}_x,\, \hat{J}_y,\, \hat{J}_z. \tag{1}$$

因此，$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ 与 $\hat{J}_z$ 是对易的。而它们的共同本征矢量可被写作 $\{\psi_{jm},\, -j \le m \le j\}$。它们满足方程

$$\hat{J}^2\psi_{jm} \equiv \hat{J}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle,\quad \hat{J}_z\psi_{jm} \equiv \hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle. \tag{2}$$

下面，我们常会依照角动量理论中的惯例，将 $\hbar$ 取作单位。

在经典力学中，我们知道，总角动量在一个各向同性的体系中是守恒量。同样的结论在量子力学中也是成立的。此时，一个体系是各向同性的，是指它的哈密顿量算符 $\hat{H}$ 在任何一个三维空间转动操作下都是不变的。由于每一个转动操作可以看成是绕空间某一个固定轴 (方向)$\mathbf{n}$，转动一个角度 θ 的结果，我们将它记作 $\hat{\rho}(\mathbf{n},\, \theta)$。相对应地，它在体系的 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中诱导出一个酉正线性变换

$$\hat{Q} = \hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta) : L^2(\Omega) \to L^2(\Omega). \tag{3}$$

因此，所谓哈密顿量算符 $\hat{H}$ 在三维空间转动操作 $\hat{\rho}(\mathbf{n},\, \theta)$ 下是不变的，应该理解作下式

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta)\hat{H}\hat{\mathcal{R}}^{-1}(\mathbf{n},\, \theta) = \hat{H} \tag{4}$$

成立。另外，所有的三维空间的转动操作的全体集合 $SO(3) = \{\hat{\rho}(\mathbf{n},\, \theta)\}$ 实际上是一个连续群。也就是说，任何两个转动操作 $\hat{\rho}(\mathbf{n}_1,\, \theta_1)$ 和 $\hat{\rho}(\mathbf{n}_2,\, \theta_2)$ 的接连操作 (乘积) 仍然是一个转动操作，可以写作 $\hat{\rho}(\mathbf{n}_3,\, \theta_3)$。而又由于方向矢量 $\mathbf{n}$ 以及 θ 的取值都可以连续的变化，因此 $SO(3)$ 是一个连续群。同时，这些操作在 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中诱导出的全体线性变换 $\{\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta)\}$ 构成其一个酉正

线性表示。下面，我们将证明，在条件 (4) 被满足的情况下，角动量算符是一个守恒量。

现在，让我们考虑 $SO(3)$ 群的线性表示 $\{\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)\}$ 。我们要证明，在 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中， $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 可以写作

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta) = \exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right). \tag{5}$$

也就是说，对于任何空间 $L^2(\Omega)$ 中的波函数 Ψ ，我们有

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)\Psi = \exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\Psi. \tag{6}$$

在此，我们仅对于 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}$ 的情况证明上述结论。更为一般的证明需要用到有关李群的知识，就略去了。

首先，我们注意到，由于量子力学的几率解释，转动群的线性表示 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 必须满足条件

$$\langle\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)\Psi|\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \tag{7}$$

因此，它是一个依赖连续变量 θ 的酉正算符。对于这类算符，我们可以应用所谓的 Stone 定理。它告诉我们， $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 一定可以写成

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta) = \exp(-i\theta\hat{K}) \tag{8}$$

的形式。并且 $\hat{K}$ 是一个厄密算符。(有关 Stone 定理的证明，可以参考 K. Yosida 著 "Functional Analysis" (1980 版) 的第 345 页上的证明) 。我们下面所要做的就是证明，当角动量算符仅是轨道角动量算符 $\hat{\mathbf{L}}$ 时，

$$\hat{K} = \mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{L}}. \tag{9}$$

假设，我们将实验室系坐标轴固定不动，而将包括外场在内的整个体系绕 $\mathbf{n}$ 轴旋转一个无穷小的角度 $\delta\theta$ 。这种转动称为主动转动。在这一转动下，体系内一个给定点的坐标将按规律

$$\mathbf{r}' = \hat{\rho}(\mathbf{n},\,\delta\theta)\mathbf{r} \tag{10}$$

改变。对应地，在 Hilbert 空间 $L^2(\Omega)$ 中，我们有

$$\Psi' = \hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\Psi. \tag{11}$$

另一方面，根据主动旋转的定义，我们看到，变换前后的波函数在该点处的值应该保持不变。换句话说，公式

$$\Psi'(\mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}) \tag{12}$$

应该成立。利用 $\hat{\rho}(\mathbf{n},\, \delta\theta)$ 和 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta)$ 的定义，这一公式又可被重新写作

$$\Psi'(\mathbf{r}') = \left[\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\Psi\right](\hat{\rho}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}), \tag{13}$$

或是

$$\left[\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\Psi\right](\mathbf{r}) = \Psi\left(\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\mathbf{r}\right). \tag{14}$$

另一方面，当绕方向 $\mathbf{n}$ 转一个无穷小角度 $\delta\theta$ 时， $\mathbf{r}'$ 可近似写作

$$\mathbf{r}' = \hat{\rho}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\mathbf{r} \simeq \mathbf{r} + \delta\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\theta\, \mathbf{n} \times \mathbf{r}. \tag{15}$$

因此，我们有

$$\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\mathbf{r} \simeq \mathbf{r} - \delta\theta\, \mathbf{n} \times \mathbf{r}. \tag{16}$$

代入公式 (14) 后，我们有

$$\left[\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta)\Psi\right](\mathbf{r}) = \Psi\left(\mathbf{r} - \delta\theta\, \mathbf{n} \times \mathbf{r}\right) = \Psi(\mathbf{r}) - (\delta\theta\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\nabla}\Psi(\mathbf{r}) + O(\delta\theta^2). \tag{17}$$

因此，准确到 $\delta\theta$ 的一次项，我们有

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \delta\theta) \sim \hat{I} - (\delta\theta\, \mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\nabla} \simeq \exp\left[-\delta\theta\mathbf{n} \cdot \left(\mathbf{r} \times \hat{\nabla}\right)\right] = \exp\left[-i\delta\theta\, \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}/\hbar\right]. \tag{18}$$

再根据 Stone 定理，我们看到，对于任何有限角度 θ，上式也是成立的。即我们有

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta) = \exp\left[-i\theta\, \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}/\hbar\right]. \tag{19}$$

将这一公式推广到一般情况，即当 $\hat{\mathbf{J}}$ 为体系的总角动量算符时，我们有

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta) = \exp\left[-i\theta\, \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}/\hbar\right]. \tag{20}$$

将 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 的表达式 (20) 代入公式 (4) 后，我们有

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)\hat{H}\hat{\mathcal{R}}^{\dagger}(\mathbf{n},\,\theta)\\ &= \exp\left[-i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar\right]\hat{H}\exp\left[i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar\right]\\ &= \left(1+(-i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar)+\frac{1}{2!}(-i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar)^2+\cdots\right)\\ &\times\ \hat{H}\left(1+(i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar)+\frac{1}{2!}(i\theta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar)^2+\cdots\right).\end{aligned}\tag{21}$$

取 θ 为一无穷小数值 δ 时，我们仅需考虑 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 展开式中的前两项。由此我们得到

$$\begin{aligned}\hat{H} &\approx \left(1-i\delta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar\right)\hat{H}\left(1+i\delta\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}/\hbar\right)\\ &= \hat{H}-\frac{i}{\hbar}\delta\,(\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}})\hat{H}+\hat{H}\frac{i}{\hbar}\delta\,(\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}})+O(\delta^2).\end{aligned}\tag{22}$$

整理后，我们有

$$i\delta\left[\hat{H},\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right]+O(\delta^2)\approx 0.\tag{23}$$

将此式两边同除 $i\delta$ 再令 $\delta\to 0$ 。我们得到

$$\left[\hat{H},\,\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right]=0.\tag{24}$$

由于 $\mathbf{n}$ 是任意的，我们可以先取 $\mathbf{n}=\mathbf{e}_x$ 。由此我们得到

$$\left[\hat{H},\,\hat{J}_x\right]=0.\tag{25}$$

同理，我们可得

$$\left[\hat{H},\,\hat{J}_y\right]=0,\quad \left[\hat{H},\,\hat{J}_z\right]=0.\tag{26}$$

利用这些关系，我们可以很容易地验证

$$\left[\hat{H},\,\hat{J}^2\right]=\left[\hat{H},\,\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2\right]=0.\tag{27}$$

因此， $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 都是守恒量。

特别是，若将线性表示算符 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 作用到角动量算符 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征态 $|jm\rangle$ 上，我们得到

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{R}}\left(\mathbf{n},\,\theta\right)|jm\rangle = \exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle = \hat{I}\exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle \\
= &\sum_{j'}\sum_{m'=-j'}^{j'}|j'm'\rangle\langle jm'|\exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle\delta_{j,j'} \\
= &\sum_{m'=-j}^{j}|jm'\rangle\langle jm'|\exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle \\
= &\sum_{m'=-j}^{j}\langle jm'|\exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle\psi_{jm'} = \sum_{m'=-j}^{j}D^{j}_{m'm}\left(\mathbf{n},\,\theta\right)|jm'\rangle.
\end{aligned} \tag{28}$$

这里，

$$D^{j}_{m'm}(\mathbf{n},\,\theta) \equiv \langle jm'|\exp\left(-i\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jm\rangle \tag{29}$$

构成一个矩阵。这些矩阵的全体构成一个矩阵群，称为转动群的 $2j+1$ 维不可约表示。

3.1.2 D 函数的一般性质

可以证明，任何一个三维空间中的转动可以分解成三个转动的乘积。即转动算符 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 可以写作

$$\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\theta) = \exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z''}\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]. \tag{30}$$

这里，角度 $\alpha,\,\beta$ 和 γ 被称为 Euler 角。这一公式可以被解释作，先将实验室系的 z 轴旋转到一个新的具有球坐标 $\varphi'=\alpha$ 和 $\widetilde{\theta}'=\beta$ 的转动轴，然后再绕这一转动轴旋转角度 $\theta'=\gamma$ 的操作。由此，我们得到 Euler 角的取值范围为 $0\le\alpha<2\pi,\,0\le\beta<\pi$ 和 $0\le\gamma<2\pi$ 。

显然，由于在这一乘积中既有实验室系坐标轴出现，也有转动系坐标轴出现，它不大适宜用来做具体计算。因此，我们最好用角动量在实验室坐标系中的分量算符 $\hat{J}_x,\,\hat{J}_y$ 和 $\hat{J}_z$ 来表示 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\,\theta)$ 。我们注意到下列关系成立

$$\begin{aligned}
\exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z''}\right] &= \exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z'}\right]\exp\left[i\beta\hat{J}_{y'}\right], \\
\exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right] &= \exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\exp\left[i\alpha\hat{J}_z\right].
\end{aligned} \tag{31}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{R}} &= \exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z''}\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\\ &= \exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z'}\right]\exp\left[i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\\ &= \exp\left[-i\beta\hat{J}_{y'}\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z'}\right]\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\\ &= \exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\exp\left[i\alpha\hat{J}_z\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_{z'}\right]\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]. \qquad (32)\end{aligned}$$

注意到 z' 轴实际上是与 z 轴重合的，故我们得到

$$\hat{\mathcal{R}} = \exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_z\right]. \qquad (33)$$

这样，我们可以将 $D^j_{m'm}(\mathbf{n},\,\theta)$ 重新写作

$$\begin{aligned}D^j_{m'm}(\alpha,\,\beta,\,\gamma) &= \left\langle jm'\left|\exp\left[-i\alpha\hat{J}_z\right]\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\exp\left[-i\gamma\hat{J}_z\right]\right|jm\right\rangle\\ &= \exp\left(-im'\alpha - im\gamma\right)\left\langle jm'\left|\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\right|jm\right\rangle\\ &\equiv \exp\left(-im'\alpha - im\gamma\right)\rangle d^j_{m'm}(\beta). \qquad (34)\end{aligned}$$

$d^j_{m'm}(\beta)$ 的一般表达式由下式给出

$$\begin{aligned}d^j_{m'm}(\beta) &= \left[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!\right]^{1/2}\\ &\times \sum_\nu\left[(-1)^\nu(j-m'-\nu)!(j+m-\nu)!(\nu+m'-m)!\nu!\right]^{-1}\\ &\times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2\nu}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2\nu}. \qquad (35)\end{aligned}$$

在上式中，ν 的取值应保证各因子为非负整数。有关这一公式的推导，可以参考韩其智和孙洪周著《群论》一书的 4.3 节。

$d^j_{m'm}(\beta)$ 的一些简单性质可由其定义直接推出。

(1) 首先，我们有

$$\begin{aligned}d^j_{m'm}(-\beta) &= \left\langle jm'\left|\exp\left[i\beta\hat{J}_y\right]\right|jm\right\rangle = \left\langle jm'\left|\left(\exp\left[-i\beta\hat{J}_y\right]\right)^\dagger\right|jm\right\rangle\\ &= \overline{\langle jm|e^{-i\beta\hat{J}_y}|jm'\rangle} = \bar{d}^j_{mm'}(\beta). \qquad (36)\end{aligned}$$

另一方面，由 $d^j_{m'm}(\beta)$ 的表达式，我们知道它是实数。因此

$$d^j_{m'm}(-\beta)\rangle = d^j_{mm'}(\beta). \tag{37}$$

(2) 在 $d^j_{m'm}(\beta)$ 的一般表达式中，若我们将 β 换为 $-\beta$，则有

$$\begin{aligned} d^j_{m'm}(-\beta) &= [(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2} \\ &\times \sum_\nu [(-1)^\nu (j-m'-\nu)!(j+m-\nu)!(\nu+m'-m)!\nu!]^{-1} \\ &\times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2\nu} \left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2\nu} (-1)^{m'-m+2\nu} \\ &= (-1)^{m'-m} d^j_{m'm}(\beta). \end{aligned} \tag{38}$$

(3) 比较上面两个结论后，我们得到

$$d^j_{mm'}(\beta) = (-1)^{m'-m} d^j_{m'm}(\beta). \tag{39}$$

即矩阵的行列互换时，将出现一个因子 $(-1)^{m'-m}$。

(4) 在 $d^j_{m'm}(\beta)$ 的表达式中，将 m 换为 $-m'$，m' 换为 $-m$ 后，我们有

$$\begin{aligned} d^j_{-m,-m'}(\beta) &= [(j-m')!(j+m')!(j-m)!(j+m)!]^{1/2} \\ &\times \sum_\nu [(-1)^\nu (j+m-\nu)!(j-m'-\nu)!(\nu-m+m')!\nu!]^{-1} \\ &\times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j-m'+m-2\nu} \left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{-m+m'+2\nu} \\ &= d^j_{m'm}(\beta). \end{aligned} \tag{40}$$

因此，$d^j_{m'm}(\beta) = (-1)^{m-m'} d^j_{-m',-m}(\beta)$。

(5) 当 $\beta = \pi$ 时，$\cos\frac{\beta}{2} = \cos\frac{\pi}{2} \equiv 0$。此时，$d^j_{m'm}(\pi)$ 仍有可能非零。为此 $\cos\frac{\beta}{2}$ 的幂次必须满足条件

$$2j + m - m' - 2\nu = 0, \tag{41}$$

即 $\nu = j + \frac{1}{2}(m-m')$。否则，$d_{mm'}(\pi) = 0$。这导致了如下的联立方程

$$(j-m'-\nu)! = \left[-\frac{1}{2}(m+m')\right]!, \quad (j+m-\nu)! = \left[\frac{1}{2}(m'+m)\right]!. \tag{42}$$

因此， $m'+m$ 必须为零，否则两个方程中的一个没有意义。由此，我们推出

$$\nu = j+m, \ \ (j-m'-\nu)! = 1, \ \ (j+m-\nu)! = 1. \tag{43}$$

同时，我们有

$$\begin{aligned} d^j_{m'm}(\pi) &= [(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2} \\ &\times \sum_\nu [(-1)^\nu (j-m'-\nu)!(j+m-\nu)!(\nu+m'-m)!\nu!]^{-1} \\ &\times (-1)^{m'-m+2\nu}\delta_{m,-m'} \\ &= [(j+m)!(j-m)!(j-m)!(j+m)!]^{1/2} \\ &\times \delta_{m,-m'}\left[(-1)^{j+m}(j+m+m'-m)!(j+m)!\right]^{-1}(-1)^{-2m+2\nu} \\ &= \delta_{m,-m'}(j+m)!(j-m)!(-1)^{j-m}\frac{1}{(j+m)!(j-m)!} \\ &= (-1)^{j-m}\delta_{m',-m}. \end{aligned} \tag{44}$$

同理可得

$$d^j_{m'm}(-\pi) = (-1)^{j+m}\delta_{m',-m}. \tag{45}$$

当 j 是整数时， m' 也只能取整数值。此时我们有

$$(-1)^{j-m} = (-1)^{j-2m+m}. = (-1)^{j+m} \tag{46}$$

因此

$$d^j_{m'm}(-\pi) = d^j_{m'm}(\pi). \tag{47}$$

但是，当 j 取半整数值时，这一结论并不一定成立。

(6) 最后，利用恒等式

$$\exp\left[-i(\pi+\beta)\hat{J}_y\right] = \exp\left(-i\pi\hat{J}_y\right)\exp\left(-i\beta\hat{J}_y\right), \tag{48}$$

我们得到

$$\begin{aligned} d^j_{m'm}(\pi+\beta) &= \langle jm'|\exp\left(-i\pi\hat{J}_y\right)\exp\left(-i\beta\hat{J}_y\right)|jm\rangle \\ &= \sum_{m''=-j}^{j}\langle jm'|\exp\left(-i\pi\hat{J}_y\right)|jm''\rangle\langle jm''|\exp\left(-i\beta\hat{J}_y\right)|jm\rangle \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{m''=-j}^{j} d^j_{m'm''}(\pi) d^j_{m''m}(\beta) = \sum_{m''=-j}^{j} (-1)^{j-m''} \delta_{m',-m''} d^j_{m''m}(\beta) \\
&= (-1)^{j+m'} d^j_{-m',\,m}(\beta). \qquad (49)
\end{aligned}
$$

同理，我们也可以证明， $d^j_{m'm}(\pi-\beta) = (-1)^{j+m'} d_{m',-m}(\beta)$ 。

通过 D 函数与 d 函数之间的关系，我们可以很容易地得到下面的有关 D 函数的一些性质。

(1) 首先，我们有

$$
\begin{aligned}
D^j_{m'm}(-\gamma,-\beta,-\alpha) &= \langle jm'|\hat{\mathcal{R}}^{-1}(\alpha,\beta,\gamma)|jm\rangle = \langle jm'|\hat{\mathcal{R}}^{\dagger}(\alpha,\beta,\gamma)|jm\rangle \\
&= \overline{\langle jm|\hat{\mathcal{R}}|jm'\rangle} = \overline{D}^j_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma). \qquad (50)
\end{aligned}
$$

(2) 又由于

$$
D^j_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma) = \exp(-im\alpha) d^j_{mm'}(\beta) \exp\left[-im'\gamma\right]. \qquad (51)
$$

我们有

$$
\begin{aligned}
\overline{D}^j_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma) &= \exp(im\alpha)\overline{d}^j_{mm'}(\beta)\exp(im'\gamma) \\
&= \exp(im\alpha) d^j_{mm'}(\beta)\exp(im'\gamma) \\
&= \exp(im\alpha)(-1)^{m-m'} d_{-m,\,-m'}(\beta)\exp(im'\gamma) \\
&= (-1)^{m-m'} D^j_{-m,-m'}(\alpha,\beta,\gamma). \qquad (52)
\end{aligned}
$$

联合 (50) 和 (52) 两式，我们得到

$$
D_{m'm}(-\gamma,-\beta,-\alpha) = (-1)^{m-m'} D_{-m,-m'}(\alpha,\beta,\gamma). \qquad (53)
$$

(3) 最后，利用 $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\theta) = \hat{\mathcal{R}}(\alpha,\beta,\gamma)$ 的酉正性，我们有

$$
\begin{aligned}
&\delta_{m',m} \\
&= \langle jm'|\hat{\mathcal{R}}^{\dagger}\hat{\mathcal{R}}|jm\rangle = \sum_{m_1=-j}^{j} \langle jm'|\hat{\mathcal{R}}^{\dagger}|jm_1\rangle\langle jm_1|\hat{\mathcal{R}}|jm\rangle \\
&= \sum_{m_1=-j}^{j} \overline{\langle jm_1|\hat{\mathcal{R}}|jm'\rangle}\langle jm_1|\hat{\mathcal{R}}|jm\rangle = \sum_{m_1=-j}^{j} \overline{D}^j_{m_1m'}(\alpha,\beta,\gamma) D^j_{m_1m}(\alpha,\beta,\gamma). \qquad (54)
\end{aligned}
$$

这些关系式会在下面的推导中被用到。

3.1.3 D 函数的耦合法则

根据角动量的耦合法则，我们知道，由两个角动量耦合而得到的总角动量由下式决定

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq (j_1 + j_2), \quad m = m_1 + m_2. \tag{55}$$

因此，相应的本征态 ψ_{jm} 可被写成如下的形式

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} \phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2}. \tag{56}$$

由于函数 $\{\phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2}\}$ 和 $\{\psi_{jm}\}$ 都是正交归一的，因此全体的系数 $\{C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm}\}$ 构成了一个 $(2j_1+1)(2j_2+1) \times (2j_1+1)(2j_2+1)$ 的酉正矩阵。又通过适当选取波函数的相位，我们可以将这些系数取作实数。因此，我们有等式

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} C^*_{j_1 m_1, j_2 m_2, j'm'} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, j'm'} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} = \delta_{j'j} \delta_{m'm}, \tag{57}$$

和

$$\sum_{j} \sum_{m} C^*_{j_1 m'_1, j_2 m'_2, jm} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} = \sum_{j} \sum_{m} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2, jm} C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} = \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \tag{58}$$

成立。其次，我们考虑到，$\{\phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2}\}$ 和 $\{\psi_{jm}\}$ 都是角动量算符 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ 的本征态。因此，在 ψ_{jm} 依 $\{\phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2}\}$ 展开的表达式中，条件 $m = m_1 + m_2$ 必须被满足。为此，我们引入记号

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2, jm} = \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle \, \delta_{m, m_1 + m_2}. \tag{59}$$

将它分别代入表达式 (56)， (57) 和 (58) 后，我们得到

$$\psi_{jm} = \sum_{m_1} \langle j_1 m_1, j_2 (m - m_1) | jm \rangle \phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2, m - m_1}, \tag{60}$$

$$\sum_{m_1} \langle j_1 m_1, j_2 (m - m_1) | j'm' \rangle \langle j_1 m_1, j_2 (m - m_1) | jm \rangle = \delta_{j'j} \delta_{m'm}, \tag{61}$$

以及

$$\begin{aligned}
&\sum_j \sum_m \langle j_1 m_1', j_2 m_2' | jm\rangle \delta_{m,m_1'+m_2'} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle \delta_{m,m_1+m_2} \\
=\ & \sum_j \langle j_1 m_1', j_2 (m-m_1') | jm\rangle \langle j_1 m_1, j_2 (m-m_1) | jm\rangle \\
=\ & \delta_{m_1' m_1}. \qquad (62)
\end{aligned}$$

这些满足条件 $m = m_1 + m_2$ 的实的展开系数 $\{\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm = (m_1+m_2)\rangle\}$ 被称为 Clebsch-Gordon 系数。

下面，我们利用这些关系式推导 D 函数所满足的耦合与分解公式。

在空间转动 $\hat{\rho}(\mathbf{n}, \theta)$ 的作用下，ψ_{jm}, $\phi_{j_1 m_1}$ 和 $\phi_{j_2, m-m_1}$ 分别按照它们各自的表示变换，即我们有

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{R}}(\alpha, \beta, \gamma)\psi_{jm} = \sum_\mu D^j_{\mu m} \psi_{j\mu} \\
=\ & \sum_{m_1} \langle j_1 m_1, j_2 (m-m_1) | jm\rangle \left(\hat{\mathcal{R}}(\alpha, \beta, \gamma)\phi_{j_1 m_1}\right) \left(\hat{\mathcal{R}}(\alpha, \beta, \gamma)\phi_{j_2, m-m_1}\right) \\
=\ & \sum_{m_1} \langle j_1 m_1, j_2 (m-m_1) | jm\rangle \left(\sum_{\mu_1} D^{j_1}_{\mu_1 m_1} \phi_{j_1 \mu_1}\right) \left(\sum_{\mu_2} D^{j_2}_{\mu_2,\, m-m_1} \phi_{j_2 \mu_2}\right) \\
=\ & \sum_{m_1} \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \langle j_1 m_1, j_2\, (m-m_1) | jm\rangle D^{j_1}_{\mu_1 m_1} D^{j_2}_{\mu_2,\, m-m_1} \phi_{j_1 \mu_1} \phi_{j_2 \mu_2}. \qquad (63)
\end{aligned}$$

另一方面，将 $\psi_{j\mu}$ 再次展开后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\sum_\mu D^j_{\mu m} \sum_s \langle j_1 s, j_2 (\mu - s) | j\mu\rangle \phi_{j_1 s} \phi_{j_2,\, \mu - s} \\
=\ & \sum_{m_1} \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \langle j_1 m_1, j_2 (m-m_1) | jm\rangle D^{j_1}_{\mu_1 m_1} D^{j_2}_{\mu_2,\, m-m_1} \phi_{j_1 \mu_1} \phi_{j_2 \mu_2}. \qquad (64)
\end{aligned}$$

由于函数族 $\{\phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2}\}$ 是线性无关的，比较上式两边的系数后，我们有

$$\begin{aligned}
&D^j_{\mu m} \langle j_1 s, j_2 (\mu - s) | j\mu\rangle \\
=\ & \sum_{m_1} \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_2} \langle j_1 m_1, j_2\, (m-m_1) | jm\rangle D^{j_1}_{\mu_1 m_1} \delta_{\mu_1,\, s} D^{j_2}_{\mu_2,\, m-m_1} \delta_{\mu_2, \mu - s} \\
=\ & \sum_{m_1} \langle j_1 m_1, j_2 (m-m_1) | jm\rangle D^{j_1}_{s m_1} D^{j_2}_{\mu - s, m-m_1}. \qquad (65)
\end{aligned}$$

此既 D 函数的耦合公式。

现在，我们再来推导 D 函数的分解公式。在上式中，令 $m = m_1 + m_2$ 及 $\mu = \mu_1 + \mu_2$ 。我们有

$$\begin{aligned} & D^j_{\mu_1+\mu_2,m_1+m_2}\langle j_1 s, j_2(\mu_1+\mu_2-s)|j(\mu_1+\mu_2)\rangle \\ = & \sum_{m_1'}\langle j_1 m_1', j_2(m_1+m_2-m_1')|j(m_1+m_2)\rangle D^{j_1}_{sm_1'} D^{j_2}_{\mu_1+\mu_2-s,m_1+m_2-m_1'}. \end{aligned} \tag{66}$$

再在公式两边同乘 $\langle j_1\widetilde{m}_1, j_2\widetilde{m}_2|j(m=\widetilde{m}_1+\widetilde{m}_2=m_1+m_2)\rangle$ ，并对 j 求和后，我们得到

$$\begin{aligned} & \sum_j \langle j_1\widetilde{m}_1, j_2\widetilde{m}_2|j(\widetilde{m}_1+\widetilde{m}_2)\rangle\langle j_1 s, j_2(\mu_1+\mu_2-s)|j(\mu_1+\mu_2)\rangle D^j_{\mu m} \\ = & \sum_{m_1'}\left[\sum_j \langle j_1\widetilde{m}_1, j_2\widetilde{m}_2|j(\widetilde{m}_1+\widetilde{m}_2=m)\rangle\langle j_1 m_1', j_2(m-m_1')|j(m_1+m_2=m)\rangle\right] \\ \times & D^{j_1}_{sm_1'} D^{j_2}_{\mu_1+\mu_2-s,m_1+m_2-m_1'} \\ = & \sum_{m_1'}\delta_{\widetilde{m}_1,m_1'} D^{j_1}_{sm_1'} D^{j_2}_{\mu_1+\mu_2-s,m-m_1'} = D^{j_1}_{s\widetilde{m}_1} D^{j_2}_{(\mu_1+\mu_2-s),\widetilde{m}_2}. \end{aligned} \tag{67}$$

最后令 $s = \mu_1$ ，我们得到

$$\sum_j \langle j_1\widetilde{m}_1, j_2\widetilde{m}_2|jm\rangle\langle j_1\mu_1, j_2\mu_2|j\mu\rangle D^j_{\mu m} = D^{j_1}_{\mu_1,\widetilde{m}_1} D^{j_2}_{\mu_2,\widetilde{m}_2}. \tag{68}$$

自然，我们将其称为 D 函数的分解公式。注意，这一公式成立的条件是 $m = \widetilde{m}_1 + \widetilde{m}_2$ 和 $\mu = \mu_1 + \mu_2$ 。

3.1.4 D **函数的积分公式**

下面，我们要证明，当 j 为整数时 $\{D^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\}$ 是彼此正交的。即我们有

$$K = \int d\Omega \overline{D}^{j_1}_{m_1k_1}(\alpha,\beta,\gamma) D^{j_2}_{m_2k_2}(\alpha,\beta,\gamma) = \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\delta_{j_1,j_2}. \tag{69}$$

这里，

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \tag{70}$$

是对全部旋转群元素求和。

证：由于

$$\overline{D}^{j_1}_{m_1k_1}(\alpha,\beta,\gamma)=(-1)^{m_1-k_1}D^{j_1}_{-m_1,-k_1}(\alpha,\beta,\gamma), \tag{71}$$

我们有

$$\begin{aligned} K &= \int d\Omega(-1)^{m_1-k_1}D^{j_1}_{-m_1,-k_1}(\alpha,\beta,\gamma)D^{j_2}_{m_2k_2}(\alpha,\beta,\gamma) \\ &= \int d\Omega(-1)^{m_1-k_1}\sum_j\langle j_1(-m_1),j_2m_2|j(m_2-m_1)\rangle \\ &\times \langle j_1(-k_1),j_2k_2|j(k_2-k_1)\rangle D^j_{m_2-m_1,k_2-k_1}(\alpha,\beta,\gamma). \end{aligned} \tag{72}$$

按照定义，最后一行中的积分可被进一步写作

$$\begin{aligned} &\int d\Omega D^j_{m_2-m_1,k_2-k_1}(\alpha,\beta,\gamma) \\ =\ &\int_0^{2\pi}d\alpha\exp(-i(m_2-m_1)\alpha)\int_0^{2\pi}d\gamma\exp(-i(k_2-k_1)\gamma)\int_0^{\pi}\sin\beta d\beta d^j_{m_2-m_1,k_2-k_1}(\beta) \\ =\ &(2\pi\delta_{m_1,m_2})(2\pi\delta_{k_1,k_2})\int_0^{\pi}\sin\beta d\beta d^j_{00}(\beta). \end{aligned} \tag{73}$$

利用 $d^j_{mm'}(\beta)$ 的表达式，我们得到

$$\begin{aligned} d^j_{00}(\beta) &= (j!)^2\sum_\nu\left[(-1)^\nu((j-\nu)!)^2(\nu!)^2\right]^{-1}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j-2\nu}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2\nu} \\ &= P_j(\cos\beta). \end{aligned} \tag{74}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned} &\int d\Omega D^j_{m_2-m_1,k_2-k_1}(\alpha,\beta,\gamma)=4\pi^2\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\int_0^{\pi}\sin\beta d\beta P_j(\cos\beta) \\ =\ &4\pi^2\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\int_{-1}^{1}P_j(x)dx=4\pi^2\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}2\delta_{j,0}. \end{aligned} \tag{75}$$

由于 $j\geq|j_1-j_2|$， $j=0$ 意味着 $j_1=j_2$。故我们有 $\delta_{j,0}=\delta_{j_1,j_2}$。将这些结果代入 K 的表达式后得到

$$K=8\pi^2\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\delta_{j_1,,j_2}(-1)^{m_1-k_1}\langle j_1(-m_1),j_1m_1|00\rangle\langle j_1(-k_1),j_1k_1|00\rangle. \tag{76}$$

利用单重态的构造方法 (见习题集 6.65 题)，我们有

$$\langle j_1-k_1,j_1k_1|00\rangle=\frac{(-1)^{j_1+k_1}}{\sqrt{2j_1+1}}. \tag{77}$$

因此我们最后得到

$$\begin{aligned} K &= \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\delta_{j_1,j_2}(-1)^{m_1-k_1+j_1+m_1+j_1+k_1} \\ &= \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\delta_{j_1,j_2}(-1)^{2j_1+2m_1} = \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{m_1,m_2}\delta_{k_1,k_2}\delta_{j_1,j_2}. \end{aligned} \tag{78}$$

§ 3.2 原子及原子核的转动谱

3.2.1 转动刚体体系的量子化

当人们研究原子或原子核的转动谱时，可以采用 Born-Oppenhamer 近似，将之视为一个刚体。它的转动由其角动量 $\hat{I}$ 来表征。在实验室系中，刚体角动量的三个分量 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ 分别满足对易关系

$$[\hat{I}_x,\ \hat{I}_y] = i\hat{I}_z,\ \ [\hat{I}_y,\ \hat{I}_z] = i\hat{I}_x,\ \ [\hat{I}_z,\ \hat{I}_x] = i\hat{I}_y. \tag{79}$$

由这些角动量算符，我们可以写出转动刚体的哈密顿量 H 。一般来说，这样导出来的哈密顿量比较复杂。只有在特殊的参照系中，它才有一个较为简单的形式。我们现在就来寻找这一参照系。

在经典力学中，一个转动刚体的动能可以写作

$$T = \frac{1}{2}\int_\Omega \rho(\vec{r})(\vec{V_c} + \vec{\omega}\times\vec{r})^2 d^3\vec{r}. \tag{80}$$

这里 $\vec{V_c}$ 为质心速度，我们取作零。而 $(\vec{\omega}\times\vec{r})^2$ 可写作

$$(\vec{\omega}\times\vec{r})^2 = (\vec{\omega}\times\vec{r})\cdot(\vec{\omega}\times\vec{r}) = (\vec{\omega}\cdot\vec{\omega})(\vec{r}\cdot\vec{r}) - (\vec{\omega}\cdot\vec{r})^2 = \omega^2 r^2 - (\vec{\omega}\cdot\vec{r})^2. \tag{81}$$

因此，

$$T = \frac{1}{2}\int_\Omega \rho(\vec{r})\left(\omega^2 r^2 - (\vec{\omega}\cdot\vec{r})^2\right) d^3\vec{r}. \tag{82}$$

若我们引入转动惯量矩阵

$$J = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix}, \tag{83}$$

这里

$$J_{xx}=\int_\Omega \rho(\vec{r})(y^2+z^2)d^3\vec{r},\quad J_{xy}=-\int_\Omega \rho(\vec{r})xyd^3\vec{r},\ldots\ldots, \tag{84}$$

则上式可写为

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}J_{ik}\omega_i\omega_k. \tag{85}$$

由于 J 是一个对称矩阵，我们总可以找到一个酉正变换 U，使得

$$U^\dagger JU=\begin{pmatrix} J_1 & 0 & 0\\ 0 & J_2 & 0\\ 0 & 0 & J_3\end{pmatrix}\equiv J_D \tag{86}$$

成立。它被称为刚体的主转动惯性张量。将其代入动能的表达式后有

$$T=\frac{1}{2}(J_1\widetilde{\omega}_1^2+J_2\widetilde{\omega}_2^2+J_3\widetilde{\omega}_3^2). \tag{87}$$

这里，

$$\begin{pmatrix}\widetilde{\omega}_1\\ \widetilde{\omega}_2\\ \widetilde{\omega}_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13}\\ U_{21} & U_{22} & U_{23}\\ U_{31} & U_{32} & U_{33}\end{pmatrix}^\dagger\begin{pmatrix}\omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\end{pmatrix} \tag{88}$$

被称为沿主轴的转动角速度。

下面，我们来看一下如何利用正则量子化过程将这一体系量子化。

首先，我们写出转子的经典的拉格朗日量

$$L=T=\frac{1}{2}J_1\dot{\theta_1}^2+\frac{1}{2}J_2\dot{\theta_2}^2+\frac{1}{2}J_3\dot{\theta_3}^2. \tag{89}$$

因此，与 θ_i 共轭的角动量为

$$I_\xi=\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}_1}=J_1\dot{\theta}_1,\quad I_\eta=\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}_2}=J_2\dot{\theta}_2,\quad I_\zeta=\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}_3}=J_3\dot{\theta}_3. \tag{90}$$

由此，我们得到转子的哈密顿量为

$$H=I_\xi\dot{\theta}_1+I_\eta\dot{\theta}_2+I_\zeta\dot{\theta}_3-L=\frac{1}{2}J_1\dot{\theta_1}^2+\frac{1}{2}J_2\dot{\theta_2}^2+\frac{1}{2}J_3\dot{\theta_3}^2=\frac{I_\xi^2}{2J_1}+\frac{I_\eta^2}{2J_2}+\frac{I_\zeta^2}{2J_3}. \tag{91}$$

现在，将 I_ξ, I_η, I_ζ 用相应的算符 $\hat{I}_\xi, \hat{I}_\eta, \hat{I}_\zeta$ 代替，我们就得到量子陀螺的哈密顿量。

3.2.2 转子角动量所满足的对易关系

但是，这一表达式也有它的问题。由于这一简单形式仅对刚体的主转动轴成立，而我们做观测是相对于实验室系进行的。这就要求我们找到 $\hat{I}_\xi, \hat{I}_\eta, \hat{I}_\zeta$ 对 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ 依赖关系。因此，我们需要对角动量算符在不同参照系间的变换理论有一个详尽的了解。下面的讨论引自 Davydov 的 "Quantum Mechanics" 一书的 173 页。

首先，让我们引入一个假想系统：取一个实验室 xyz 坐标系以及固定在转动刚体上的 $\xi\eta\zeta$ 坐标系 (后者可以认为是由前者做一个坐标旋转而得)。同时，再引入一个自旋为 j 的独立粒子，它与刚体之间并无相互作用。令 $\mathbf{r}' = (\theta', \phi')$ 和 $\mathbf{r} = (\theta, \phi)$ 分别为空间中同一点相对于 $\xi\eta\zeta$ 和 xyz 坐标系的坐标，而 ψ' 和 ψ 则为同一个粒子在两个坐标系中的波函数。显然，我们应当有

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}'). \tag{92}$$

引入 Dirac 记号，上式又可改写作 $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \langle \mathbf{r}'|\psi'\rangle$。

假设开始时，$\xi\eta\zeta$ 坐标系与 xyz 坐标系是重合的。我们取一个在 z 方向 (同时也是在 ζ 方向) 上具有磁量子数 m 的粒子角动量本征态 $|\psi\rangle = |jm\rangle$，并将其与 xyz 坐标系固定。现在，我们做一个空间的有限旋转 $\hat{\rho}(\mathbf{n}, \theta)$，将 $\xi\eta\zeta$ 坐标系旋转到一个特定的位置。显然，相对于粒子而言，这是一个被动旋转。因此，我们有

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \exp(i\theta\, \mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}})|jm\rangle = \sum_k D^j_{km}\left(\hat{\mathcal{R}}^{-1}(\mathbf{n},\, \theta)\right)|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}\left(\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{n},\, \theta)\right)|jk\rangle \\ &= \sum_k \overline{D}^j_{mk}(\alpha, \beta, \gamma)\,|jk\rangle. \end{aligned} \tag{93}$$

这里，$|jk\rangle$ 是在 ζ 轴方向上具有磁量子数 k 的粒子的本征态。在坐标表象中，这一方程等价于下面的表达式

$$\langle \theta', \phi'|\psi'\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}(\alpha, \beta, \gamma)\,\langle \theta', \phi'|jk\rangle = \langle \theta, \phi|\psi\rangle = \langle \theta, \phi|jm\rangle. \tag{94}$$

下面，我们再取某一个方向 $\mathbf{n}_1$，但仅将 $\xi\eta\zeta$ 系绕 $\mathbf{n}_1$ 转一个无穷小的角度 δ。显然，对于粒子而言，这仍是一个被动转动。因此，我们有

$$\langle\theta'\phi'|jk\rangle' = \exp\left(i\delta\,\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\langle\theta'\phi'|jk\rangle \cong \left(1+i\delta\,\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\langle\theta'\phi'|jk\rangle. \tag{95}$$

其次，由于 xyz 系统在此转动下不变，故 $\langle\theta\phi|jm\rangle$ 保持不变。但是，$\overline{D}^j_{mk}$ 则要按照如下的规律变换

$$\left(\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\right)' = \exp\left(-i\delta\,\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma) \cong \left(1-i\delta\,\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{96}$$

这是由于，对于函数 $\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)$ 而言，固定在刚体上的 $\xi\eta\zeta$ 系的转动是一个主动转动。将这些结果代入公式 (94) 后，我们得到恒等式

$$\sum_k \left(\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\left(\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)|jk\rangle. \tag{97}$$

现在，我们看一个特例。令 $\mathbf{n}_1=\zeta$ 轴，我们有

$$\sum_k \hat{I}_\zeta\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\,|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\,\hat{J}_\zeta|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\;k\,|jk\rangle. \tag{98}$$

这样，我们得到

$$\hat{I}_\zeta\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma) = k\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{99}$$

同理，我们有

$$\sum_k \hat{I}_\xi\overline{D}^j_{mk}|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}\,\hat{J}_\xi|jk\rangle,\quad \sum_k \hat{I}_\eta\overline{D}^j_{mk}|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}\,\hat{J}_\eta|jk\rangle. \tag{100}$$

此式等价于

$$\begin{aligned}
\sum_k \hat{I}_+\overline{D}^j_{mk}|jk\rangle &= \sum_k \overline{D}^j_{mk}\,\hat{J}_+|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\,|j,\,k+1\rangle,\\
\sum_k \hat{I}_-\overline{D}^j_{mk}|jk\rangle &= \sum_k \overline{D}^j_{mk}\,\hat{J}_-|jk\rangle = \sum_k \overline{D}^j_{mk}\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}\,|j,\,k-1\rangle.
\end{aligned} \tag{101}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
\hat{I}_+\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\,\beta,\,\gamma) &= \sqrt{j(j+1)-k(k-1)}\;\overline{D}^j_{m(k-1)}(\alpha,\,\beta,\,\gamma),\\
\hat{I}_-\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\,\beta,\,\gamma) &= \sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\;\overline{D}^j_{m(k+1)}(\alpha,\,\beta,\,\gamma).
\end{aligned} \tag{102}$$

或是

$$\begin{aligned}
&\hat{I}_\xi \overline{D}^j_{mk}(\alpha,\,\beta,\,\gamma)\\
=\;& \frac{1}{2}\left[\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}\;\overline{D}^j_{m(k-1)}+\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\;\overline{D}^j_{m(k+1)}\right],\\
&\hat{I}_\eta \overline{D}^j_{mk}(\alpha,\,\beta,\,\gamma)\\
=\;& \frac{1}{2i}\left[\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}\;\overline{D}^j_{m(k-1)}-\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\;\overline{D}^j_{m(k+1)}\right]. \quad (103)
\end{aligned}$$

有了这些表达式后，我们现在可以验证对易关系

$$\left[\hat{I}_\xi,\,\hat{I}_\eta\right]=-i\hat{I}_\zeta,\quad \left[\hat{I}_\eta,\,\hat{I}_\zeta\right]=-i\hat{I}_\xi,\quad \left[\hat{I}_\zeta,\,\hat{I}_\xi\right]=-i\hat{I}_\eta \tag{104}$$

成立。例如，

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{I}_\zeta,\,\hat{I}_\xi\right]\overline{D}^j_{mk}=(\hat{I}_\zeta\hat{I}_\xi-\hat{I}_\xi\hat{I}_\zeta)\overline{D}^j_{mk}\\
=\;& \hat{I}_\zeta\left[\frac{1}{2}\left(\overline{D}^j_{m(k-1)}\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}+\overline{D}^j_{m(k+1)}\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\right)\right]-\hat{I}_\xi\;k\overline{D}^j_{mk}\\
=\;& \frac{1}{2}(k-1)\overline{D}^j_{m(k-1)}\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}+\frac{1}{2}(k+1)\overline{D}^j_{m(k+1)}\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\\
-\;& \frac{1}{2}k\,\overline{D}^j_{m(k-1)}\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}-\frac{1}{2}k\,\overline{D}^j_{m(k+1)}\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\\
=\;& -\frac{1}{2}\overline{D}^j_{m(k-1)}\sqrt{j(j+1)-k(k-1)}+\frac{1}{2}\overline{D}^j_{m(k+1)}\sqrt{j(j+1)-k(k+1)}\\
=\;& -i\hat{I}_\eta\overline{D}^j_{mk}. \quad (105)
\end{aligned}$$

作为一个练习，我们还可以利用上面的表达式证明

$$\hat{I}^2\overline{D}^j_{mk}=\left(\hat{I}^2_\xi+\hat{I}^2_\eta+\hat{I}^2_\zeta\right)\overline{D}^j_{mk}=j(j+1)\overline{D}^j_{mk}, \tag{106}$$

即 $\overline{D}^j_{mk}$ 是 $\hat{I}^2$ 和 $\hat{I}_\zeta$ 的本征态，而本征值分别为 $j(j+1)$ 和 k 。

同理，在得到公式 (94) 后，我们也可将 xyz 坐标系绕某一根 $\mathbf{n}_2$ 轴做一无穷小旋转 $\hat{R}(\mathbf{n}_2,\delta)$ ，同时保持 $\xi\eta\zeta$ 坐标系不变。但是，不同于上面的做法的是，我们假定粒子现在与 $\xi\eta\zeta$ 坐标系固定在一起。这一旋转相对于函数 $\langle\theta\phi|jm\rangle$ 和 $\overline{D}^j_{mk}$ 而言都是被动的。因此，我们有

$$(\langle\theta\phi|jm\rangle)'=\exp\left(i\delta\,\mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\langle\theta\phi|jm\rangle\cong\left(1+i\delta\,\mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\langle\theta\phi|jm\rangle \tag{107}$$

以及

$$\left(\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma\right)' = \exp\left(i\delta\ \mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma) \cong \left(1+i\delta\ \mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{108}$$

但 $\langle\theta'\phi'|jk\rangle$ 保持不变。

由这些关系，我们可导出方程

$$\left(\mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)\langle\theta\phi|jm\rangle = \sum_k \langle\theta'\phi'|jk\rangle\left(\mathbf{n}_2\cdot\hat{\mathbf{I}}\right)\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{109}$$

取 $\mathbf{n}_2$ 为 z 轴后，我们有

$$m\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k \langle\theta'\varphi'|jk\rangle\hat{I}_z\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{110}$$

再一次应用公式 (94)，将 $\langle\theta\varphi|jm\rangle$ 展开后，我们得到

$$m\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k m\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)\langle\theta'\varphi'|jk\rangle = \sum_k \langle\theta'\varphi'|jk\rangle\hat{I}_z\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{111}$$

通过比较上式的两边，我们有

$$\hat{I}_z\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\ \beta,\ \gamma) = m\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\ \beta,\ \gamma). \tag{112}$$

即 $\overline{D}^j_{mk}$ 亦是 $\hat{I}_z$ 的本征态，而本征值为 m 。

同理，我们还可以证明

$$\begin{aligned}
&\hat{I}_x\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\\
=\ &\frac{1}{2}\left(\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\ \overline{D}^j_{(m+1)k} + \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\ \overline{D}^j_{(m-1)k}\right),\\
&\hat{I}_y\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\\
=\ &\frac{1}{2i}\left(\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\ \overline{D}^j_{(m+1)k} - \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\ \overline{D}^j_{(m-1)k}\right).
\end{aligned} \tag{113}$$

利用 $\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\theta)$ 的明显表达式

$$\begin{aligned}
\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma) &= \exp(im\alpha)d^j_{mk}(\beta)\exp(ik\gamma)\\
&= \exp(im\alpha+ik\gamma)\left[(j+m)!(j-m)!(j+k)!(j-k)!\right]^{\frac{1}{2}}\\
&\times \sum_\nu\left[(-1)^\nu(j-m-\nu)!(j+k-\nu)!(\nu+m-k)!\nu!\right]^{-1}\\
&\times \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+k-m-2\nu}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m-k+2\nu},
\end{aligned} \tag{114}$$

我们可以直接验证

$$\begin{aligned}\hat{I}_x &= -i\hbar\left[\sin\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}+\cot\beta\cos\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}+\frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right],\\ \hat{I}_y &= -i\hbar\left[\cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}-\cot\beta\sin\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}-\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right],\\ \hat{I}_z &= -i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\right].\end{aligned} \tag{115}$$

以及 $\hat{I}_\zeta = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\gamma}$。这样一来，我们也就可以很容易地写出算符

$$\hat{I}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sin\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\right)+\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}+2\cos\beta\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\gamma}+\frac{\partial^2}{\partial\gamma^2}\right)\right]. \tag{116}$$

这些结果都是我们下面要用到的。

3.2.3 对称陀螺的运动

现在，再让我们回过头来研究刚性转子的运动。我们首先研究一个简单的特例，即所谓对称陀螺的运动。此时，我们有

$$J_\xi = J_\eta = J. \tag{117}$$

而陀螺的哈密顿量则可被写作

$$\hat{H} = \frac{1}{2J}\left(\hat{I}_\xi^2+\hat{I}_\eta^2\right)+\frac{1}{2J_\zeta}\hat{I}_\zeta^2 = \frac{1}{2J}\hat{I}^2+\left(\frac{1}{2J_\zeta}-\frac{1}{2J}\right)\hat{I}_\zeta^2. \tag{118}$$

利用上面的结论，我们可以看出，$\overline{D}^j_{mk}(\alpha,\beta,\gamma)$ 是哈密顿量 H 的一个本征态。实际上，由于 $\hat{I}^2, \hat{I}_z$ 和 $\hat{I}_\zeta^2$ 彼此对易，并且都与 H 对易，它们构成了一组守恒量完全集。又由于

$$\begin{aligned}\hat{I}^2\overline{D}^I_{MK}(\alpha,\beta,\gamma) &= I(I+1)\,\overline{D}^I_{MK}(\alpha,\,\beta,\,\gamma),\\ \hat{I}_\zeta\overline{D}^I_{MK}(\alpha,\beta,\gamma) &= K\,\overline{D}^I_{MK}(\alpha,\beta,\gamma),\end{aligned} \tag{119}$$

我们得到

$$E_{IK} = \frac{\hbar^2}{2J}I(I+1)+\frac{\hbar^2K^2}{2}\left(\frac{1}{J_\zeta}-\frac{1}{J}\right). \tag{120}$$

而归一化后的完备本征态由

$$\langle \alpha, \beta, \gamma | IMK \rangle = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}} \overline{D}^I_{MK}(\alpha, \beta, \gamma) \tag{121}$$

给出。因此，对于给定的量子数 $(I,\, K)$ ， E_{IK} 是 $2(2I+1)$ 重简并的。这其中，因子 $(2I+1)$ 是由量子数 $-I \le M \le I$ 引起的，而因子 2 则来源于关系式 $(-K)^2 = K^2$ 。自然，相应于 $K=0$ 的能级的简并度为 $2I+1$ 。

当我们固定 K 值后， I 只能取值

$$I = |K|, |K|+1, \cdots \tag{122}$$

相应的诸能级则按 $I(I+1)\hbar^2$ 上升，构成一个转动带，用 K 来标记。

有时，人们也采用另外一种标记简并能级的方式，即选择它们为守恒量完全集 $\hat{I}^2, \hat{I}_z, \hat{I}^2_\xi$ 和 $\hat{R}_\xi(\pi)$ 的共同本征态。这里 $\hat{R}_\xi(\pi)$ 被定义为

$$\hat{R}_\xi(\pi) = \exp\left[-i\pi \hat{I}_\xi\right]. \tag{123}$$

它代表绕 ξ 轴转角度 π 的旋转。显然，我们有

$$\hat{R}^2_\xi(\pi) = \exp\left[-2\pi i \hat{I}_\xi\right] = \hat{I}. \tag{124}$$

因此， $\hat{R}_\xi(\pi)$ 的本征值为 $r = \pm 1$ ，称为旋称。对于这一变换，我们可以证明下面的有关它的性质

(1) $\left[\hat{I}_z, \hat{R}_\xi(\pi)\right] = 0$;

(2) $\left[\hat{I}^2_\zeta, \hat{R}_\xi(\pi)\right] = 0$;

(3) 在适当选取相因子后， $\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle = (-1)^I |IM(-K)\rangle$ 成立。

证：为了证明 $\left[\hat{I}_z, \exp(-i\pi\hat{I}_\xi)\right] = 0$ ，我们只需证明 $\left[\hat{I}_z, \hat{I}_\xi\right] = 0$ 即可。由于对于任意的 $\overline{D}^I_{MK}$ ，我们有

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{I}_z,\, \hat{I}_\xi\right] \overline{D}^I_{MK} = \hat{I}_z \hat{I}_\xi \overline{D}^I_{MK} - \hat{I}_\xi \hat{I}_z \overline{D}^I_{MK} \\
= \;& \hat{I}_z \left[\frac{1}{2}\sqrt{I(I+1) - K(K-1)}\, \overline{D}^I_{M(K-1)} + \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1) - K(K+1)}\, \overline{D}^I_{M(K+1)}\right] \\
- \;& \hat{I}_\xi\, M\, \overline{D}^I_{MK}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)-K(K-1)}\,M\,\overline{D}^{I}_{M(K-1)} + \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)-K(K+1)}\,M\,\overline{D}^{I}_{M(K+1)} \\
&- \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)-K(K-1)}\,M\,\overline{D}^{I}_{M(K-1)} - \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)-K(K+1)}\,M\,\overline{D}^{I}_{M(K+1)} \\
&= 0. \qquad (125)
\end{aligned}
$$

因此， (1) 式得证。

为了证明 (2) 式，我们利用 Baker-Hausdorff 公式

$$
e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A},\hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] + \cdots. \qquad (126)
$$

首先，我们有

$$
\begin{aligned}
[\hat{I}_\zeta^2,\,\hat{R}_\xi(\pi)] &= \hat{I}_\zeta^2\hat{R}_\xi(\pi) - \hat{R}_\xi(\pi)\hat{I}_\zeta^2 \\
&= \hat{R}_\xi(\pi)\left(\exp(i\pi\hat{I}_\xi)\hat{I}_\zeta^2\exp(-i\pi\hat{I}_\xi)\right) - \hat{R}_\xi(\pi)\hat{I}_\zeta^2, \qquad (127)
\end{aligned}
$$

以及

$$
\exp\left(i\pi\hat{I}_\xi\right)\hat{I}_\zeta^2\exp\left(-i\pi\hat{I}_\xi\right) = \hat{I}_\zeta^2 + i\pi\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right] + \frac{(i\pi)^2}{2!}\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right]\right] + \cdots. \qquad (128)
$$

先计算上式的第二和第三项。

$$
\begin{aligned}
&\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right] = \left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta\right]\hat{I}_\zeta + \hat{I}_\zeta\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta\right] = i\hat{I}_\eta\hat{I}_\zeta + i\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta = 2i\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta + \hat{I}_\xi, \\
&\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right]\right] = \left[\hat{I}_\xi,\,2i\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta + \hat{I}_\xi\right] = 2i\left[\hat{I}_\xi,\,\hat{I}_\zeta\right]\hat{I}_\eta + 2i\hat{I}_\zeta\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\eta\right] \\
= \;& 2i\left(i\hat{I}_\eta\right)\hat{I}_\eta + 2i\hat{I}_\zeta\left(-i\hat{I}_\zeta\right) = 2\hat{I}_\zeta^2 - 2\hat{I}_\eta^2. \qquad (129)
\end{aligned}
$$

下面，我们计算第三个交换子。

$$
\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right]\right]\right] = \left[\hat{I}_\xi,2\hat{I}_\zeta^2 - 2\hat{I}_\eta^2\right] = 2\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right] - 2\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\eta^2\right]. \qquad (130)
$$

注意到恒等式

$$
\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\eta^2\right] = \left[\hat{I}_\xi,\hat{I}^2 - \hat{I}_\xi^2 - \hat{I}_\zeta^2\right] = -\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right], \qquad (131)
$$

我们可将上式化为

$$
\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right]\right]\right] = 4\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right] = 2^2\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta^2\right]. \qquad (132)
$$

因此，多重交换子开始出现循环。故我们可以立刻写出展开式的如下封闭形式

$$\begin{aligned}
& \exp\left(i\pi\hat{I}_\xi\right)\hat{I}_\zeta^2\exp\left(-i\pi\hat{I}_\xi\right) \\
= \;& \hat{I}_\zeta^2+(i\pi)(i2\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta+\hat{I}_\xi)+\frac{(i\pi)^2}{2!}(2\hat{I}_\zeta^2-2\hat{I}_\eta^2) \\
+ \;& \frac{(i\pi)^3}{3!}2^2(i2\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta+\hat{I}_\xi)+\frac{(i\pi)^4}{4!}2^2(2\hat{I}_\zeta^2-2\hat{I}_\eta^2)+\cdots \\
= \;& \hat{I}_\zeta^2+\frac{1}{2}\left[-\frac{(2\pi)^2}{2!}\left(\hat{I}_\zeta^2-\hat{I}_\eta^2\right)+\frac{(2\pi)^4}{4!}\left(\hat{I}_\zeta^2-\hat{I}_\eta^2\right)+\cdots\right] \\
+ \;& \left[-2\pi\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta+\frac{(2\pi)^3}{3!}\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta-\frac{(2\pi)^5}{5!}\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta+\cdots\right] \\
+ \;& \frac{i}{2}\left[2\pi\hat{I}_\xi-\frac{(2\pi)^3}{3!}\hat{I}_\xi+\frac{(2\pi)^5}{5!}\hat{I}_\xi-\cdots\right] \\
= \;& \hat{I}_\zeta^2+\frac{1}{2}\cos 2\pi\left(\hat{I}_\zeta^2-\hat{I}_\eta^2\right)-\frac{1}{2}\left(\hat{I}_\zeta^2-\hat{I}_\eta^2\right)-\sin 2\pi(\hat{I}_\zeta\hat{I}_\eta)+\frac{i}{2}\sin 2\pi\hat{I}_\xi \\
= \;& \hat{I}_\zeta^2. \qquad (133)
\end{aligned}$$

因此，我们得到

$$\left[\hat{I}_\zeta^2,\,\hat{R}_\xi(\pi)\right]=\hat{R}_\xi(\pi)\hat{I}_\zeta^2-\hat{R}_\xi(\pi)\hat{I}_\zeta^2=0. \qquad (134)$$

最后，我们证明

$$\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle=(-1)^I|IM,\,-K\rangle. \qquad (135)$$

根据定义，我们有

$$\hat{I}_\zeta\left[\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle\right]=\hat{I}_\zeta\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle=\hat{R}_\xi(\pi)\left(\hat{R}_\xi(-\pi)\hat{I}_\zeta\hat{R}_\xi(\pi)\right)|IMK\rangle. \qquad (136)$$

利用 Baker-Hausdorff 公式，我们可计算括号内的乘积。

$$\begin{aligned}
& \hat{R}_\xi(-\pi)\hat{I}_\zeta\hat{R}_\xi(\pi) \\
= \;& \exp\left(i\pi\hat{I}_\xi\right)\hat{I}_\zeta\exp\left(-i\pi\hat{I}_\xi\right) \\
= \;& \hat{I}_\zeta+i\pi\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta\right]+\frac{1}{2!}(i\pi)^2\left[\hat{I}_\xi,\left[\hat{I}_\xi,\hat{I}_\zeta\right]\right]+\cdots \\
= \;& \hat{I}_\zeta+(i\pi)(i\hat{I}_\eta)+\frac{1}{2!}(i\pi)^2\left[\hat{I}_\xi,i\hat{I}_\eta\right]+\cdots
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \hat{I}_\zeta - \pi\hat{I}_\eta + \frac{1}{2!}(-\pi^2)i(-i)\hat{I}_\zeta + \cdots \\
&= \left(\hat{I}_\zeta - \frac{1}{2!}(\pi^2)\hat{I}_\zeta + \frac{1}{4!}(\pi^4)\hat{I}_\zeta + \cdots\right) - \left(\pi\hat{I}_\eta - \frac{\pi^3}{3!}\hat{I}_\eta + \frac{\pi^5}{5!}\hat{I}_\eta + \cdots\right) \\
&= \cos\pi\hat{I}_\zeta - \sin\pi\hat{I}_\eta \\
&= -\hat{I}_\zeta. \qquad (137)
\end{aligned}
$$

因此，我们有

$$
\hat{I}_\zeta\left[\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle\right] = -\hat{R}_\xi(\pi)\hat{I}_\zeta|IMK\rangle = -K\left[\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle\right], \qquad (138)
$$

即 $\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle$ 正比于 $|IM(-K)\rangle$ 。又由于

$$
\langle IMK|\hat{R}_\xi^\dagger(\pi)\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle = \langle IMK|IMK\rangle = 1, \qquad (139)
$$

我们必有 $\hat{R}_\xi(\pi)|IMK\rangle = \exp^{i\alpha}|IM(-K)\rangle$ 。适当地选取相因子后，我们可令 $e^{i\alpha} = (-1)^I$ 。

现在我们定义如下的态

$$
\begin{aligned}
|IMK,\, +1\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|IMK\rangle + (-1)^I|IM(-K)\rangle\right), \\
|IMK,\, -1\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|IMK\rangle - (-1)^I|IM(-K)\rangle\right). \qquad (140)
\end{aligned}
$$

可以证明，这些态满足公式 $\hat{R}_\xi(\pi)|IMK,\, r\rangle = r|IMK,\, r\rangle$ 。它们的引入，对于转动带的研究很有好处。当 $K = 0$ 时，只有一个转动带. 而当 $K \neq 0$ 时，转动能级 K 由于某些微扰相互作用，又可劈裂为两条。一条由

$$
I = K,\, K+2,\, K+3, \cdots \qquad (141)
$$

决定，而另外一条则由量子数

$$
I = K+1,\, K+3,\, K+5, \cdots \qquad (142)
$$

来标志。其中一条具有偶旋称，而另一条具有奇旋称。

3.2.4 非对称陀螺的转动谱

此时，体系的哈密顿量为

$$H = \alpha_1 \hat{I}_\xi^2 + \alpha_2 \hat{I}_\eta^2 + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2, \quad \alpha_i = \hbar^2/2J_i. \tag{143}$$

对于此哈密顿量， $[I_\zeta, H] \neq 0$ 。因此， K 不再是一个好量子数。但我们总可以取 $\{|IMK, r\rangle\}$ 为一组基底，而将 H 的本征态按其做展开，即

$$\psi_{IM,\,r} = \sum_{K \geq 0} A_K |IMK,\, r\rangle. \tag{144}$$

这里 $\{A_K\}$ 为展开系数。首先，我们将哈密顿量 H 改写为

$$\begin{aligned} H &= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_\xi^2 - \hat{I}_\eta^2)\right] \\ &= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right]. \end{aligned} \tag{145}$$

其中， $\hat{I}_+ = \hat{I}_\xi + i\hat{I}_\eta$, $\hat{I}_- = \hat{I}_\xi - i\hat{I}_\eta$ 。因此，对角元可以写作

$$\langle IMK|H|IMK\rangle = \frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)\left[I(I+1) - K^2\right] + \alpha_3 K^2, \tag{146}$$

而 H 的非对角元则由下面的公式决定

$$\begin{aligned} &\langle IM(K+2)|H|IMK\rangle \\ =\ &\frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)\sqrt{I(I+1)-K(K+1)}\sqrt{I(I+1)-(K+1)(K+2)}, \\ &\langle IM(K-2)|H|IMK\rangle \\ =\ &\frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)\sqrt{I(I+1)-K(K-1)}\sqrt{I(I+1)-(K-1)(K-2)}. \end{aligned} \tag{147}$$

例 3.2.1(**教科书** 233 **页上的例题**): 计算 $I^\pi = 2^+$ 的能级。

解: 此时， K 的取值当为 0 和 2 。因此，相应的波函数可被写作

$$\psi_{2M,+} = A_0|2M0,\, +1\rangle + A_2|2M2,\, +1\rangle. \tag{148}$$

同时，需要计算的哈密顿量具有形式

$$H = \begin{pmatrix} \langle 2M0,\, +1|H|2M0,\, +1\rangle & \langle 2M0,\, +1|H|2M2,\, +1\rangle \\ \langle 2M2,\, +1|H|2M0,\, +1\rangle & \langle 2M2,\, +1|H|2M2,\, +1\rangle \end{pmatrix}. \tag{149}$$

先来计算对角元。由于 $|2M0,\,+1\rangle = |2M0\rangle$, 我们有

$$\langle 2M0,\,+1|H|2M0,\,+1\rangle = \frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(2\times 3) = 3(\alpha_1+\alpha_2). \tag{150}$$

又由于

$$|2M2,\,+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2M2\rangle + (-1)^{I=2}|2M(-2)\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2M2\rangle + |2M(-2)\rangle\right), \tag{151}$$

我们得到

$$\langle 2M2,\,+1|H|2M2,\,+1\rangle = \frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(2\times 3-2^2)+2^2\alpha_3 = (\alpha_1+\alpha_2)+4\alpha_3. \tag{152}$$

现在，我们计算非对角矩阵元

$$\begin{aligned}
& \langle 2M2,\,+1|H|2M0,\,+1\rangle \\
= \;& \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 2M2|H|2M0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 2M(-2)|H|2M0\rangle \\
= \;& \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)\sqrt{(2\times 3)[(2\times 3)-(1\times 2)]}\right] \\
+ \;& \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)\sqrt{(2\times 3)[(2\times 3)-(-1)(-2)]}\right] \\
= \;& \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)\sqrt{6\times 4} = \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2).
\end{aligned} \tag{153}$$

由于 H 的厄密性，我们可直接得到

$$\langle 2M0,\,+1|H|2M2,\,+1\rangle = \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2). \tag{154}$$

因此，哈密顿量可最后写为

$$H = \begin{pmatrix} 3(\alpha_1+\alpha_2) & \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2) \\ \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2) & (\alpha_1+\alpha_2)+4\alpha_3 \end{pmatrix}. \tag{155}$$

其本征值由方程

$$\mathrm{Det}(H-\lambda I) = \begin{vmatrix} 3(\alpha_1+\alpha_2)-\lambda & \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2) \\ \sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2) & (\alpha_1+\alpha_2)+4\alpha_3-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{156}$$

给出。解方程

$$\begin{aligned}&[(3(\alpha_1+\alpha_2)-\lambda)((\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3)-\lambda)]-3(\alpha_1-\alpha_2)^2\\ =\ & 3(\alpha_1+\alpha_2)(\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3)+\lambda^2-4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\lambda-3(\alpha_1-\alpha_2)^2=0,\end{aligned}\tag{157}$$

我们得到两个解

$$E_\pm=2\left((\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\pm\sqrt{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2-3(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)}\right).\tag{158}$$

这些就是我们所要求的能级。

§ 3.3 不可约张量算符和 Wigner-Eckart 定理

3.3.1 不可约张量算符

上面，我们研究了在转动 $\hat{\rho}$ 的作用下，体系角动量的本征态 $\{\psi_{jm}\}$ 的变换规律。我们有

$$\hat{\mathcal{R}}\psi_{jm}=\sum_{m'}D^j_{m'm}(\hat{\mathcal{R}})\psi_{jm'}.\tag{159}$$

另一方面，我们知道三维空间的全部转动构成一个群，称为 $SO(3)$ 群，即

(i) 若 $\hat{\rho}_1\in SO(3),\rangle\hat{\rho}_2\in SO(3)$, 则 $\hat{\rho}=\hat{\rho}_1\hat{\rho}_2\in SO(3)$;

(ii) 对任意 $\hat{\rho}$, 存在 $\hat{\rho}^{-1}$, 使得 $\hat{\rho}\hat{\rho}^{-1}=\hat{\rho}^{-1}\hat{\rho}=\hat{I}$;

(iii) $\hat{\rho}_1(\hat{\rho}_2\hat{\rho}_3)=(\hat{\rho}_1\hat{\rho}_2)\hat{\rho}_3$ 成立。

我们可以证明 $\{D^j_{m'm}(R)\}$ 是 $SO(3)$ 的一个 j 阶表示，即我们有

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{R}}_1\hat{\mathcal{R}}_2\psi_{jm}&=\hat{\mathcal{R}}_1\left(\sum_{m'}D^j_{m'm}(\hat{\mathcal{R}}_2)\psi_{jm'}\right)=\sum_{m'}D^j_{m'm}(\hat{\mathcal{R}}_2)\left(\hat{\mathcal{R}}_1\psi_{jm'}\right)\\&=\sum_{m''}\left(\sum_{m'}D^j_{m''m'}(\hat{\mathcal{R}}_1)D^j_{m'm}(\hat{\mathcal{R}}_2)\right)\psi_{jm''}=\sum_{m''}D^j_{m''m}(\hat{\mathcal{R}}_1\hat{\mathcal{R}}_2)\psi_{jm''}.\end{aligned}\tag{160}$$

我们可进一步证明，D^j 是 $SO(3)$ 的一个 $2j+1$ 维不可约表示。下面，我们要利用到如下的逆定理：设有 $2j+1$ 个函数，在转动作用下，按照方程 (159) 变换则它们必是角动量 $\hat{J}^2$ 的本征函数，其本征值为 $J(J+1)$ 。

与上述关于函数在转动下变换相应的是，有时候人们可以找到 $2j+1$ 个算符 $\{\hat{T}^j_m,\ -j\le m\le j\}$ 。在 $\hat{\rho}$ 的作用下，它们也按照 D^j 函数变换，即我们有：

$$\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^j_m\hat{\mathcal{R}}^{-1}=\sum_{m'=-j}^{j}D^j_{m'm}(\hat{\mathcal{R}})\hat{T}^j_{m'}.\tag{161}$$

它们被称为一组不可约张量算符。

例 3.3.1: 以角动量算符 $\hat{J}=(\hat{J}_x,\,\hat{J}_y,\,\hat{J}_z)$ 为例。定义：

$$\hat{T}^1_1=-\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)=-\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_+,\;\;\hat{T}^1_0=\hat{J}_z,\;\;\hat{T}^1_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x-i\hat{J}_y)=\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_-. \tag{162}$$

我们要证明，在转动变换 $\mathcal{R}$ 的作用下，它们按照 D^1 表示变换。为此我们注意到，恒等式

(i) $e^{-i\theta\hat{J}_z}\hat{J}_+e^{i\theta\hat{J}_z}=e^{-i\theta}\hat{J}_+,\;\;e^{-i\theta\hat{J}_z}\hat{J}_-e^{i\theta\hat{J}_z}=e^{i\theta}\hat{J}_-$,

(ii) $e^{-i\theta\hat{J}_y}\hat{J}_xe^{i\theta\hat{J}_y}=\cos\theta\hat{J}_x-\sin\theta\hat{J}_z$

成立。

证：这里，我们只证明第三个公式。按照 Baker-Hansdorff 公式，我们有

$$\begin{aligned}
e^{-i\theta\hat{J}_y}\hat{J}_xe^{i\theta\hat{J}_y} &= \hat{J}_x+[-i\theta\hat{J}_y,\hat{J}_x]+\frac{1}{2!}[-i\theta\hat{J}_y,\left[-i\theta\hat{J}_y,\hat{J}_x\right]+\cdots\\
&= \hat{J}_x-\theta\hat{J}_z+\left(-\frac{\theta^2}{2!}\right)\hat{J}_x+\ldots\\
&= \hat{J}_x-\theta\hat{J}_z+\left(-\frac{\theta^2}{2!}\right)\hat{J}_x+\frac{\theta^3}{3!}\hat{J}_z+\cdots\\
&= \left(1-\frac{\theta^2}{2!}+\frac{\theta^4}{4!}+\cdots\right)\hat{J}_x+\left(-\theta+\frac{\theta^3}{3!}-\frac{\theta^5}{5!}+\cdots\right)\hat{J}_z\\
&= \cos\theta\hat{J}_x-\sin\theta\hat{J}_z.
\end{aligned} \tag{163}$$

证毕。

利用这些公式，我们先来计算 $\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^1_1\hat{\mathcal{R}}^{-1}$ 。我们有

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^1_1\hat{\mathcal{R}}^{-1}\\
=\;& \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)\hat{\mathcal{R}}\hat{J}_+\hat{\mathcal{R}}^{-1}=\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)e^{-i\alpha\hat{J}_z}e^{-i\beta\hat{J}_y}e^{-i\gamma\hat{J}_z}\hat{J}_+e^{i\gamma\hat{J}_z}e^{i\beta\hat{J}_y}e^{i\alpha\hat{J}_z}\\
=\;& \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)e^{-i\gamma}\left[e^{-i\alpha\hat{J}_z}\left(e^{-i\beta\hat{J}_y}\hat{J}_+e^{i\beta\hat{J}_y}\right)e^{i\alpha\hat{J}_z}\right]\\
=\;& \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)e^{-i\gamma}\left[e^{-i\alpha\hat{J}_z}\left(e^{-i\beta\hat{J}_y}(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)e^{i\beta\hat{J}_y}\right)e^{i\alpha\hat{J}_z}\right]\\
=\;& \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)e^{-i\gamma}\left[e^{-i\alpha\hat{J}_z}\left(\cos\beta\hat{J}_x-\sin\beta\hat{J}_z+i\hat{J}_y\right)e^{i\alpha\hat{J}_z}\right]\\
=\;& \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)e^{-i\gamma}\left[e^{-i\alpha\hat{J}_z}\left(\frac{1}{2}\cos\beta\hat{J}_++\frac{1}{2}\cos\beta\hat{J}_--\sin\beta\hat{J}_z+\frac{1}{2}\hat{J}_+-\frac{1}{2}\hat{J}_-\right)e^{i\alpha\hat{J}_z}\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) e^{-i\gamma}\left[\left(\frac{1}{2}\cos\beta+\frac{1}{2}\right)e^{-i\alpha}\hat{J}_+ - \sin\beta\hat{J}_z + e^{i\alpha}\left(\frac{1}{2}\cos\beta-\frac{1}{2}\right)\hat{J}_-\right] \\
&= \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{-i\alpha}e^{-i\gamma}\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_+\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma}\sin\beta\hat{J}_z + \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{i\alpha}e^{-i\gamma}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_-\right) \\
&= \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{-i\alpha}e^{-i\gamma}\,\hat{T}^1_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma}\sin\beta\,\hat{T}^1_0 + \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{i\alpha}e^{-i\gamma}\,\hat{T}^1_{-1}. \qquad (164)
\end{aligned}
$$

将上式的展开系数与教科书 222 页上表 6.2 中的系数相比较，我们即可看到

$$
\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^1_1\hat{\mathcal{R}}^{-1} = D^1_{11}\hat{T}^1_1 + D^1_{01}\hat{T}^1_0 + D^1_{(-1)1}\hat{T}^1_{-1}. \qquad (165)
$$

类似地，我们亦可证明，

$$
\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^1_0\hat{\mathcal{R}}^{-1} = \sum_{m'=-1}^{1} D^1_{m'0}\hat{T}^1_{m'}, \quad \hat{R}\hat{T}^1_{-1}\hat{R}^{-1} = \sum_{m'=-1}^{1} D^1_{m'(-1)}\hat{T}^1_{m'}. \qquad (166)
$$

因此，我们定义的算符组 $(\hat{T}^1_1, \hat{T}^1_0, \hat{T}^1_{-1})$ 的确是一组不可约张量算符。

特别是，若某一算符 $\hat{F}$ 在 $\mathcal{R}$ 的作用下，按下式变换

$$
\hat{\mathcal{R}}\hat{F}\hat{\mathcal{R}}^{-1} = \hat{F}, \qquad (167)
$$

即 $[\hat{\mathcal{R}}, \hat{F}] = 0$，我们称其为标量算符。

当我们有了两组不可约张量算符 $\{\hat{T}^{j_1}_{q_1}\}$ 和 $\{\hat{T}^{j_2}_{q_2}\}$ 时，可以定义它们的张量积为

$$
\hat{T}^j_q = \sum_{q_1=-j_1}^{j_1} \langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle \hat{T}^{j_1}_{q_1}\hat{T}^{j_2}_{q-q_1}, \qquad (168)
$$

其中量子数 j 满足条件 $|j_1 - j_2| \le j \le j_1 + j_2$。我们要证明，$\{\hat{T}^j_q\}$ 也是一组不可约张量算符，记作 $[T^{j_1} \times T^{j_2}]^j_q$。

证：按照定义，让我们来考察 $\hat{R}\hat{T}^j_q\hat{R}^{-1}$。

$$
\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^j_q\hat{\mathcal{R}}^{-1} \\
&= \sum_{q_1=-j}^{j} \langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle (\hat{R}\hat{T}^{j_1}_{q_1}\hat{R}^{-1})(\hat{R}\hat{T}^{j_2}_{q-q_1}\hat{R}^{-1}) \\
&= \sum_{q_1=-j}^{j} \langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle \left(\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} D^{j_1}_{m_1 q_1}\hat{T}^{j_1}_{m_1}\right)\left(\sum_{m_2=-j_2}^{j_2} D^{j_2}_{m_2(q-q_1)}\hat{T}^{j_2}_{m_2}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{q_1}\sum_{m_1}\sum_{m_2}\langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle \left(D^{j_1}_{m_1 q_1} D^{j_2}_{m_2(q-q_1)}\right) \hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m_2} \\
&= \sum_{q_1}\sum_{m_1}\sum_{m_2}\langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle \left(\sum_J \langle j_1 m_1, j_2 m_2|J(m_1+m_2)\rangle\right. \\
&\times \left.\langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|Jq\rangle D^J_{(m_1+m_2)q}\right) \hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m_2} \\
&= \sum_J\sum_{m_1}\sum_{m_2}\left[\sum_{q_1}\langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|jq\rangle\langle j_1 q_1, j_2(q-q_1)|Jq\rangle\right] \\
&\times \langle j_1 m_1, j_2 m_2|J(m_1+m_2)\rangle D^J_{(m_1+m_2)q}\hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m_2} \\
&= \sum_J\sum_{m_1}\sum_{m_2}\delta_{jJ}\langle j_1 m_1, j_2 m_2|J(m_1+m_2)\rangle D^J_{(m_1+m_2)q}\hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m_2} \\
&= \sum_{m_1}\sum_{m_2}\langle j_1 m_1, j_2 m_2|j(m_1+m_2)\rangle D^j_{(m_1+m_2)q}\hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m_2}. \qquad (169)
\end{aligned}
$$

令 $m_1+m_2=m$，则 $m_2=m-m_1$。我们进一步得到

$$
\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^j_q\hat{\mathcal{R}}^{-1} = \sum_m\left[\sum_{m_1}\langle j_1 m_1, j_2(m-m_1)|jm\rangle\hat{T}^{j_1}_{m_1}\hat{T}^{j_2}_{m-m_1}\right]D^j_{mq} = \sum_m D^j_{mq}\hat{T}^j_m. \qquad (170)
$$

也就是说，$\left[\hat{T}^{j_1}\times\hat{T}^{j_2}\right]^j$ 的确是一个 j 阶不可约张量算符组。

对于一个不可约张量算符组 $\{\hat{T}^j_m\}$，我们可以定义其内积为

$$
(\hat{T}^j,\hat{T}^j) \equiv \sum_{m=-j}^{j}(-1)^{-m}\hat{T}^j_m\hat{T}^j_{-m}. \qquad (171)
$$

利用直积的定义，我们注意到

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{T}^j\times\hat{T}^j\right]^{J=0} &= \sum_m\langle jm, j(-m)|00\rangle\hat{T}^j_m\hat{T}^j_{-m} = \sum_m\frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}\hat{T}^j_m\hat{T}^j_{-m} \\
&= \frac{(-1)^j}{\sqrt{2j+1}}\sum_m(-1)^{-m}\hat{T}^j_m\hat{T}^j_{-m} = \frac{(-1)^j}{\sqrt{2j+1}}(\hat{T}^j,\hat{T}^j). \qquad (172)
\end{aligned}
$$

即 $\hat{T}^j$ 的内积与 $\left[\hat{T}^j\times\hat{T}^j\right]^{J=0}$ 仅差一个常数因子。因此，$\hat{T}^j$ 的内积是一个 $J=0$ 的不可约张量算符，即标量算符。这一事实我们下面要用到。

显然，若两组算符 $\{\hat{T}^j\}$ 和 $\{\hat{U}^j\}$ 具有相同的阶，我们也可定义它们的内积。作为一个特例，让我们考察 $\hat{\mathbf{L}}=(\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z)$ 和 $\hat{\mathbf{S}}=(\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z)$ 的内积。首先，我们有

$$
\hat{L}^1_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_x+i\hat{L}_y),\quad \hat{L}^1_0=\hat{L}_z,\quad \hat{L}^1_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_x-i\hat{L}_y), \qquad (173)
$$

和

$$\hat{S}^1_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}_x + i\hat{S}_y), \quad \hat{S}^1_0 = \hat{S}_z, \quad \hat{S}^1_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}_x - i\hat{S}_y). \tag{174}$$

因此，按定义我们有

$$\begin{aligned}(\hat{\mathbf{L}},\, \hat{\mathbf{S}}) &= (-1)^{(-1)}\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\hat{L}^1_+\hat{S}^1_- + (-1)^0\hat{L}_z\hat{S}_z + (-1)^1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)\hat{L}_-\hat{S}_+ \\ &= \hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z = \hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}. \end{aligned}\tag{175}$$

因此，现在定义的内积与通常定义下的内积是完全一致的。

上述有关不可约张量算符组的定义，在实际工作中运用起来不大方便。为此我们引入下面的等价形式。当体系绕 $\mathbf{n}$ 轴旋转一个无穷小角度 δ 时，$\hat{R}(\mathbf{n}, \delta)$ 可被近似地写作

$$\hat{R}(\mathbf{n},\, \delta) = \exp(-i\delta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}) \cong 1 - i\delta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}. \tag{176}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}\hat{R}(\mathbf{n},\, \delta)\hat{T}^j_q\hat{R}^\dagger(\mathbf{n},\, \delta) &\cong (1 - i\delta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}})\hat{T}^j_q(1 + i\delta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}) = \hat{T}^j_q - i\delta\left[\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}},\, \hat{T}^j_q\right] + O(\delta^2) \\ &= \sum_{q'}\langle jq'|\hat{R}(\mathbf{n},\, \delta)|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'} \cong \sum_{q'}\langle jq'|1 - i\delta\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'} \\ &= \hat{T}^j_q - i\delta\sum_{q'}\langle jq'|\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'}, \end{aligned}\tag{177}$$

或是

$$\left[\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}},\, \hat{T}^j_q\right] + O(\delta) \cong \sum_{q'}\langle jq'|\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'}. \tag{178}$$

取极限 $\delta \to 0$ 后，我们得到

$$\left[\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}},\, \hat{T}^j_q\right] = \sum_{q'}\langle jq'|\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'}. \tag{179}$$

现在，我们考虑几种特殊情况。

1. 令 $\mathbf{n}$ 为 z 轴方向，则我们得到

$$\left[\hat{J}_z,\, \hat{T}^j_q\right] = \sum_{q'}\langle jq'|\hat{J}_z|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'} = q\,\hat{T}^j_q. \tag{180}$$

2. 令 $\mathbf{n}$ 为 x 轴和 y 轴方向，我们得到

$$\left[\hat{J}_x, \hat{T}^j_q\right] = \sum_{q'} \langle jq'|\hat{J}_x|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'}, \quad \left[\hat{J}_y, \hat{T}^j_q\right] = \sum_{q'} \langle jq'|\hat{J}_y|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'}. \tag{181}$$

从这两式，我们进一步得到

$$\begin{aligned}\left[\hat{J}_+, \hat{T}^j_q\right] &= \sum_{q'} \langle jq'|\hat{J}_+|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'} = \sqrt{j(j+1) - q(q+1)}\, \hat{T}^j_{q+1}, \\ \left[\hat{J}_-, \hat{T}^j_q\right] &= \sum_{q'} \langle jq'|\hat{J}_-|jq\rangle\, \hat{T}^j_{q'} = \sqrt{j(j+1) - q(q-1)}\, \hat{T}^j_{q-1}.\end{aligned} \tag{182}$$

这些公式与张量算符组的原始定义是完全等价的。

上面，我们讨论了波函数与波函数的耦合以及算符与算符的耦合。下面，让我们再来研究一下算符与波函数的耦合。首先，我们定义

$$\widetilde{\psi}_{jm} = \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\ \hat{T}^{j_1}_q |j_2(m-q)\rangle, \ \ |j_1 - j_2| \le j \le j_1 + j_2. \tag{183}$$

我们要证明 $\widetilde{\psi}_{jm}$ 是算符 $(\hat{J}^2, \hat{J}_z)$ 的一个共同本征函数 (可能不归一化)。

证：首先考察 $\hat{J}_z|\widetilde{\psi}_{jm}\rangle$。

$$\begin{aligned}\hat{J}_z|\widetilde{\psi}_{jm}\rangle &= \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\, \hat{J}_z \hat{T}^{j_1}_q |j_2(m-q)\rangle \\ &= \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle \left[\hat{J}_z, \hat{T}^{j_1}_q\right] |j_2(m-q)\rangle \\ &+ \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\, \hat{T}^{j_1}_q \hat{J}_z |j_2(m-q)\rangle \\ &= \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\, (q + (m-q))\, \hat{T}^{j_1}_q |j_2(m-q)\rangle \\ &= m|\widetilde{\psi}_{jm}\rangle,\end{aligned} \tag{184}$$

即 $|\widetilde{\psi}_{jm}\rangle$ 是 $\hat{J}_z$ 的本征态，本征值为 m。

为了证明 $\widetilde{\psi}_{jm}$ 亦是 $\hat{J}^2$ 的本征态，我们可以利用上面的对易关系，但工作量较大。一个巧妙的办法是证明 $\{\widetilde{\psi}_{jm}\}$ 在转动下按 $\{D^j\}$ 做变换，因此它们必是 $\hat{J}^2$ 的本征态，且本征值为 $j(j+1)$。按照定义，我们有

$$\hat{\mathcal{R}}\widetilde{\psi}_{jm}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle (\hat{\mathcal{R}}\hat{T}^{j_1}_q \hat{\mathcal{R}}^{-1})\hat{\mathcal{R}}|j_2(m-q)\rangle \\
&= \sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle \left(\sum_{q'} D^{j_1}_{q'q}\hat{T}^{j_1}_{q'}\right)\left(\sum_{m'} D^{j_2}_{m'(m-q)}|j_2 m'\rangle\right) \\
&= \sum_q \sum_{q'} \sum_{m'} \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle D^{j_1}_{q'q} D^{j_2}_{m'(m-q)}\ \hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2 m'\rangle \\
&= \sum_q \sum_{q'} \sum_{m'} \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\ \hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2 m'\rangle \\
\times\ &\sum_J \langle j_1 q', j_2 m'|J(q'+m')\rangle\langle j_1 q, j_2(m-q)|Jm\rangle D^J_{(q'+m')m} \\
&= \sum_{q'} \sum_{m'} \sum_J \left(\sum_q \langle j_1 q, j_2(m-q)|jm\rangle\langle j_1 q, j_2(m-q)|Jm\rangle\right) \\
\times\ &\langle j_1 q', j_2 m'|J(q'+m')\rangle\ D^J_{(q'+m')m}\ \hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2 m'\rangle \\
&= \sum_{q'} \sum_{m'} \sum_J \delta_{jJ}\langle j_1 q', j_2 m'|J(q'+m')\rangle D^J_{(q'+m')m}\hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2 m'\rangle \\
&= \sum_{q'} \sum_{m'} \langle j_1 q', j_2 m'|j(q'+m')\rangle D^j_{(q'+m')m}\hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2 m'\rangle. \qquad (185)
\end{aligned}
$$

令 $q'+m'=n$ 后，我们得到

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{R}}\widetilde{\psi}_{jm} &= \sum_n \sum_{q'} \langle j_1 q', j_2(n-q')|jn\rangle D^j_{nm}\hat{T}^{j_1}_{q'}|j_2(n-q')\rangle \\
&= \sum_n D^j_{nm}\widetilde{\psi}_{jn}. \qquad (186)
\end{aligned}
$$

这就是我们要证明的。

3.3.2 Wigner-Eckart **定理**

下面，我们用以上结果来证明 Wigner–Eckart 定理。

定理 3.3.2: 令 $\{\hat{T}^{j_2}_q\}$ 为一组 j_2 阶张量算符，则我们有

$$
\langle \tilde{\alpha}' j_1 m'|\hat{T}^{j_2}_q|\tilde{\alpha} j_3 m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2j_1+1}}\langle j_2 q, j_3 m|j_1 m'\rangle\langle \tilde{\alpha}' j_1\|\hat{T}^{j_2}\|\tilde{\alpha} j_3\rangle. \qquad (187)
$$

这里 $\langle \tilde{\alpha}' j_1\|\hat{T}^{j_2}\|\tilde{\alpha} j_3\rangle$ 称为 $\hat{T}^{j_2}$ 的约化矩阵，它不依赖于磁量子数 m', m 和 q 。

这一定理表明，不可约张量算符 T^j_q 的矩阵元对磁量子数的依赖关系，完全由一个 C.-G. 系数决定。

证：我们从恒等式

$$\int d\Omega \hat{\mathcal{R}}^{-1}(\Omega)\hat{\mathcal{R}}(\Omega) = \int d\Omega \hat{I} = 8\pi^2 \hat{I} \tag{188}$$

出发。取上式两边的矩阵元后有

$$\int d\Omega \langle \widetilde{\alpha}' j_1 m' | \hat{\mathcal{R}}^{-1}(\alpha,\beta,\gamma)\hat{\mathcal{R}}(\alpha,\beta,\gamma) | \widetilde{\psi}_{jm}(\widetilde{\alpha})\rangle = 8\pi^2 \langle \widetilde{\alpha}' j_1 m' | \widetilde{\psi}_{jm}(\widetilde{\alpha})\rangle. \tag{189}$$

上式的左边可进一步写为

$$\begin{aligned}
& \int d\Omega \langle \widetilde{\alpha}' j_1 m' | \hat{\mathcal{R}}^{\dagger}\hat{\mathcal{R}} | \widetilde{\psi}_{jm}(\widetilde{\alpha})\rangle \\
= & \sum_n \sum_l \int\int\int \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma \overline{D}^{j_1}_{nm'}(\alpha,\beta,\gamma) D^{j}_{lm}(\alpha,\beta,\gamma) \langle \widetilde{\alpha}' j_1 n | \widetilde{\psi}_{jl}(\widetilde{\alpha})\rangle \\
= & \sum_n \sum_l \frac{8\pi^2}{2j_1+1} \delta_{j_1,j}\delta_{n,l}\delta_{m',m} \langle \widetilde{\alpha}' j_1 n | \widetilde{\psi}_{jl}(\widetilde{\alpha})\rangle \\
= & \sum_n \frac{8\pi^2}{2j_1+1} \delta_{j_1,j}\delta_{m',m} \langle \widetilde{\alpha}' j_1 n | \widetilde{\psi}_{j_1 n}(\widetilde{\alpha})\rangle.
\end{aligned} \tag{190}$$

现在，我们再考虑方程 (189) 的右边。

$$8\pi^2 \langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \widetilde{\psi}_{jm}(\widetilde{\alpha})\rangle = 8\pi^2 \sum_q \langle j_2 q, j_3 (m-q) | jm\rangle \langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \hat{T}^{j_2}_q | \widetilde{\alpha}, j_3 (m-q)\rangle. \tag{191}$$

因此，我们有

$$\begin{aligned}
& \frac{8\pi^2}{2j_1+1} \delta_{j_1,j}\delta_{m',m} \sum_n \langle \widetilde{\alpha}', j_1 n | \widetilde{\psi}_{j_1 n}(\widetilde{\alpha})\rangle \\
= & 8\pi^2 \sum_q \langle j_2 q, j_3 (m-q) | jm\rangle \langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \hat{T}^{j_2}_q | \widetilde{\alpha}, j_3 (m-q)\rangle.
\end{aligned} \tag{192}$$

我们要从此方程中解出 $\langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \hat{T}^{j_2}_q | \widetilde{\alpha}, j_3 \widetilde{m}\rangle$ 来。它由下式给出

$$\langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \hat{T}^{j_2}_q | \widetilde{\alpha}, j_3 \widetilde{m}\rangle = \langle j_2 q,\ j_3 \widetilde{m} | j_1 m'\rangle \left(\frac{1}{2j_1+1} \sum_\mu \langle \widetilde{\alpha}', j_1 \mu | \widetilde{\psi}_{j_1 \mu}(\widetilde{\alpha})\rangle \right). \tag{193}$$

实际上，将它代入上面的方程后我们得到

$$8\pi^2 \sum_q \langle j_2 q, j_3 (m-q) | jm\rangle \langle \widetilde{\alpha}', j_1 m' | \hat{T}^{j_2}_{q_2} | \widetilde{\alpha}, j_3 (m-q)\rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= 8\pi^2 \sum_q \langle j_2 q, j_3(m-q)|jm\rangle \langle j_2 q,\ j_3(m-q)|j_1 m'\rangle \left[\frac{1}{2j_1+1}\sum_\mu \langle \widetilde{\alpha}', j_1\mu|\widetilde{\psi}_{j_1\mu}(\widetilde{\alpha})\rangle\right] \\
&= \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\sum_q \langle j_2 q, j_3(m-q)|jm\rangle \langle j_2 q, j_3(m-q)|j_1 m'\rangle \sum_\mu \langle \widetilde{\alpha}', j_1\mu|\widetilde{\psi}_{j_1\mu}(\widetilde{\alpha})\rangle \\
&= \frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{j,j_1}\delta_{m,m'}\sum_\mu \langle \widetilde{\alpha}', j_1\mu|\widetilde{\psi}_{j_1\mu}(\widetilde{\alpha})\rangle. \qquad (194)
\end{aligned}
$$

这与上式的左边完全一致。现在我们令

$$
\frac{1}{\sqrt{2j_1+1}}\sum_\mu \langle \widetilde{\alpha}' j_1\mu|\widetilde{\psi}_{j_1\mu}(\widetilde{\alpha})\rangle \equiv \langle \widetilde{\alpha}' j_1\|\hat{T}^{j_2}\|\widetilde{\alpha} j_3\rangle, \qquad (195)
$$

则 Wigner–Eckart 定理得证。

做为一个特例，我们在练习 3 和 5 中要求证明 $\langle j'\|\hat{J}\|j\rangle = \delta_{j',j}\sqrt{j(j+1)(2j+1)}$。证明的过程中，需用一些关于 C.-G. 系数的知识。有关的信息可以在曾谨言著 "量子力学 I" 的 345 页上的表 10.1(b) 中找到。

Wigner–Eckart 定理的用途有二：一是用来证明其他有用的定理；二是用来计算一些矩阵元的比值。下面，让我们来看一下它在第一方面的一些应用。

3.3.2-1 一阶张量的投影定理，矢量模型

在一些问题中，我们已有两个角动量，例如 $\hat{\mathbf{L}}$ 和 $\hat{\mathbf{S}}$，耦合在一起。此时，$\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{L}^2$ 和 $\hat{S}^2$ 是一组好量子数，但 $\hat{L}_z$ 与 $\hat{S}_z$ 都不再是守恒量。然而在一些问题中，我们恰恰需要计算形如 $\langle JJ_zLS|\hat{S}_z|JJ_zLS\rangle$ 这样的矩阵元。此时，下面的投影公式就十分有用。

$$
\delta_{J',J}\delta_{M',(M+\mu)}\langle J'M'|\hat{T}^1_\mu|JM\rangle = \frac{\langle JM'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle}{J(J+1)}. \qquad (196)
$$

证：先考虑 $\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle$ 。

$$
\begin{aligned}
&\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J}\cdot\hat{T})|JM\rangle = \sum_m (-1)^m \langle J'M'|\hat{J}_\mu \hat{J}_m \hat{T}^1_{-m}|JM\rangle \\
&= \sum_m (-1)^m \langle J'M'|\hat{J}_\mu \hat{T}^1_{-m}\hat{J}_m|JM\rangle + \sum_m (-1)^m \langle J'M'|\hat{J}_\mu \left[\hat{J}_m, \hat{T}^1_{-m}\right]|JM\rangle. \qquad (197)
\end{aligned}
$$

我们要证明这后面一项实际上为零。我们有

$$
\sum_m (-1)^m \langle J'M'|\hat{J}_\mu \left[\hat{J}_m, \hat{T}^1_{-m}\right]|JM\rangle
$$

$$
\begin{aligned}
&= (-1)^1\langle J'M'|\hat{J}_\mu\left[\hat{J}_1,\hat{T}^1_{-1}\right]|JM\rangle + (-1)^0\langle J'M'|\hat{J}_\mu\left[\hat{J}_0,\hat{T}^1_0\right]|JM\rangle \\
&+ (-1)^{(-1)}\left\langle J'M'\left|\hat{J}_\mu\left[\hat{J}_{-1},\hat{T}^1_1\right]\right|JM\right\rangle \\
&= (-1)\left\langle J'M'\left|\hat{J}_\mu\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left[\hat{J}_+,\hat{T}^1_{-1}\right]\right|JM\right\rangle \\
&+ \langle J'M'|\hat{J}_\mu\left[\hat{J}_z,\hat{T}^1_0\right]|JM\rangle + (-1)\left\langle J'M'\left|\hat{J}_\mu\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left[\hat{J}_-,\hat{T}^1_1\right]\right|JM\right\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{1\times 2-(-1)\times 0}\langle J'M'|\hat{J}_\mu\hat{T}^1_0\,|JM\rangle \\
&+ \langle J'M'|\hat{J}_\mu\,0\,\hat{T}^1_0|JM\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{1\times 2-1\times 0}\,\langle J'M'|\hat{J}_\mu\hat{T}^1_0\,|JM\rangle \\
&\equiv 0. \qquad (198)
\end{aligned}
$$

因此我们有

$$
\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle = \sum_m (-1)^m\langle J'M'|\hat{J}_\mu\hat{T}^1_{-m}\hat{J}_m|JM\rangle. \qquad (199)
$$

插入单位算符 $\hat{I}=\sum_{J,\,M}|JM\rangle\langle JM|$ 后有

$$
\begin{aligned}
&\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle \\
&= \sum_m(-1)^m\sum_{J'',M''}\sum_{J''',M'''}\langle J'M'|\hat{J}_\mu|J''M''\rangle\langle J''M''|\hat{T}^1_{-m}|J'''M'''\rangle\langle J'''M'''|\hat{J}_m|JM\rangle \\
&= \sum_{J'',M''}\sum_{J''',M'''}\sum_m(-1)^m\delta_{J',J''}\delta_{J,J'''}\langle J'M'|\hat{J}_\mu|J'M''\rangle\langle J'M''|\hat{T}^1_{-m}|JM'''\rangle\langle JM'''|\hat{J}_m|JM\rangle \\
&= \sum_{M''}\sum_{M'''}\sum_m(-1)^m\langle J'M'|\hat{J}_\mu|J'M''\rangle\langle J'M''|\hat{T}^1_{-m}|JM'''\rangle\langle JM'''|\hat{J}_m|JM\rangle \\
&= \sum_{M''}\sum_{M'''}\sum_m(-1)^m\delta_{M',(\mu+M'')}\delta_{M''',(m+M)} \\
&\times \langle J'M'|\hat{J}_\mu|J'M''\rangle\langle J'M''|\hat{T}^1_{-m}|JM'''\rangle\langle JM'''|\hat{J}_m|JM\rangle \\
&= \sum_m(-1)^m\langle J'M'|\hat{J}_\mu|J'(M'-\mu)\rangle\langle J'(M'-\mu)|\hat{T}^1_{-m}|J(M+m)\rangle \\
&\times \langle J(M+m)|\hat{J}_m|JM\rangle. \qquad (200)
\end{aligned}
$$

对于上式中的每一个矩阵元使用 Wigner-Eckert 定理并利用关系式

$$
\langle J'\|\hat{J}\|J\rangle = \delta_{J,J'}\sqrt{J(J+1)(2J+1)}, \qquad (201)
$$

我们得到

$$
\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle
$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_m (-1)^m \langle 1\mu, J'(M'-\mu)|J'M'\rangle \sqrt{J'(J'+1)} \\
&\times \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} \langle 1(-m), J(M+m)|J'(M'-\mu)\rangle \langle J'\|\hat{T}\|J\rangle \\
&\times \langle 1m, JM|J(M+m)\rangle \sqrt{J(J+1)}. \qquad (202)
\end{aligned}
$$

对于第三个 C.-G. 系数使用恒等式

$$
\langle 1m, JM|J(M+m)\rangle = (-1)^m \langle 1(-m), J(M+m)|JM\rangle \qquad (203)
$$

(我们下面给出它的证明) 后，我们进一步得到

$$
\begin{aligned}
&\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle \\
&= \sum_m \sqrt{\frac{J'(J'+1)J(J+1)}{2J'+1}} \langle 1\mu, J'(M'-\mu)|J'M'\rangle \\
&\times \langle 1(-m), J(M+m)|J'(M'-\mu)\rangle \langle 1(-m), J(M+m)|JM\rangle \langle J'\|\hat{T}\|J\rangle \\
&= \sqrt{\frac{J'(J'+1)J(J+1)}{2J'+1}} \langle 1\mu, J'(M'-\mu)|J'M'\rangle \\
&\times \langle J'\|\hat{T}\|J\rangle \sum_m \langle 1(-m), J(M+m)|J'(M'-\mu)\rangle \langle 1(-m), J(M+m)|JM\rangle \\
&= \frac{J(J+1)}{\sqrt{2J+1}} \langle 1\mu, J(M'-\mu)|JM'\rangle \langle J'\|\hat{T}\|J\rangle \delta_{J',J} \delta_{(M'-\mu),M} \\
&= \frac{J(J+1)}{\sqrt{2J+1}} \langle 1\mu, JM|J(M+\mu)\rangle \langle J'\|\hat{T}\|J\rangle \delta_{J',J} \delta_{M',(M+\mu)}. \qquad (204)
\end{aligned}
$$

再一次使用 Wigner–Eckart 定理后，我们得到

$$
\begin{aligned}
&\langle J'M'|\hat{J}_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle = J(J+1)\delta_{J',J}\delta_{M',(M+\mu)} \langle J(M+\mu)|\hat{T}^1_\mu|JM\rangle \\
&= J(J+1)\delta_{J',J}\delta_{M',M+\mu} \langle JM'|\hat{T}^1_\mu|JM\rangle. \qquad (205)
\end{aligned}
$$

两边相除 $J(J+1)$ 后，我们即可得到一阶张量算符的投影公式。

附录：我们现在证明公式

$$
\langle 1m, JM|J(M+m)\rangle. = (-1)^m \langle 1(-m), J(M+m)|JM\rangle. \qquad (206)
$$

根据 Wigner-Eckert 定理，我们有

$$
\langle JM'|J^1_{-m}|JM\rangle = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \langle 1(-m), JM|JM'\rangle \langle J\|\hat{J}\|J\rangle. \qquad (207)
$$

上式的左边为一实数，而 C.-G. 系数亦为实数。因此 $\langle J\|\hat{J}\|J\rangle$ 必为实数。现在我们取上式的复共轭后有

$$\begin{aligned}
&\langle JM'|J^1_{-m}|JM\rangle = \overline{\langle JM'|J^1_{-m}|JM\rangle} = \langle JM|(J^1_{-m})^\dagger|JM'\rangle \\
= \;& (-1)^m\langle JM|J^1_m|JM'\rangle = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2J+1}}\langle 1m, JM'|JM\rangle\langle J\|\hat{J}\|J\rangle \\
= \;& \frac{1}{\sqrt{2J+1}}\langle 1(-m), JM|JM'\rangle\langle J\|\hat{J}\|J\rangle. \qquad (208)
\end{aligned}$$

比较两边后，我们即得到公式 (206) 。

3.3.2-2 **因式分解公式**

为了能够有效的利用我们得到的公式，下面的因式分解公式是很有用的。

$$\langle JM'|J_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle = \langle JM'|J_\mu|JM\rangle\langle J\|(\hat{J},\hat{T})\|J\rangle\frac{1}{\sqrt{2J+1}}. \qquad (209)$$

证：插入单位分解后我们有

$$\begin{aligned}
&\langle JM'|J_\mu(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle = \sum_{J'}\sum_{M''}\langle JM'|J_\mu|J'M''\rangle\langle J'M''|(\hat{J},\hat{T})|JM\rangle \\
= \;& \sum_{J'}\sum_{M''}\Big(\langle JM'|J_\mu|J'M''\rangle\delta_{J,J'}\delta_{M',(M''+\mu)}\Big) \\
\times \;& \frac{1}{\sqrt{2J'+1}}\langle 00, JM|J'M''\rangle\langle J'\|(\hat{J},\hat{T})\|J\rangle \\
= \;& \sum_{J'}\sum_{M''}\frac{1}{\sqrt{2J'+1}}\langle JM'|\hat{J}_\mu|JM''\rangle\delta_{J,J'}\delta_{M',(M''+\mu)}\delta_{M,M''}\langle J\|(\hat{J},\hat{T})\|J\rangle \\
= \;& \frac{1}{\sqrt{2J+1}}\langle JM'|\hat{J}_\mu|JM\rangle\delta_{M',(M+\mu)}\langle J\|(\hat{J},\hat{T})\|J\rangle. \qquad (210)
\end{aligned}$$

这就是我们要证明的公式。将它代入 $\langle JM'|\hat{T}^1_\mu|JM\rangle$ 的表达式后，我们最后得到

$$\delta_{J',J}\delta_{M',(M+\mu)}\langle JM'|\hat{T}^1_\mu|JM\rangle = \frac{\langle J\|(\hat{J},\hat{T})\|J\rangle}{J(J+1)\sqrt{2J+1}}\langle JM'|\hat{J}_\mu|JM\rangle. \qquad (211)$$

例 3.3.2: 在一个原子中，设诸电子自旋之和为 $\hat{S}$，轨道角动量之和为 $\hat{L}$，则其总角动量为 $\hat{J}=\hat{L}+\hat{S}$。我们知道，一组好的量子数是 $(\hat{J}^2,\hat{J}_z,\hat{L}^2,\hat{S}^2)$。但在许多问题中，我们需要计算此原子的磁矩 μ。它被定义为 $\mu=\langle JJLS|\hat{\mu}_z|JJLS\rangle \equiv g_J J$.

这里

$$\hat{\mu}_z = \frac{e\hbar}{2mc}(\hat{L}_z + \hat{\sigma}_z) = \frac{e\hbar}{2mc}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = \mu_0(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z). \tag{212}$$

为了计算 μ, 我们使用上面证明的投影公式

$$\begin{aligned} \mu &= \langle JJLS|\hat{\mu}_z|JJLS\rangle = \frac{\langle JLS\|(\hat{J},\hat{\mu})\|JLS\rangle}{J(J+1)\sqrt{2J+1}}\langle JJLS|\hat{J}_z|JJLS\rangle \\ &= \frac{\langle JLS\|(\hat{J},\hat{\mu})\|JLS\rangle}{(J+1)\sqrt{2J+1}}. \end{aligned} \tag{213}$$

另一方面，我们有

$$\begin{aligned} \langle JLS\|(\hat{J},\hat{\mu})\|JLS\rangle &= \sqrt{2J+1}\frac{1}{\langle JJ,00|JJ\rangle}\langle JJLS|(\hat{J},\hat{\mu})|JJLS\rangle \\ &= \sqrt{2J+1}\langle JJLS|(\hat{J},\hat{\mu})|JJLS\rangle \\ &= \sqrt{2J+1}\,\mu_0\langle JJLS|\hat{J}\cdot\hat{L} + 2\hat{J}\cdot\hat{S}|JJLS\rangle \\ &= \sqrt{2J+1}\,\mu_0\langle JJLS|\hat{J}\cdot\hat{J} + \hat{J}\cdot\hat{S}|JJLS\rangle. \end{aligned} \tag{214}$$

由于 $\langle JJLS|\hat{J}^2|JJLS\rangle = J(J+1)$ 以及 $\hat{J}\cdot\hat{S} = \hat{L}\cdot\hat{S} + \hat{S}^2$, 代入后我们有

$$\begin{aligned} &\langle JLS\|(\hat{J},\hat{\mu})\|JLS\rangle = \sqrt{2J+1}\,\mu_0\left[J(J+1) + S(S+1) + \langle JJ|\hat{L}\cdot\hat{S}|JJ\rangle\right] \\ =\ &\sqrt{2J+1}\,\mu_0\left[J(J+1) + S(S+1) + \frac{1}{2}\langle JJLS|(\hat{L}+\hat{S})^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2|JJLS\rangle\right] \\ =\ &\sqrt{2J+1}\,\mu_0\left[J(J+1) + S(S+1) + \frac{1}{2}J(J+1) - \frac{1}{2}L(L+1) - \frac{1}{2}S(S+1)\right] \\ =\ &\sqrt{2J+1}\,\mu_0\left[\frac{3}{2}J(J+1) - \frac{1}{2}L(L+1) + \frac{1}{2}S(S+1)\right]. \end{aligned} \tag{215}$$

代入 μ 的表达式，我们最后得到

$$\mu = \frac{\mu_0}{J+1}\left[\frac{3}{2}J(J+1) - \frac{1}{2}L(L+1) + \frac{1}{2}S(S+1)\right]. \tag{216}$$

练习一：

习题集： 6.53 ， 6.55 ， 6.56 ， 6.59 ， 6.65 。

练习二：

教科书：教科书 235 页至 239 页上练习 3 ， 5 ， 7 。

习题集： 6.63 ， 6.64 。

第四章、量子力学体系的对称性

在物理学的研究中，若体系具有某种空间，时间或内部自由度的对称性时，则我们对它们的分析往往可以简化。更为重要的是，这些对称性会导致某些守恒的力学量。例如，当体系不处在外场中时，具有平移不变对称性。此时可以证明，体系的总动量是守恒的。而当外场是各向同性，即 $V(\vec{r}) = V(r)$ 时，体系的总角动量是一个守恒量。有关的证明可以参见第七章第二节的附录。

$ 4.1 量子力学的守恒量

对于一个量子体系而言，参照系的改变 $\mathbf{r}' = \hat{\rho}(\mathbf{r})$ 会相应地引起体系波函数的改变，而其改变规律由下式决定

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi'(\hat{\rho}(\mathbf{r})) = \psi(\mathbf{r}). \tag{1}$$

因此，这一改变可由 Hilbert 空间中一个线性算符

$$\hat{Q}\psi = \psi' \tag{2}$$

给出。我们要求这一算符为一一对应的，且不显含时间。这样，$\hat{Q}$ 有逆存在，记作 $\hat{Q}^{-1}$ 。

在引入算符 $\hat{Q}$ 之后，我们可以将一个量子力学在操作 $\hat{\rho}$ 下不变的条件表述如下。设体系的哈密顿量为 $\hat{H}$ 。它是整个 Hilbert 空间中的一个线性厄密算符。而空间中的一个向量 $|\psi(t)\rangle$ 是该量子体系的一个容许态当且仅当它满足 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{3}$$

现在，将 $|\psi(t)\rangle = \hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle$ 代入此方程后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle\right) = \hat{H}\left(\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle\right). \tag{4}$$

将公式 (4) 两边左乘 $\hat{Q}$ 后，我们有

$$i\hbar\hat{Q}\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle = \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle. \tag{5}$$

由于 $\hat{Q}$ 与时间无关，故等式

$$\hat{Q}\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}^{-1} = \frac{\partial}{\partial t} \tag{6}$$

成立。因此，上式可以被重新写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'(t)\rangle = \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle = \widetilde{H}|\psi'(t)\rangle. \tag{7}$$

一般而言，$\widetilde{H} \neq \hat{H}$。但若我们要求 $\hat{\rho}$ 是体系的一个对称变换，即 $|\psi'(t)\rangle$ 也是该体系的一个容许状态时，则公式 (3) 和 (7) 告诉我们，关系式

$$\widetilde{H} \equiv \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1} = \hat{H} \tag{8}$$

必须成立。这一条件等价于

$$[\hat{H},\, \hat{Q}] = 0. \tag{9}$$

它是我们判断一个给定的操作 $\hat{\rho}$ 是否是体系的一个对称操作的基本方程。

可以证明，一个给定哈密顿量 $\hat{H}$ 的全体对称操作 $\{\hat{\rho}\}$ 构成一个群，称为体系的对称群。

以上给出的关于一个操作是否是体系的对称操作的判据在理论推导上很有用，但在实际工作中并非很实用。当 $\hat{H}$ 仅与坐标有关时，可以给出一个更为实用的判据。为此，我们考虑 Schrödinger 方程在坐标表象中的表示。

将方程 (3) 的两边与 $\langle\mathbf{r}|$ 做内积后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t) = \langle\mathbf{r}|\hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{10}$$

引入单位分解

$$\hat{I} = \int d\mathbf{r}_1\, |\mathbf{r}_1\rangle\langle\mathbf{r}_1| \tag{11}$$

后，上式的右边可以进一步被写作

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t) &= \int d\mathbf{r}_1\, \langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}_1\rangle\langle\mathbf{r}_1|\psi(t)\rangle \\ = \int d\mathbf{r}_1\, \langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}\rangle\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1,\, t) &= \hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},\, t). \end{aligned} \tag{12}$$

这里，我们用到了哈密顿量是一个定域算符这一事实。同理，将方程 (7) 的两边与 $\langle \mathbf{r}'|$ 做内积后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\mathbf{r}',\,t)=\widetilde{H}(\mathbf{r}')\psi'(\mathbf{r}',\,t). \tag{13}$$

将公式 (1) 中的等式和关系式 $\widetilde{H}=\hat{H}$ 代入上式后，我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\,t)=\hat{H}(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r},\,t). \tag{14}$$

将这一结果与公式 (12) 做比较后，我们立刻得到

$$\hat{H}(\mathbf{r}')=\hat{H}(\hat{\rho}(\mathbf{r}))=\hat{H}(\mathbf{r}). \tag{15}$$

它被解释作，做完变换后，$\hat{H}(\mathbf{r}')$ 对于 $\mathbf{r}'$ 的依赖形式与变换前的哈密顿量 $\hat{H}(\mathbf{r})$ 对于 $\mathbf{r}$ 的依赖形式是完全一样的。这是此一量子力学体系对于操作 $\hat{\rho}$ 是不变的这一事实在坐标表象中的表现形式。

例题 4.1.1: *考虑哈密顿量*

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}xy. \tag{16}$$

这一哈密顿量在坐标变换 $\mathbf{r}'=\hat{P}(\mathbf{r})=-\mathbf{r}$ 下是不变的。即我们有

$$\begin{aligned}\hat{H}\,(\mathbf{r}') &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx'^2}+\frac{1}{2}x'y'\\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d(-x)^2}+\frac{1}{2}(-x)(-y)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}xy\\ &= \hat{H}(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{17}$$

因此，空间反射是这个哈密顿量的对称变换。又由于 $\hat{P}^2=\hat{I}$，我们有 $\hat{P}=\hat{P}^{-1}$。因此，$\hat{H}$ 的对称群 (对称子群) 为一个二阶循环群 $(\hat{P},\hat{I})$。

例题 4.1.2: *考虑在中心势场中运动的单粒子量子体系的哈密顿量*

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r). \tag{18}$$

它在坐标转动下是不变的，即对任一转动 $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r})=\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13}\\ r_{21} & r_{22} & r_{23}\\ r_{31} & r_{32} & r_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\mathbf{r}', \tag{19}$$

我们有

$$\hat{H}(\mathbf{r}') = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)+V(r')$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)=\hat{H}(\mathbf{r}). \tag{20}$$

因此，当粒子是在中心势场中运动时，$\hat{H}$ 的对称群为三维空间转动群 $SO(3)$。

量子力学波函数的统计解释对变换 $\hat{Q}$ 的可能形式加上了一个很重要的约束。我们要求

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{21}$$

对于任意 Schrödinger 方程的解都成立。这等价于说，对于任何两个解 ψ 和 ϕ，关系式

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle, \tag{22}$$

或是

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\phi\rangle = \overline{\langle\psi|\phi\rangle} \tag{23}$$

成立。若前一条件满足，则 $\hat{Q}$ 称为一个酉正变换。此时我们有

$$\hat{Q}(a\phi_1+b\phi_2) = a\hat{Q}\phi_1+b\hat{Q}\phi_2. \tag{24}$$

即 $\hat{Q}$ 为一线性变换。而当第二个条件满足时，$\hat{Q}$ 被称为反酉正变换，即

$$\hat{Q}(a\phi_1+b\phi_2) = \overline{a}\hat{Q}\phi_1+\overline{b}\hat{Q}\phi_2. \tag{25}$$

对于 $\hat{H}$ 的酉正变换，我们有下面的 Wigner 定理。

定理 4.1 (Wigner): 若 $\hat{H}$ 有一个酉正对称变换 $\hat{Q}$，则必存在一个相对应的守恒量 $\hat{F}$。也就是说，$\hat{F}$ 在体系的任何一个态 (不一定是定态) 下的平均值和测量值的几率分布都不随时间变化.

证：当 $\hat{H}$ 的对称变换为分立的时，这个守恒的力学量往往就是变换本身。例如，对于空间反射变换 $\hat{P}$，我们有

$$\langle\hat{P}\psi|\hat{P}\phi\rangle = \langle\psi|\hat{P}^\dagger\hat{P}|\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle. \tag{26}$$

因此，$\hat{P}^\dagger\hat{P}=\hat{I}$，或是 $\hat{P}^\dagger=\hat{P}^{-1}$，即 $\hat{P}$ 是酉正的。另一方面，我们又有 $\hat{P}^{-1}=\hat{P}$。因此，$\hat{P}^\dagger=\hat{P}$，即 $\hat{P}$ 是厄密的。

任取 Schrödinger 方程的一解 $\phi(\mathbf{r})$。由于 $\hat{P}$ 是 $\hat{H}$ 的对称变换，$\hat{P}\phi(\mathbf{r},t)=\phi(-\mathbf{r},t)$ 也是 Schrödinger 方程的一个解。若定义

$$\phi_+=[\phi(\mathbf{r},t)+\phi(-\mathbf{r},\,t)]\,,\quad \phi_-=[\phi(\mathbf{r},t)-\phi(-\mathbf{r},t)]\,, \tag{27}$$

则我们有

$$\hat{P}\phi_+=\phi_+,\quad \hat{P}\phi_-=-\phi_-, \tag{28}$$

即 ϕ_+ 和 ϕ_- 分别为 $\hat{P}$ 的本征值为 1 和 -1 的本征态。它们显然不随时间变化。

当 $\hat{H}$ 的一组对称酉正变换构成一个连续变换群时，情况要稍微复杂一点。根据 Stone 定理，此时 $\hat{Q}(\theta_1,\theta_2,\cdots\theta_N)$ 可被写作

$$\hat{Q}(\theta_1,\theta_2,\cdots\theta_N)=\exp\left[i\hat{A}_1\theta_1+i\hat{A}_2\theta_2+\cdots+i\hat{A}_N\theta_N\right]. \tag{29}$$

这里 $\hat{A}_i$ 为一些不显含时间的厄密算符。

现在我们取一组特殊的参量 $(\theta_1=0,\cdots,\theta_i=\delta,\cdots,\theta_N=0)$，并令 δ 为一无穷小。此时，方程

$$\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}=\hat{H} \tag{30}$$

可改写为

$$(1-i\hat{A}_i\delta)\hat{H}(1+i\hat{A}_i\delta)\cong\hat{H}. \tag{31}$$

化简后有

$$\hat{H}-i\delta\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]+O(\delta^2)\cong\hat{H}. \tag{32}$$

令 $\delta\to0$ 后，我们得到

$$\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]=0. \tag{33}$$

我们先来证明 $\hat{A}_i$ 是一个守恒量。按定义我们有

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle &= \langle\dot{\psi}|\hat{A}_i|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{A}_i|\dot{\psi}\rangle\\ &= \left\langle\psi\left|\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\right)^\dagger\hat{A}_i\right|\psi\right\rangle+\left\langle\psi\left|\hat{A}_i\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\right)\right|\psi\right\rangle\\ &= -\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi\left|\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]\right|\psi\right\rangle=0.\end{aligned} \tag{34}$$

因此 $\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle$ 为一不随时间改变的常量。

再考虑 $\hat{A}_i$ 的观测值的几率分布。由于 $\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]=0$，我们可以取 $\hat{A}_i$ 和 $\hat{H}$ 的一组共同本征态 $\{\psi\,(E_n,\,\lambda_m)=\psi_{nm}\}$。现在，Schrödinger 方程的一个一般解可被写作

$$\psi(\mathbf{r},\,t)=\sum_n\sum_m a_{nm}\exp\left[-\frac{iE_nt}{\hbar}\right]\psi_{nm}(\mathbf{r}). \tag{35}$$

这里，系数 $\{a_{nm}\}$ 并不依赖于时间。因此，$\hat{A}_i$ 的平均值可被写为

$$\begin{aligned}
&\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle\\
=&\sum_{n_1}\sum_{m_1}\sum_{n_2}\sum_{m_2}a^*_{n_1m_1}a_{n_2m_2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{n_1}-E_{n_2})t\right]\langle\psi_{n_1m_1}|\hat{A}_i|\psi_{n_2m_2}\rangle\\
=&\sum_{n_1}\sum_{m_1}\sum_{n_2}\sum_{m_2}a^*_{n_1m_1}a_{n_2m_2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{n1}-E_{n2})t\right]\lambda_{m_2}\delta_{n_1n_2}\delta_{m_1m_2}\\
=&\sum_m\sum_n\lambda_m\mid a_{nm}\mid^2=\sum_m\lambda_m\rho(\lambda_m).
\end{aligned} \tag{36}$$

这里 $\rho(\lambda_m)=\sum_n\mid a_{nm}\mid^2$ 定义为算符 $\hat{A}_i$ 取值为 λ_m 的几率分布。这是由于它显然是一个非负的量。其次，若对于指标 m 求和，则我们得到

$$\sum_m\rho(\lambda_m)=\sum_m\sum_n|a_{nm}|^2=\langle\psi(\mathbf{r},\,t)|\psi(\mathbf{r},\,t)\rangle=1. \tag{37}$$

因此，它是一个几率分布函数，并且不随时间变化。

需要在这里指出的是，尽管每个 $\hat{A}_i$ 都与 $\hat{H}$ 对易，但它们之间可能并不对易，即 $[\hat{A}_i,\hat{A}_j]\neq0$。此时 $\hat{H}$ 不可能与它们之中的每一个都被同时对角化。然而一般来说，$\hat{H}$ 与 $\hat{A}_1^2+\hat{A}_2^2+\cdots+\hat{A}_N^2$ 是对易的。

对于反酉正算符，Stone 定理不再适用。因此，Wigner 定理不再成立。即对于反酉正变换 $\hat{Q}$，一般不存在什么守恒的力学量。

例 4.1.3: 空间平移不变性

当体系不处在外场中时，具有平移不变性。此时，相应的平移算符定义为

$$\hat{D}(\delta\mathbf{r})=\exp[-i\delta\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar]. \tag{38}$$

它与哈密顿量是对易的。因此，其无穷小生成元

$$\hat{\mathbf{p}}=\frac{\hbar}{i}\hat{\nabla} \tag{39}$$

是与 $\hat{H}$ 对易的，即 $\hat{\mathbf{p}}$ 为一守恒量。

§4.2 量子态的分类与对称性

设 $G=\{\hat{\rho}\}$ 为 $\hat{H}$ 的对称群。则与 $\hat{H}$ 的某一本征值 E_i 对应的全部本征函数构成 G 的一个表示空间。事实上，若取一个本征态 $\psi_\nu^i(\nu=1,2,\cdots,f_i)$，并将 $\hat{H}$ 作用在它上面，我们有

$$\hat{H}\psi_\nu^i=E_i\psi_\nu^i. \tag{40}$$

现在，我们考虑态

$$\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{Q}\psi_\nu^i. \tag{41}$$

将 $\hat{H}$ 作用其上后有

$$\hat{H}\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{H}(\hat{Q}\psi_\nu^i)=\hat{Q}(\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q})\psi_\nu^i=\hat{Q}(\hat{H}\psi_\nu^i)=E_i\hat{Q}\psi_\nu^i=E_i\widetilde{\psi}_\nu^i. \tag{42}$$

即 $\widetilde{\psi}_\nu^i$ 也是 $\hat{H}$ 的一个本征态，且本征值为 E_i。因此，根据量子力学的叠加原理，$\widetilde{\psi}_\nu^i$ 应当为 $\{\psi_1^i,\cdots,\psi_{f_i}^i\}$ 的一个线性叠加，即

$$\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{Q}\psi_\nu^i=\sum_\mu D_{\mu\nu}^i(\hat{Q})\psi_\mu^i. \tag{43}$$

这里 $\{D_{\mu\nu}^i(\hat{Q})\}$ 为展开系数。我们要证明

定理 4.2: $D^i(\hat{Q})$ 构成群 G 的一个 f_i 维线性表示。

证：取 $\hat{Q}_1,\hat{Q}_2\in G$。我们有

$$(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)\psi_\nu^i=\sum_\mu D_{\mu\nu}(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)\psi_\mu^i. \tag{44}$$

另一方面，我们又有

$$\begin{aligned}
\hat{Q}_1\hat{Q}_2\psi_\nu^i &= \hat{Q}_1\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\psi_{\mu_1}^i \\
&= \sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}(\hat{Q}_1\psi_{\mu_1}^i) \\
&= \sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\left(\sum_{\mu_2}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu_2\mu_1}\psi_{\mu_2}^i\right) \\
&= \sum_{\mu_2}\left(\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu_2\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\right)\psi_{\mu_2}^i.
\end{aligned} \tag{45}$$

因此，

$$D^i_{\mu\nu}(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)=\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}=\left[D^i(\hat{Q}_1)D^i(\hat{Q}_2)\right]_{\mu\nu} \tag{46}$$

成立。而 $D^i(\hat{Q})$ 的酉正性则由下式决定

$$\begin{aligned}(\psi^i_\nu,\,\psi^i_\mu) &= \delta_{\nu,\mu}=(\hat{Q}\psi^i_\nu\,,\hat{Q}\psi^i_\mu)=\sum_\alpha\sum_\beta\overline{D}^i(\hat{Q})_{\beta\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}(\psi^i_\beta,\psi^i_\alpha)\\ &= \sum_\alpha\sum_\beta\overline{D}^i(\hat{Q})_{\beta\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}\delta_{\alpha,\beta}=\sum_\alpha\overline{D}^i(\hat{Q})_{\alpha\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}.\end{aligned} \tag{47}$$

因此， $D(\hat{Q})$ 是一个酉正矩阵。

综上所述， $D(\hat{Q})$ 是群 G 的一个酉正表示。证毕。

一般来说，这一变换是不可约的。因此，我们可以将 $\hat{H}$ 的全部本征函数组按照其对称群的不可约表示进行分类。

例 4.2.1: 在有简并的情况下，人们通常取一组守恒量完全集来标定诸简并态。从群论的观点看，这等价于取一串 G 的子群

$$G\supset H\supset K\cdots, \tag{48}$$

然后再研究 G 的不可约酉正表示 $D(\hat{Q})$ 在 H 和 K 上的顺序分解。例如，当哈密顿量具有 $SO(3)$ 转动对称性时，每一条能级 E_l 具有 $2l+1$ 重简并，即有 $2l+1$ 个函数 $\psi^l_1,\cdots,\psi^l_{2l+1}$ 按照 $SO(3)$ 的 l 阶表示

$$D^l_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)=e^{-im'\alpha}d_{m'm}(\beta)e^{-im\gamma} \tag{49}$$

变换。现在，我们取 $SO(3)$ 群的一个 $SO(2)$ 子群，即绕 Z 轴的转动群。这个群是一个 Abel 群。因此，其表示都是一维的，可以记作

$$A_m(\phi)=e^{im\phi},\ \ m=0,\,\pm1,\,\pm2,\cdots. \tag{50}$$

当将 $D^l_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ 限制在 $SO(2)$ 上时，我们有

$$D^l_{m'm}\Big|_{SO(2)} = D^l_{m'm}(\alpha=\phi,\beta=0,\gamma=0)=\begin{pmatrix}e^{il\phi}&0&\cdots&\cdots\\0&e^{i(l-1)\phi}&0&\cdots\\\cdots&0&\ddots&0\\\cdots&\cdots&0&e^{-il\phi}\end{pmatrix}$$

$$= \bigoplus_{m=-l}^{l} A_m(\phi). \tag{51}$$

也就是说 $D^l_{m'm}\big|_{SO(2)}$ 在按 $SO(2)$ 的不可约表示分解后，当 $-l \le m \le l$ 时， A_m 仅出现一次，而其余的不可约表示则不出现。因此，我们很自然的用磁量子数来标志这 $2l+1$ 个简并态。

例 4.2.2: 现在，再让我们回过头来看一下非对称陀螺的转动谱。

我们已知，体系的哈密顿量可写为

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \alpha_1\hat{I}_\xi^2 + \alpha_2\hat{I}_\eta^2 + \alpha_3\hat{I}_\zeta^2 \\
&= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3\hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_\xi^2 - \hat{I}_\eta^2)\right] \\
&= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3\hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right].
\end{aligned} \tag{52}$$

因此，对于任何一个固定的 I ，由于非对角元的性质，我们可以将哈密顿量 $\hat{H}$ 的矩阵分成两个子矩阵。例如，当 $I=3$ 时，我们有

$$\hat{H} = \begin{pmatrix}
k=3 & k=1 & k=-1 & k=-3 & k=2 & k=0 & k=-2 \\
h_{33} & h_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
h_{13} & h_{11} & h_{1(-1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & h_{(-1)1} & h_{(-1)(-1)} & h_{(-1)(-3)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & h_{(-3)(-1)} & h_{(-3)(-3)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & h_{22} & h_{20} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & h_{02} & h_{00} & h_{0(-2)} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{(-2)0} & h_{(-2)(-2)}
\end{pmatrix}. \tag{53}$$

其结果是， $\hat{H}$ 的本征态具有形式

$$\psi_I = a_1 D^3_{k=3} + a_2 D^3_{k=1} + a_3 D^3_{k=-1} + a_4 D^3_{k=-3}, \tag{54}$$

或

$$\psi_{II} = b_1 D^3_{k=2} + b_2 D^3_{k=0} + b_3 D^3_{k=-2}. \tag{55}$$

下面，我们再利用 $\hat{H}$ 的对称性进一步对 ψ_I 和 ψ_{II} 进行分类。显然， $\hat{H}$ 在转动

$$\{e,\ \hat{R}_1 = e^{-i\pi\hat{I}_\xi},\ \hat{R}_2 = e^{-i\pi\hat{I}_\eta},\ \hat{R}_3 = e^{-i\pi\hat{I}_\zeta}\} \tag{56}$$

下是不变的。实际上，这些操作也构成了 $\hat{H}$ 的对称变换群。

这是一个 Abel 群。因此，它有四个类。每一个类对应于一个不等价不可约表示。这些表示可以具体写成

	e	R_1	R_2	R_3
A	1	1	1	1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	1	-1	-1

根据我们讲过的一般性原理，每一个 $\hat{H}$ 的本征态都应按照其中的一个表示变换。下面，让我们看一看当 $I = 3$ 和 $I = 2$ 时，有哪些 $\hat{H}$ 的本征态按恒等表示 A 进行变换。

由于

$$\hat{e}D^I_k = D^I_k,\ \hat{R}_1 D^I_k = (-1)^I D^I_{(-k)},\ \hat{R}_2 D^I_k = (-1)^{I-k} D^I_{(-k)},\ \hat{R}_3 D^I_k = e^{-i\pi k} D^I_k, \tag{57}$$

我们有

$$\begin{aligned}
\hat{R}_3\psi_I &= a_1 e^{-3i\pi} D^3_{k=3} + a_2 e^{-i\pi} D^3_{k=1} + a_3 e^{i\pi} D^3_{k=-1} + a_4 e^{3i\pi} D^3_{k=-3} \\
&= 1\cdot\psi_I \\
&= a_1 D^3_{k=3} + a_2 D^3_{k=1} + a_3 D^3_{k=-1} + a_4 D^3_{k=-3}.
\end{aligned} \tag{58}$$

因此， $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$ 必须成立，即不存在按照表示 A 进行变换的 ψ_I 型波函数。

用同样的办法处理 ψ_{II} ，我们有

$$\begin{aligned}
\hat{R}_1\psi_{II} &= b_1(-1)^3 D^3_{k=-2} + b_2(-1)^3 D^3_{k=0} + b_3(-1)^3 D^3_{k=2} \\
&= 1\cdot\psi_{II} \\
&= b_1 D^3_{k=2} + b_2 D^3_{k=0} + b_3 D^3_{k=2}.
\end{aligned} \tag{59}$$

比较系数后，我们得到 $b_2 = 0,\, b_3 = -b_1$ 。因此，唯一按照表示 A 变换的波函数具有形式

$$\psi_{II} = b_1 \left(D^3_{k=2} - D^3_{k=-2} \right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|3, 2\rangle - |3, -2\rangle \right). \tag{60}$$

现在，我们再来看 $I = 2$ 时的情况。同理，我们有

$$\widetilde{\psi}_I = a_1 D^2_{k=2} + a_2 D^2_{k=0} + a_3 D^2_{k=-2},\ \widetilde{\psi}_{II} = b_1 D^2_{k=1} + b_2 D^2_{k=-1}. \tag{61}$$

假设 $\widetilde{\psi}_I$ 按表示 A 变换。则我们有

$$\begin{aligned} \hat{R}_1 \widetilde{\psi}_I &= a_1 \hat{R}_1 D^2_{k=2} + a_2 \hat{R}_1 D^2_{k=0} + a_3 \hat{R}_1 D^2_{k=-2} \\ &= (-1)^2 \left[a_1 D^2_{k=-2} + a_2 D^2_{k=0} + a_3 D^2_{k=2} \right] \\ &= 1 \cdot \widetilde{\psi}_I \\ &= \left[a_1 D^2_{k=2} + a_2 D^2_{k=0} + a_3 D^2_{k=-2} \right]. \end{aligned} \tag{62}$$

比较两边系数后，我们有 $a_1 = a_3$ 。因此， $\widetilde{\psi}_I$ 应具有形式

$$\widetilde{\psi}_I = D^2_{k=2} + g D^2_{k=0} + D^2_{k=-2}. \tag{63}$$

再来看按照表示 A 变换的 $\widetilde{\psi}_{II}$ 类型的波函数。此时我们有

$$\begin{aligned} \hat{R}_3 \widetilde{\psi}_{II} &= b_1 \hat{R}_3 D^2_{k=1} + b_2 \hat{R}_3 D^2_{k=-1} \\ &= (-1) b_1 D^2_{k=1} + (-1) b_2 D^2_{k=-1} \\ &= 1 \times \widetilde{\psi}_{II} = b_1 D^2_{k=1} + b_2 D^2_{k=-1}. \end{aligned} \tag{64}$$

比较系数后有

$$b_1 = -b_1,\ b_2 = -b_2, \tag{65}$$

即 $b_1 = 0$ 和 $b_2 = 0$ 。也就是说 $\widetilde{\psi}_{II}$ 类型的波函数是不可能按照表示 A 变换的。这样，我们就求得了所有具有 $I = 2$ 量子数的按照表示 A 变换的波函数。

下面，让我们来计算这些态的能量。当 $I = 3$ 时，只有 $\hat{H}$ 的一个本征态按照表示 A 变换。因此，我们直接可得

$$E_A(I = 3)$$

$$= \langle\phi_A|\hat{H}|\phi_A\rangle = \frac{1}{2}\langle(3,2)-(3,-2)|\hat{H}|(3,2)-(3,2)\rangle$$
$$= \frac{1}{2}\left[\langle 3,2|\hat{H}_D|3,2\rangle + \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm D}|3,-2\rangle - \langle 3,2|\hat{H}_{\rm Off}|3,-2\rangle - \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm Off}|3,2\rangle\right] \quad (66)$$

由于 $\hat{H}_{\rm Off}$ 只能联系 k 值相差 2 的两个态，故后面两个矩阵元为零。前面两个矩阵元给出相同的值

$$\langle 3,2|\hat{H}_{\rm D}|3,2\rangle = \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm D}|3,-2\rangle$$
$$= \frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(3\times 4-2^2)+\alpha_3 2^2 = 4(\alpha_1+\alpha_2)+4\alpha_3 = 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3). \quad (67)$$

代入公式 (66) 后，我们有

$$E_A(I=3) = 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3). \quad (68)$$

再来看一下 $I=2$ 时，按表示 A 变换的波函数的能量。取 $\psi_1 =\mid 2,2\rangle, \psi_2 =\mid 2,0\rangle$ 和 $\psi_3 =\mid 2,-2\rangle$，并将 $\hat{H}$ 写为如下的矩阵

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 3(\alpha_1+\alpha_2) & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3 \end{pmatrix}. \quad (69)$$

解此哈密顿量的本征值等价于解方程

$$0 = \begin{vmatrix} \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 3(\alpha_1+\alpha_2)-\lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda \end{vmatrix}$$
$$= \left[\lambda^2 - 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\lambda + 12(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)\right]$$
$$\times \ (\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda). \quad (70)$$

它有一个解

$$\lambda_1 = \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3. \quad (71)$$

将之代入 $\hat{H}$ 后，我们得到线性方程组

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 2\alpha_1+2\alpha_2-4\alpha_3 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = 0, \quad (72)$$

或是

$$\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)x_2=0,\quad \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(x_1+x_3)+(2\alpha_1+2\alpha_2-4\alpha_3)x_2=0. \tag{73}$$

解第一个方程后我们得到

$$x_2=0. \tag{74}$$

带入第二个方程后有 $x_1+x_3=0$，即 $x_1=-x_3$。但这不是我们要的解（我们要找 $x_1=x_3$ 的解）。因此，我们需解方程

$$\lambda^2-4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\lambda+12(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)=0. \tag{75}$$

它有两个解

$$\lambda_{2,3}=2\left[(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\pm\sqrt{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2-3(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)}\right]. \tag{76}$$

将其中任一解代入方程，我们得到

$$\begin{aligned}(\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda_{2,3})x_1+\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)x_2=0,\\ (\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda_{2,3})x_3+\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)x_2=0.\end{aligned} \tag{77}$$

我们看到，对任意非零 x_2，皆有 $x_1=x_3$（当 $x_2=0$ 时，$x_1=x_3=0$ 这不是物理的解）。而这些解是我们要找的。这样，我们最后得到两个本征值

$$E_A^{\pm}(I=2)=2\left[(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\pm\sqrt{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)-3(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)}\right]. \tag{78}$$

而相应的本征函数则按四阶群的表示 A 变换。

§ 4.3 量子体系的对称性与选择定则

下面，让我们来看对称性的另外一个用途，即如何用它来排除一些绝对为零的矩阵元。所有这方面的应用都是基于下面的基本定理。

定理 4.3.1: 设波函数 $\psi_\alpha^i,\phi_\beta^j$（不一定是 $\hat{H}$ 的本征函数）分别按照群 G 的不等价不可约酉正表示 D^i 和 D^j 变换。则它们的内积满足方程

$$(\psi_\alpha^i,\phi_\beta^j)=\delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}C_i. \tag{79}$$

这里 C_i 为一不依赖 α 和 β 的常数。

证：由于

$$(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = (\hat{Q}\psi^i_\alpha, \hat{Q}\phi^j_\beta) = \sum_\gamma \sum_\delta \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q})(\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta). \tag{80}$$

我们将公式两边对所有的酉正变换 $\hat{Q}$ 求和后有

$$\begin{aligned} \sum_{\hat{Q}} (\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = N_G(\psi^i_\alpha,\ \phi^j_\beta) &= \sum_{\hat{Q}} \sum_\gamma \sum_\delta \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q})(\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta) \\ &= \sum_\gamma \sum_\delta \left[\sum_{\hat{Q}} \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q}) \right] (\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta). \end{aligned} \tag{81}$$

利用酉正表示的正交关系

$$\sum_{\hat{Q}} \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q}) = N_G \frac{1}{f_i} \delta_{i,j} \delta_{\gamma,\delta} \delta_{\alpha,\beta}, \tag{82}$$

我们有

$$N_G(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = \sum_\gamma \sum_\delta \frac{N_G}{f_i} \delta_{i,j} \delta_{\gamma,\delta} \delta_{\alpha,\beta} (\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta) = \sum_\gamma \frac{N_G}{f_i} \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} (\psi^i_\gamma, \phi^i_\gamma). \tag{83}$$

除掉 N_G 后，我们得到

$$(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \left[\frac{1}{f_i} \sum_\gamma (\psi^i_\gamma, \phi^i_\gamma) \right] = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} C_i. \tag{84}$$

这就是我们要证明的定理。

例 4.3.1: 当 ψ^i_α 和 ϕ^i_β 属于 $\hat{H}$ 的不同本征值 E_1 和 E_2 时。即使它们按同一表示 D^i 变换，我们仍有

$$(\psi^i_\beta,\ \phi^i_\alpha) = 0. \tag{85}$$

此时，上式是一个显然的恒等式。另一方面，若

$$\psi^i_\alpha = \phi^i_\alpha, \tag{86}$$

则我们有

$$C_i = \frac{1}{f_i} \sum_\alpha (\psi^i_\alpha,\ \phi^i_\alpha) = \frac{1}{f_i} \sum_\alpha (\phi^i_\alpha,\ \phi^i_\alpha) = \frac{1}{f_i} \cdot f_i = 1. \tag{87}$$

因此

$$(\psi_\alpha^i,\, \phi_\beta^i) = (\phi_\alpha^i,\, \phi_\beta^i) = \delta_{\alpha\beta} \cdot 1. \tag{88}$$

亦为一恒等式。

上面定理的一个重要应用是确定哪些矩阵元恒等于零, 从而减轻我们的工作量。让我们考虑以下几种特殊情况。

(1) 标量算符

若一算符 $\hat{F}$ 在哈密顿量 $\hat{H}$ 的对称操作下，满足关系

$$\hat{Q}\hat{F}\hat{Q}^{-1} = \hat{F}, \tag{89}$$

则我们称它为对称操作 G 的标量算符。对于这种算符，我们有

定理 4.3.2: 在 G 的不可约基矢之间，标量算符 $\hat{F}$ 的矩阵元为

$$(\phi_v^i,\, \hat{F}\psi_\mu^j) = \delta_{i,j}\delta_{\mu,v}F_i. \tag{90}$$

这里， F_i 为一个仅仅依赖于表示的数值。

证：由于

$$\hat{Q}(\hat{F}\psi_\mu^j) = \hat{F}(\hat{Q}\psi_\mu^j) = \hat{F}\sum_\beta D_{\beta\mu}^j(\hat{Q})\psi_\beta^j = \sum_\beta D_{\beta\mu}^j(\hat{Q})(\hat{F}\psi_\beta^j), \tag{91}$$

故态 $\widetilde{\psi}_\mu^j \equiv \hat{F}\psi_\mu^j$ 是按照不可约表示 D^j 进行变换的。根据定理 7.3.1 ，我们直接可得

$$(\phi_v^i, \hat{F}\psi_\mu^j) = (\phi_v^i, \widetilde{\psi}_\mu^j) = \delta_{i,j}\delta_{\mu,v}F_i. \tag{92}$$

(2) 不可约张量算符

设有一组算符 $\hat{T}_q^k (q = 1, 2, \cdots, f_k)$ 在对称操作 $\hat{Q}$ 下，按照下式变换

$$\hat{Q}\hat{T}_q^k\hat{Q}^{-1} = \sum_{q'} D_{q'q}^k(\hat{Q})\hat{T}_{q'}^k, \tag{93}$$

这里 $D_{q'q}^k(\hat{Q})$ 是对称群 G 的一个不可约表示，则我们称 $\{\hat{T}_q^k\}$ 为变换群 G 的一组不可约张量算符。对于这样的算符，我们有如下的定理

定理 4.3.3: 计算张量表示 $D^k \otimes D^j$ 。若它不含表示 D^i，则矩阵元

$$(\phi^i_v, , \hat{T}^k_q \psi^j_\mu) \equiv 0. \tag{94}$$

证：为了证明定理 4.3.3，我们回顾一下不可约表示的直积及其约化的问题。按照定义，两个矩阵 $A = (a_{mn})$ 和 $B = (b_{kb})$ 的直积可被定义为

$$(A \otimes B)_{mk,\, nh} = a_{mn} b_{kh}. \tag{95}$$

这里，$A \otimes B$ 的行指标为 (mk)，列指标为 (nh)，其次序由字典排列法给出。

现在，让我们看一下态 $\hat{T}^k_q \psi^j_\mu$ 如何在 $\hat{Q}$ 下变换。

$$\begin{aligned}
\hat{Q}\left(\hat{T}^k_q \phi^j_\mu\right) &= \left(\hat{Q}\hat{T}^k_q \hat{Q}^{-1}\right)\left(\hat{Q}\phi^j_\mu\right) \\
&= \left(\sum_{q'} D^k_{q'q}(\hat{Q})\hat{T}^k_{q'}\right)\left(\sum_{\mu'} D^j_{\mu'\mu}(\hat{Q})\phi^j_{\mu'}\right) \\
&= \sum_{q',\,\mu'} \left[D^k_{q'q}(\hat{Q}) D^j_{\mu'\mu}(\hat{Q})\right] \hat{T}^k_{q'}\phi^j_{\mu'} \\
&= \sum_{q',\,\mu'} \left[D^k(\hat{Q}) \otimes D^j(\hat{Q})\right]_{q'\mu', q\mu} \left(\hat{T}^k_{q'}\phi^j_{\mu'}\right).
\end{aligned} \tag{96}$$

因此，$D^k(\hat{Q}) \otimes D^j(\hat{Q})$ 仍是变换群 G 的一个表示。但一般来说它是可约的，即它相似于若干个不可约表示的直和

$$D^k(\hat{Q}) \otimes D^j(\hat{Q}) \cong \sum_l a_l D^l(\hat{Q}). \tag{97}$$

这里 $a_l \geq 0$ 是一些整数，给出不可约表示 D^l 在 $D^k \otimes D^j$ 分解中出现的次数。也就是说，我们可以找到一组新的基底 $\{\Theta^{l(v)}_r, v = 1, 2, \cdots, a_l\}$，它将 $D^k(\hat{Q}) \otimes D^j(\hat{Q})$ 块对角化。同时，我们可以将原来的基底 $\{\hat{T}^k_q \phi^j_\mu\}$ 按其做展开，即我们有

$$\hat{T}^k_q \phi^j_\mu = \sum_l \sum_{v=1}^{a_l} \sum_r \langle kq, j\mu | l(v) r\rangle \Theta^{l(v)}_r. \tag{98}$$

做了这些准备之后，我们现在可完成对定理 4.3.3 的证明。我们先将内积写作

$$\left(\psi^i_v, \hat{T}^k_q \phi^j_\mu\right) = \sum_l \sum_v \sum_r \langle kq, j\mu | l(v) r\rangle \left(\psi^i_v, \Theta^{l(v)}_r\right). \tag{99}$$

根据定理 4.3.1，若 i 与任何一个指标 $l(v)$ 都不重合的话，右边的每一项都为零。在此情况下，我们有

$$\left(\psi_r^i, \hat{T}_q^k \phi_\mu^j\right) \equiv 0. \tag{100}$$

定理 4.3.3 得证。

在实际的物理问题中，一个算符本身可能并不是一个不可约张量算符，但往往可以表示成一些不可约张量算符之和，即

$$\hat{O} = \sum_{kq} C_{kq} \hat{O}_q^k. \tag{101}$$

其中，$\hat{O}_q^k$ 是按对称群 G 的不可约表示 $D^k(\hat{Q})$ 变换的不可约张量算符。此时，我们可以考虑其中每一项的跳迁选择定则。

例 4.3.2: 考虑一个晶格中具有不为零电偶极矩的分子。设由晶格场引起的势具有八面体群对称性。探讨由此偶极矩引起的态之间的跳迁选择定则。

解: 这里，我们已经假定了哈密顿量 $\hat{H}$ 具有八面体群 O 的对称性。因此，它的所有本征态皆可按照 O 的不可约表示进行分类。另一方面，我们知道一个八面体同一个正方形具有相同的对称性 (八面体可内接于一个正方体) 。因此，它的对称操作群共有 24 个元素，分作下面 5 个类

$$\begin{aligned}
&\{E\},\ \ \{C_4^{(1)}, C_4^{(2)}, C_4^{(3)}, C_4^{(1)3}, C_4^{(2)3}, C_4^{(3)3}\},\\
&\{C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{(1)2}, C_3^{(2)2}, C_3^{(3)2}, C_3^{(4)2}\},\\
&\{C_4^{(1)2}, C_4^{(2)2}, C_4^{(3)2}\}, \{C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, C_2^{(6)}\}.
\end{aligned} \tag{102}$$

这样， O 群有 5 个不等价不可约表示，而其维数由下式决定

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 = 24. \tag{103}$$

此方程的解为 $n_1 = n_2 = 1, n_3 = 2, n_4 = n_5 = 3$ 。即 O 群有两个一维表示 A_1 和 A_2 ，一个二维表示 B 和两个三维表示 F_1 和 F_2 ，其特征标表由下表给出。

	E	$6C_4$	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
B	2	0	-1	2	0
F_1	3	1	0	-1	-1
F_2	3	-1	0	-1	1

现在，我们考虑电偶极矩算符 $\mathbf{d} = (-e)\mathbf{r}$ 。显然，这是一个三维矢量。若我们定义

$$d_1^1 = \frac{-1}{\sqrt{2}}(d_x + id_y), \;\; d_0^1 = d_z, \;\; d_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_x - id_y), \tag{104}$$

则它们在点群操作下，按照 O 群的一个不可约（三维）表示进行变换。为了决定是哪一个不可约表示，我们注意到一个三维向量在转动下变换矩阵的迹可被写作

$$\chi(\hat{R}(\theta)) = 1 + 2\cos\theta. \tag{105}$$

特别是当转动角为 $\frac{\pi}{2}$ 时，$\chi\left(\hat{R}(\frac{\pi}{2})\right) = 1$ 。因此，$\vec{d}$ 应当按照表示 F_1 进行变换。

有了这些准备之后，现在让我们看一看有哪些矩阵元 $\langle\psi_H|\vec{d}|\psi_{F_2}\rangle$ 恒为零。如上所述，新的态

$$\tilde{\psi} \equiv \vec{d}|\psi_{F_2}\rangle \tag{106}$$

是按照表示 $F_1 \otimes F_2$ 进行变换的。而这个直乘表示的特征标为

$$\begin{aligned}
\chi_{F_1\otimes F_2}(E) &= \chi_{F_1}(E)\chi_{F_2}(E) = 3\times 3 = 9, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_4) &= \chi_{F_1}(C_4)\chi_{F_2}(C_4) = 1\times(-1) = -1, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_3) &= \chi_{F_1}(C_3)\chi_{F_2}(C_3) = 0\times 0 = 0, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_4^2) &= \chi_{F_1}(C_4^2)\chi_{F_2}(C_4^2) = (-1)\times(-1) = 1, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_2) &= \chi_{F_1}(C_2)\chi_{F_2}(C_2) = (-1)\times 1 = -1.
\end{aligned} \tag{107}$$

现在我们可计算 $F_1 \otimes F_2$ 按照 O 群的不可约表示的分解。

$$A_1 \;:\; \frac{1}{24}[1\times 9\times 1 + 6\times(-1)\times 1 + 8\times 0\times 1 + 3\times 1\times 1 + 6\times(-1)\times 1]$$

$$= \frac{1}{24}[9-6+0+3-6] = 0,$$

$$A_2 \ : \ \frac{1}{24}[1\times 9\times 1+6\times(-1)\times(-1)+8\times 0\times 1+3\times 1\times 1+6\times(-1)\times(-1)]$$
$$= \frac{1}{24}[9+6+3+6] = 1,$$

$$B \ : \ \frac{1}{24}[1\times 9\times 2+6\times(-1)\times 0+8\times 0\times(-1)+3\times 1\times 2+6\times(-1)\times 0]$$
$$= \frac{1}{24}[18+0+0+6+0] = 1,$$

$$F_1 \ : \ \frac{1}{24}[1\times 9\times 3+6\times(-1)\times 1+8\times 0\times 0+3\times 1\times(-1)+6\times(-1)\times(-1)]$$
$$= \frac{1}{24}[27-6-3+6] = 1,$$

$$F_2 \ : \ \frac{1}{24}[1\times 9\times 3+6\times(-1)\times(-1)+8\times 0\times 0+3\times 1\times(-1)+6\times(-1)\times 1]$$
$$= \frac{1}{24}[27+6+0-3-6] = 1. \tag{108}$$

因此，只有当 $\phi_H = \phi_{A_1}$ 时，矩阵元 $\langle\phi_{A_1}|\vec{d}|\phi_{F_2}\rangle \equiv 0$ 。

$ 4.4 对称性在简并微扰论中的应用

微扰论的基本精神是，我们将哈密顿量分为两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1. \tag{109}$$

其中， $\hat{H}_0$ 的本征值和本征态可以精确求解出来，而 $\hat{H}_1$ 相对于 $\hat{H}_0$ 本征态之间的劈裂为一小量。

一般而言，若 $\hat{H}_0$ 的对称操作群为 G_0 ，则 $\hat{H}_1$ 的对称群 G 总是等于或小于 G_0 ，即 $G \subset G_0$ 是 G_0 的子群。这样，对应于 G_0 的一个不可约表示 F 的一组简并的本征函数组 $\{\phi_F^{(m)}, m = 1, 2, \cdots, d_F\}$ ，在 $\hat{H}_1$ 的作用下就可能分裂成几组，而每一组都相对于 $\hat{H}$ 的一个共同的本征态。这就是加上微扰 $\hat{H}_1$ 后出现后的能级分裂现象。自然，此时全部的本征态数目加起来后，仍应等于 d_F 。

我们的问题是，若仅知 $\hat{H}_1$ 的对称群及其不可约表示，能否预知原来 $\hat{H}_0$ 的一条简并能级可能劈裂成几条能级，而每一条能级的剩余简并度又为多少？为了回答这一问题，我们做如下的考虑。

首先，总的哈密顿量的对称群现在由 $\hat{H}_1$ 来决定。因此，劈裂后的能级所

对应的本征函数应按照 G 的不可约表示变换。由于未加微扰之前的本征函数组 $\{\phi_F^{(m)}\}$ 是按照 G_0 的不可约表示 F 变换的，因此，若我们将 $F|_G$ 按照 G 的不可约表示进行分解，即可直接读出有关的信息。具体一点讲，若令 $\{L_k\}$ 为子群 G 的全部不等价和不可约的酉正表示集合，并且有

$$F|_G = \sum_k \oplus a_k L_k, \tag{110}$$

则该能级劈裂成为 $N = \sum_k a_k$ 条能级。而当 $a_{k'} \neq 0$ 时，相应的能级的剩余简并度由表示 $L_{k'}$ 的维数来给出。

例 4.4.1: 正常 Zeeman 效应

设在没有外磁场时，体系的哈密顿量为

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r). \tag{111}$$

它具有 $O(3)$ 对称性,每一条能级是 $2l+1$ 重简并的。相应的本征函数组 $\{\psi_{lm}, -l \leq m \leq l\}$ 按照 $O(3)$ 的 l 阶不可约表示进行变换。

加上外磁场后，新的哈密顿量可被写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z \tag{112}$$

显然， $\hat{H}_1$ 的对称操作群为 $SO(2)$ ，是一 Abel 群。它导致 $\hat{H}$ 的对称操作群亦为 $SO(2)$ 群。这个群只有一维不可约表示。因此，相应于角动量 l 的 $2l+1$ 重简并能级发生劈裂后，每一条能级将只有一重简并。事实上， $\hat{H}$ 的能级可被写作

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu c} m\hbar, \tag{113}$$

其中 $-l \leq m \leq l$ 。

例 4.4.2: Stark 效应

现在，我们假设对原子加上一个外电场，而不是一个外磁场。此时，哈密顿量可被写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - (-eEz) = \hat{H}_0 + eEz. \tag{114}$$

与 $\hat{L}_z$ 不同的是，eEz 的对称群为 $C_{\infty v}$。它是由 $SO(2)$ 群及所有包含 Z 轴在内的平面镜像反射 $\{\hat{\sigma}_v\}$ 构成的。这是一个无穷维的非阿尔贝群。为了得到 $C_{\infty v}$ 群的全部不可约表示，我们采取 Landau 的一个比较直观的解释 (见 Landau 和 Lifshitz 著 "Quantum Mechanics" 一书的 390 页上的说明) 。

考虑一个具有不同原子的双原子分子。它的对称群亦为 $C_{\infty v}$。对于这样的一个分子，电子的总角动量 $\hat{L}^2$ 不再是一个好量子数，但 $\hat{L}_z$ 仍是一个守恒量。我们用 Λ 表示 $\hat{L}_z$ 的本征值，而用 Σ, Π, Δ 来分别标示 $\Lambda = 0, 1, 2$ 的态。因此，在质心系下，这个分子的波函数可以写成如下的形式

$$\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(i\Lambda\phi), \quad \Lambda = 0,\, \pm 1,\, \pm 2, \cdots\cdots. \tag{115}$$

我们现在要来研究它们在绕 z 轴转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 和对于通过轴的平面的镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 下的变换规律。

首先考虑 $\Lambda \neq 0$ 的情况。此时，对于 $\hat{C}_z(\alpha)$，我们有

$$\begin{aligned} &\hat{C}_z(\alpha)\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = \hat{C}_z(\alpha)\left(f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(i\Lambda\phi)\right) \\ =\;& f_{n\Lambda}(r,\, z)e^{i\Lambda(\phi+\alpha)} = e^{i\Lambda\alpha}f_{n\Lambda}(r,\, z)(e^{i\Lambda\phi}), \end{aligned} \tag{116}$$

或是

$$\hat{C}_z(\alpha)\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = e^{i\Lambda\alpha}\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi). \tag{117}$$

也就是说，波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r, z, \phi)$ 在转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 作用下，只是得到了一个相因子 $e^{i\Lambda\alpha}$。

下面，我们再来看波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r, z, \phi)$ 在镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 作用下的变换。此时，点 $\mathbf{r}$ 被映射到点 $\mathbf{r}'$。若 $\mathbf{r}$ 到原点的连线在 $x-y$ 平面上的投影与 x 轴之间的夹角为 ϕ，则镜像点 $\mathbf{r}'$ 到原点的连线在 $x-y$ 平面上的投影与 x 轴之间的角度为

$$\phi' = (\alpha - \phi) + \alpha = 2\alpha - \phi. \tag{118}$$

同时 r 与 z 保持不变。因此，波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r, z, \phi)$ 被映射到

$$\tilde{\Psi}(r, z, \phi) = \exp(2i\alpha\Lambda)f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(-i\Lambda\phi) = \exp(2i\alpha\Lambda)\Psi_{n(-\Lambda)}(r,\, z,\, \phi). \tag{119}$$

这里，我们用到了关系式

$$f_{n(-\Lambda)}(r,\, z) = f_{n\Lambda}(r,\, z), \tag{120}$$

而 $\exp(2i\alpha\Lambda)$ 为变换下得到的附加相因子。同理，本征值为 $-\Lambda$ 的波函数 $\Psi_{n(-\Lambda)}(r, z, \phi)$ 在镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 的作用下变成为 $\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi)$ ，同时获得一个附加相因子 $\exp(-2i\alpha\Lambda)$ 。

现在再来看 $\Lambda = 0$ 时的情况。此时，在转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 作用下，波函数 $\Psi_{n0}(r,\, z,\, \phi)$ 并不改变。但在经过一个镜像反射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 后， $\Psi_{n0}(r,\, z,\, \phi)$ 可能被乘以一个相因子 ϵ 。为了决定这个相因子，我们再做一次镜像反射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。由于两次镜像反射操作的乘积等于恒等变换，我们应有

$$\epsilon^2 = 1, \tag{121}$$

即 $\epsilon = \pm 1$ 。因此，可能存在两个 $\Lambda = 0$ 的态。在镜射下，它们分别按照规律

$$\hat{\sigma}_v(\alpha)\Psi^{+}_{n0}(r,\, z,\, \phi) = \Psi^{+}_{n0}(r,\, z,\, \phi), \;\; \hat{\sigma}_v(\alpha)\Psi^{-}_{n0}(r,\, z,\, \phi) = -\Psi^{-}_{n0}(r,\, z,\, \phi) \tag{122}$$

变换。

现在，我们考虑如下一组基底

$$\begin{aligned}&\Psi_1 = \Psi^{+}_{n0}(r,\, z,\, \phi),\, \Psi_2 = \Psi^{-}_{n0}(r,\, z,\, \phi),\, \Psi_3 = \Psi_{n1}(r,\, z,\, \phi),\, \Psi_4 = \Psi_{n(-1)}(r,\, z,\, \phi),\\ &\Psi_5 = \Psi_{n2}(r,\, z,\, \phi),\, \Psi_6 = \Psi_{n(-2)}(r,\, z,\, \phi), \cdots\cdots\end{aligned} \tag{123}$$

任取 $C_{\infty v}$ 中的一个对称操作 $\hat{Q}(\alpha) = \hat{C}_z(\alpha)$ 或是 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。将其作用在 Ψ_i 上，我们得到下面的展开式

$$\hat{Q}(\alpha)\Psi_i = \sum_j a_{ji}(\alpha)\Psi_j. \tag{124}$$

将这些展开系数的矩阵写出来，我们得到 $C_{\infty v}$ 的一个表示

$$\mathcal{Q}(\alpha) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{125}$$

不难看出，这个表示是可约的。实际上，在我们所取的基底下，$\mathcal{Q}(\alpha)$ 是完全分块的。首先，沿对角线，它有两个 1×1 矩阵 A_1 和 A_2，对应于波函数 Ψ_1 和 Ψ_2。其次，对于任何一个非零正整数 $\Lambda = m$，在 $\mathcal{Q}(\alpha)$ 的对角线上，都有一个 2×2 矩阵 $E_m(\alpha)$。它是酉正的和不可约的。换句话说，$\mathcal{Q}(\alpha)$ 可以写作

$$\mathcal{Q}(\alpha) = A_1 \oplus A_2 \oplus \sum_{m=1}^{\infty} E_m(\alpha). \tag{126}$$

这些不可约表示的具体形式由下式给出

	$A1$	$A2$	$E_m(\alpha)$
$C_z(\alpha)$	1	1	$\begin{pmatrix} e^{im\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-im\alpha} \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_v(\alpha)$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & e^{-2im\alpha} \\ e^{2im\alpha} & 0 \end{pmatrix}$

Landau 的一个基本假设是，上述的不可约表示即包含了 $C_{\infty v}$ 的全部不等价不可约表示。

现在我们可以研究 Stark 效应所带来的电子能级的劈裂了。在没有加上 $\hat{H}_1$ 时，$\hat{H}_0$ 具有 $O(3)$ 对称性，其不可约表示为 D^l。为了决定它的特征标，我们注意到，任一个 $O(3)$ 群中的转动元 $\hat{R}(\mathbf{n},\,\theta)$ 都等价于绕 z 轴旋转相同角度 θ 的转动元 $\hat{C}_z(\theta)$。因此，它们的表示矩阵应该有相同的迹。又由于后者的矩阵可以写作

$$D^l(\alpha=\theta,\,\beta=0,\,\gamma=0) = \begin{pmatrix} e^{-il\theta} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\theta} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & e^{il\theta} \end{pmatrix}, \tag{127}$$

故 $D^l(\hat{R}(\mathbf{n},\,\theta))$ 的特性标为

$$\chi_l(\theta) = \mathrm{Tr}\, D^l(\hat{R}(\mathbf{n},\,\theta)) = \sum_{k=-l}^{l} e^{-ik\theta} = \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\theta)\right) + 1. \tag{128}$$

下面，我们再任取一个 $O(3)$ 群的镜像反射操作元 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。由于这个操作可以分解为反射操作 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = -\mathbf{r}$ 和一个绕垂直于镜射平面的轴旋转 π 角操作的乘积，我们有

$$D^l(\hat{\sigma}_v(\alpha)) = D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\hat{P}\right) = D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) D^l\left(\hat{P}\right). \tag{129}$$

现在，我们需要证明

$$D^l\left(\hat{P}\right) = (-1)^l \hat{I}. \tag{130}$$

这是由于，按照定义， D^l 是 $O(3)$ 群的一个不可约表示，而相应的表示空间中的一组基底为 $\{|lm\rangle\}$ 。在坐标表象中，这组正交归一基底可以写作

$$\langle\theta,\, \varphi|lm\rangle = Y_{lm}(\theta,\, \varphi) \sim P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}. \tag{131}$$

在反射变换 $\rho(\mathbf{r}) = -\mathbf{r}$ 下，我们有

$$r' = r, \;\; \theta' = \pi - \theta, \;\; \varphi' = \pi + \varphi. \tag{132}$$

又由于

$$\begin{aligned} & P_l^m(\cos(\pi-\theta))e^{im(\pi+\varphi)} = P_l^m(-\cos\theta)(-1)^m e^{im\varphi} \\ = \;& (-)^{l+m} P_l^m(\cos\theta)(-1)^m e^{im\varphi} = (-1)^l P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}, \end{aligned} \tag{133}$$

故我们令

$$\hat{P}|lm\rangle = (-1)^l|lm\rangle. \tag{134}$$

这样，我们有

$$\begin{aligned} & \left(\hat{P}\Psi_{lm}\right)(\rho(\mathbf{r})) = (-1)^l \Psi_{lm}(\rho(\mathbf{r})) \\ = \;& (-1)^l \Psi_{lm}(\pi-\theta,\, \pi+\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi-\theta,\, \pi+\varphi) \\ = \;& (-1)^l(-1)^l Y_{lm}(\theta,\, \varphi) = \Psi_{lm}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{135}$$

由此，我们可以看到定义 (134) 是合理的。同时，我们也得到

$$D^l_{m'm}(\hat{P}) = (-1)^l \delta_{m'm}, \tag{136}$$

或是

$$D^l(\hat{P}) = (-1)^l \hat{I}. \tag{137}$$

因此，对于镜射我们有

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\, D^l(\hat{\sigma}_v(\alpha)) &= \mathrm{Tr}\, \left[D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) D^l(\hat{P})\right] \\
&= \mathrm{Tr}\, \left[D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) (-1)^l \hat{I}\right] = (-1)^l \mathrm{Tr}\, \left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) \\
&= (-1)^l \left(2\cos\pi + 2\cos(2\pi) + \ldots + 2\cos(l\pi) + 1\right) \\
&= (-1)^l \left(2(-1) + 2(-1)^2 + \ldots + 2(-1)^l + 1\right). \qquad (138)
\end{aligned}$$

显然，若 l 为偶数，则 $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = 1 \times 1 = 1$; 若 l 为奇数，则 $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = (-1)(2 \times (-1) + 1) = (-1)(-1) = 1$ 。因此， $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = 1$ 对于任何镜射变换 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 都成立。

现在，我们考虑 $D^l|_{C_{\infty v}}$ 对 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的分解。

$$\begin{aligned}
A_1 \;:\; & \frac{1}{2(2\pi)} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha) \times 1 + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) \times 1\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) + 1\right) + 1\right] d\alpha \\
&= \frac{2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha = 1, \qquad (139) \\
A_2 \;:\; & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha) \times 1 + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) \times (-1)\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) + 1 + 1 \times (-1)\right)\, d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} (1-1) d\alpha = 0, \qquad (140) \\
E_m(\alpha) \;:\; & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha)(e^{-im\alpha} + e^{im\alpha}) + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\hat{\sigma}_v) \times 0\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) \times 2\cos(m\alpha) + 2\cos(m\alpha)\right) d\alpha \\
&= \frac{4}{4\pi} \sum_{k=1}^{l} \int_0^{2\pi} \cos(k\alpha)\cos(m\alpha) d\alpha \\
&= \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{l} \int_0^{2\pi} \frac{1 + \cos(2m\alpha)}{2} d\alpha\; \delta_{k,m}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{k=1}^{l} \delta_{k,m}. \tag{141}$$

因此，若 $1 \le m \le l$，则上式等于 1，否则为零。因此我们得到

$$D^l|_{C_{\infty v}} = A_1 \oplus \sum_{m=1}^{l} \oplus E_m. \tag{142}$$

这一结果告诉我们，能级 E_{nl} 将劈裂成 l 条二重简并能级和一条非简并能级。

例 4.4.3: NH_3 分子能级的简并

NH_3 分子的空间构形为一四面体。其中三个氢原子分别位于一个正三角形的三个顶点，氮原子则位于过三角形中心而又垂直于它的直线上。若视氮原子处于由三个氢原子提供的相互作用势 $\hat{H}_1$ 内，则 $\hat{H}_1$ 具有 C_{3v} 对称性。这个群共有 6 个元素，分为三类：$\{E\}$，$\{\hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$，$\{\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3\}$。这里 $\hat{\sigma}_i$ 分别为对含有 z 轴的三个平面的镜射。根据群的表示理论，我们知道这个群具有 3 个不可约表示，而各自的维数由下式给出

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6. \tag{143}$$

其中的两个一维表示，我们记作 A_1 和 A_2。它的二维表示可写作

$$E(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{144}$$

$$E(C_3) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \end{pmatrix}, \quad E(C_3^2) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) & -\sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) \\ \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) \end{pmatrix}, \tag{145}$$

$$E(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{146}$$

因此，我们得到如下的特征标表

	e	$(\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2)$	$(\hat{\sigma}_1,\ \hat{\sigma}_2,\ \hat{\sigma}_3)$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	$2\cos\frac{2\pi}{3} = -1$	0

在没有外场的情况下，氮原子内最外层的电子原来处于 $l=1$ 的轨道上。它是三重简并的。此时的势具有 $O(3)$ 对称性。加上 $\hat{H}_1$ 后，新的哈密顿量对称性群为 $C_{3v}\subset O(3)$。为求出加上 $\hat{H}_1$ 后能级的劈裂，我们注意到转动群的表示 $D^{l=1}$ 在 C_{3v} 上的限制具有特征标

$$\begin{aligned}&\mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}(e)=3,\ \ \mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}\left(\theta=\frac{2\pi}{3}\right)=2\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)+1=0,\\&\mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}(\hat{\sigma}_i)=1.\end{aligned}\tag{147}$$

因此，根据特征标理论， $D^{l=1}|_{C_{3v}}$ 按 C_{3v} 的不可约表示展开式

$$D^{l=1}|_{C_{3v}}=a_1A_1\oplus a_2A_2\oplus b_1E\tag{148}$$

的系数由下式决定

$$\begin{aligned}a_1&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times1+2\times0\times1+3\times1\times1\right)=\frac{1}{6}\times6=1,\\a_2&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times1+2\times0\times(-1)+3\times(-1)\times1\right)=\frac{1}{6}\times0=0,\\b_1&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times2+2\times0\times(-1)+3\times1\times0\right)=\frac{1}{6}\times6=1.\end{aligned}\tag{149}$$

即

$$D^{l=1}|_{C_{3v}}(g)=A_1(g)\oplus E(g),\ \ g\in C_{3v}.\tag{150}$$

因此，氮原子原来的 p 能级劈裂为二。其中一条能级按照 C_{3v} 群的表示 A_1 变换。另外一条能级则按照表示 E 变换，具有二重简并度。

练习：习题集： 15.2, 15.3, 15.7, 15.8 。

教科书： 233 页上练习 1 和练习 2(将旋称为正的态理解成按照非对称陀螺哈密顿量对称群的 A 表示进行变换的态) 。

第五章、时间反演对称性

$ 5.1 时间反演变化和时间反演态

从量子力学的角度看，时间并不存在方向 (direction)，即动力学规律应该是对 t 和 $-t$ 对称的。(尽管有实验表明，在弱相互作用过程中，时间反演不变性不完全成立。但这一效应很弱。因此，在讨论多数的物理问题时，可以略去不计)。

让我们看在经典牛顿力学中，时间反演不变性意味着什么。牛顿方程为

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(t,\, \mathbf{r}), \quad \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}. \tag{1}$$

若在上面的方程中，令 $t \to -t'$，则牛顿方程变为

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{d(-t')^2} = m\frac{d\mathbf{r}}{dt'^2} = \mathbf{F}(-t',\, \mathbf{r}). \tag{2}$$

而速度变为

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{d(-t')} = -\frac{d\mathbf{r}}{dt'} = -\mathbf{v}'. \tag{3}$$

因此，若我们有

(1) $\mathbf{F}(-t', \mathbf{r}) = \mathbf{F}(t', \mathbf{r})$，则运动方程是不变的。因此，动力学在时间反演下不变。粒子在引力场或静电场中的运动是最明显的例子。

(2) 若 $\mathbf{F}(-t', \mathbf{r})$ 形式改变，则体系的动力学就不再是时间反演不变的了。例如，一个带电粒子在外磁场 $\mathbf{B}$ 中的运动由下面的公式决定

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \tag{4}$$

当我们改变时间 $t \to -t'$ 时，上面的方程改变为

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt'^2} = \frac{1}{c}(-\mathbf{v}') \times \mathbf{B} = -\frac{1}{c}\mathbf{v}' \times \mathbf{B}. \tag{5}$$

因此，一个经典带电粒子在外磁场中的运动，不是一个时间反演不变的运动。

在经典力学中，几个主要的物理量在时间反演下按如下规律变换

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r}, \quad \mathbf{p} \to -\mathbf{p}, \quad \mathbf{L} \to -\mathbf{L}. \tag{6}$$

根据经典力学与量子力学的对应关系，我们要求这些关系对于相应算符在相应的量子力学体系容许态的平均值也成立。即

$$\langle\psi|\hat{\mathbf{r}}|\psi\rangle = \langle\psi'|\hat{\mathbf{r}}|\psi'\rangle,\ \ \langle\psi|\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle = -\langle\psi'|\hat{\mathbf{p}}|\psi'\rangle,\ \ \langle\psi|\hat{\mathbf{L}}|\psi\rangle = -\langle\psi'|\hat{\mathbf{L}}|\psi'\rangle. \tag{7}$$

这里，ψ 和 ψ' 分别为量子体系时间反演变换前后的容许态。因此，若我们能够决定波函数在时间反演下的变换规律，就可以反推出相应的算符在此变换下是如何改变的。

首先，让我们讨论一个无自旋粒子在实的势场 $V(\mathbf{r})$ 中的运动。此时，系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \tag{8}$$

它是一个不显含时间的哈密顿量。其 Schrödinger 方程可以被写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r},\, t). \tag{9}$$

做变化 $t = -t'$ 后，上面的方程改变为

$$i\hbar\frac{\partial}{(-\partial t')}\psi(\mathbf{r},\, -t') = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r},\, -t'). \tag{10}$$

为了使得方程的左边恢复原来的符号，我们取此方程的复共轭。由此，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi^*(\mathbf{r},\, -t') = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi^*(\mathbf{r},\, -t'). \tag{11}$$

因此，我们看到，$\psi^*(\mathbf{r},\, -t')$ 与 $\psi(\mathbf{r},\, t)$ 满足相同的 Schrödinger 方程。因此，它们都是体系的容许态。$\psi^*(\mathbf{r},\, -t)$ 称为 $\psi(\mathbf{r},\, t)$ 的时间反演态。

决定了体系的容许态在时间反演下的变换规律之后，我们现在可以看到，算符 $\hat{\mathbf{r}}$ 变成了 $\hat{\mathbf{r}}$，$\hat{\mathbf{p}}$ 变成了 $-\hat{\mathbf{p}}$，而 $\hat{\mathbf{L}}$ 变成了 $-\hat{\mathbf{L}}$。这些基本变换规则是我们今后决定其它算符，例如自旋算符，在时间反演变换下的变换规律的出发点。

在上面的例子中，我们用到了 $V(\mathbf{r})$ 是一个实的势场这一性质。对于一般的势场，我们可得到如下的方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi^*(\mathbf{r},\, -t') = \hat{H}^*\psi^*(\mathbf{r},\, -t'). \tag{12}$$

此时, 若我们能够找到一个酉正算符 $\hat{U}$, 使得 $\hat{H}^* = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}$ (或是 $\hat{H} = \hat{U}\hat{H}^*\hat{U}^\dagger$) , 则上式可被重写为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \psi^*(\mathbf{r},\, -t') = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \psi^*(\mathbf{r},\, -t'), \tag{13}$$

或是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \left(\hat{U}\psi^*(\mathbf{r},\, -t') \right) = \hat{H} \left(\hat{U}\psi^*(\mathbf{r},\, -t') \right). \tag{14}$$

因此，如下定义的时间反演态

$$\psi'(\mathbf{r},\, t') = \hat{U}\psi^*(\mathbf{r},\, -t') \equiv \hat{U}\hat{K}\psi(\mathbf{r},\, -t') \tag{15}$$

是一个该量子体系的容许态。此时，我们称该量子力学体系具有时间反演不变性。在这里， $\hat{K}$ 代表复共轭算符，即 $\hat{K}\psi(\mathbf{r},\, t) = \psi^*(\mathbf{r},\, t)$ 。显然，这样定义的算符 $\hat{K}$ 为反线性算符，即

$$\hat{K}(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) = \alpha^* \hat{K}\psi_1 + \beta^* \hat{K}\psi_2. \tag{16}$$

例 5.1: 考虑中心力场下，单电子运动的 Schrödinger 方程。

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix} \\ = & \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right) \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{17}$$

这里,

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}, \quad \hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla. \tag{18}$$

因此，我们又可以把上式改写为

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix} \\ = & \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right) \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix} - \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \\ \times & \left[\hat{\sigma}_x (\mathbf{r} \times \nabla)_x + \hat{\sigma}_y (\mathbf{r} \times \nabla)_y + \hat{\sigma}_z (\mathbf{r} \times \nabla)_z \right] \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},\, t) \\ \psi_2(\mathbf{r},\, t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{19}$$

现在，我们令 $t=-t'$，并取复共轭。则上式变为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}$$
$$+\quad\frac{i\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\left[\hat{\sigma}_x(\mathbf{r}\times\nabla)_x-\hat{\sigma}_y(\mathbf{r}\times\nabla)_y+\hat{\sigma}_z(\mathbf{r}\times\nabla)_z\right]\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}. \quad (20)$$

若取

$$\hat{U}=-i\hat{\sigma}_y,\quad \hat{U}^\dagger\hat{U}=(i)(-i)\hat{\sigma}_y^2=\hat{I}, \quad (21)$$

则我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\left[-i\hat{\sigma}_y\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}\right]$$
$$=\quad\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\left[-i\hat{\sigma}_y\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}\right]+\frac{i\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}$$
$$\times\quad\left[-i\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_x+i\hat{\sigma}_y^2\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_y-i\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_z\right]\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}. \quad (22)$$

利用 Pauli 矩阵所满足的对易关系

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y,\quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y, \quad (23)$$

我们可进一步将上式写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\left[(-i\hat{\sigma}_y)\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}\right]$$
$$=\quad\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right)\left[(-i\hat{\sigma}_y)\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}\right]-\frac{i\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}$$
$$\times\quad\left[\hat{\sigma}_x\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_x+\hat{\sigma}_y\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_y+\hat{\sigma}_z\left(\mathbf{r}\times\nabla\right)_z\right](-i\hat{\sigma}_y)\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}. \quad (24)$$

因此，我们看到，波函数

$$\hat{U}\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}=(-i\hat{\sigma}_y)\begin{pmatrix}\psi_1^*(\mathbf{r},\,-t')\\ \psi_2^*(\mathbf{r},\,-t')\end{pmatrix}\quad 和\quad \begin{pmatrix}\psi_1(\mathbf{r},\,t)\\ \psi_2(\mathbf{r},\,t)\end{pmatrix} \tag{25}$$

满足相同的 Schrödinger 方程。因此，它们都是量子体系的容许态，而该体系具有时间反演不变性。

一般而言，时间反演算符具有如下形式

$$\hat{T}=\hat{U}\hat{K}. \tag{26}$$

这里，$\hat{U}$ 为一酉正算符。$\hat{K}$ 则是复共扼算符。即它作用在一个态上时，使之取其复共扼。不难证明

$$\hat{T}^2=c\hat{I} \tag{27}$$

并且 $c=\pm 1$ 。

实际上，对于任何态 ψ ，我们都有

$$\hat{T}^2\psi=\hat{U}\hat{K}(\hat{U}\hat{K}\psi)=\hat{U}\hat{K}(\hat{U}\psi^*)=\hat{U}(\hat{U}^*\psi)=\hat{U}\hat{U}^*\psi. \tag{28}$$

因此，我们有

$$\hat{T}^2=\hat{U}\hat{U}^*. \tag{29}$$

另一方面，由于 $\hat{T}^2\psi$ 与 ψ 表示同一个量子状态，我们应该有 $\hat{T}^2\psi=e^{i\alpha}\psi$ 。即

$$\hat{U}\hat{U}^*=e^{i\alpha}\hat{I}. \tag{30}$$

现将上式左乘 $\hat{U}^\dagger$ 后给出

$$\hat{U}^*=e^{i\alpha}\hat{U}^\dagger. \tag{31}$$

再取转置后得到

$$(\hat{U}^*)^T=\hat{U}^\dagger=e^{i\alpha}\left(\hat{U}^\dagger\right)^T=e^{i\alpha}\hat{U}^*. \tag{32}$$

代入上式后，我们有

$$\hat{U}^*=e^{i\alpha}\left(e^{i\alpha}\hat{U}^*\right)=e^{2i\alpha}\hat{U}^*. \tag{33}$$

即 $e^{2\alpha i}=1$，或是 $2\alpha=2\pi n$。由此我们推出，$c=e^{i\alpha}=1$，或是 -1。

下面，我们分别讨论两种情况。

(1) 对于无自旋的粒子，由于 $\hat{T}=\hat{K}$，因此 $\hat{T}^2=\hat{I}$。由此，我们得出 $c=1$。

(2) 对于自旋为 1/2 的粒子，$\hat{T}=-i\sigma_y\hat{K}$。因此，我们有

$$\hat{T}^2=(-i\sigma_y)\,\hat{K}\left(-i\sigma_y\hat{K}\right)=(-i\sigma_y)\left(i\sigma_y^*\right)=\sigma_y\sigma_y^*=-\sigma_y^2=-\hat{I}. \tag{34}$$

因此，$c=-1$。

对于一个一般的角动量为 J 的粒子，在仔细地规定了相因子之后，我们有

$$\hat{T}\psi_{JM}=(-1)^{J-M}\psi_{J,-M}. \tag{35}$$

关于这一关系式的证明，可以阅读教科书 372 页至 373 页上的内容 (或完成本章的练习)。因此，若 J 为整数，则 $c=1$；若 J 为半整数，则 $c=-1$。

更一般地讲，对于 Bose 子组成的多体体系，$c=+1$ 总是成立的。而对于一个费米子组成的多体体系，我们有 $c=(-1)^N$。这里，N 为体系中的费米子数。

\$ 5.2 Kramer 简并

现在让我们来看看时间反演不变性会带来一些什么样的物理结果。首先，让我们考察 $\hat{T}\varphi$ 和 $\hat{T}\psi$ 的内积。按照定义，我们有

$$\begin{aligned}&\left(\hat{T}\varphi,\,\hat{T}\psi\right)=\left(\hat{U}\hat{K}\varphi,\,\hat{U}\hat{K}\psi\right)=\left(\hat{U}\varphi^*,\,\hat{U}\psi^*\right)=\left(\varphi^*,\,\hat{U}^\dagger\hat{U}\psi^*\right)\\ =\;&(\varphi^*,\,\psi^*)=\overline{(\varphi,\,\psi)}=(\psi,\,\varphi)\,.\end{aligned} \tag{36}$$

令 $\psi=\hat{T}\varphi$，我们有

$$\left(\hat{T}\varphi,\,\hat{T}^2\varphi\right)=\left(\hat{T}\varphi,\,\varphi\right). \tag{37}$$

当我们讨论玻色子体系或具有偶数个费米子多体体系时，有 $\hat{T}^2=c\hat{I}=\hat{I}$。因此上式变为

$$\left(\hat{T}\varphi,\,\varphi\right)=\left(\hat{T}\varphi,\,\varphi\right). \tag{38}$$

它是一个恒等式。从中我们得不出任何结论。但是，当体系有奇数个费米子时， $\hat{T}^2 = c\hat{I} = -\hat{I}$ 。此时，我们得到

$$-\left(\hat{T}\varphi,\, \varphi\right) = \left(\hat{T}\varphi,\, \varphi\right). \tag{39}$$

因此， $\left(\hat{T}\varphi,\, \varphi\right) = 0$ 。这样， φ 与它的时间反演态 $\hat{T}\varphi$ 是相互正交的。

另一方面，对于时间反演不变的哈密顿量 $\hat{H}$ 而言，我们有

$$\left[\hat{H},\, \hat{T}\right] = 0. \tag{40}$$

其证明如下。任取一个态 Ψ 。我们都有

$$\begin{aligned} & \hat{T}\left(\hat{H}\Psi\right) = \hat{U}\hat{K}\left(\hat{H}\Psi\right) = \hat{U}\left(\hat{H}^*\Psi^*\right) \\ = \;& \left(\hat{U}\hat{H}^*\hat{U}^\dagger\right)\left(\hat{U}\Psi^*\right) = \hat{H}\left(\hat{U}\hat{K}\Psi\right) \\ = \;& \hat{H}\hat{T}\Psi. \end{aligned} \tag{41}$$

因此，对易关系式 (40) 成立。

由此我们得出结论，若 φ 是 $\hat{H}$ 的一个本征态，则 $\hat{T}\varphi$ 也是 $\hat{H}$ 的一个本征态，并且具有相同的能量。又由于它们是正交的，因此要求这一能级至少是二重简并的。这一定理称为 Kramer 定理。

\$ 5.3 力学量的分类与矩阵元的计算

体系的时间反演不变性亦可以用来简化对于各种矩阵元的计算。假设我们感兴趣的力学量算符在时间反演下按下面的规律变换

$$\hat{T}\hat{F}\hat{T}^{-1} = \eta\hat{F} \tag{42}$$

且 $\eta = +1$ ，则我们称 $\hat{F}$ 为第一类算符。如 $\mathbf{r},\, \hat{p}^2/2m,\, V(\mathbf{r})$ 和 $\hat{L}^2,\, \hat{s}^2$ 等，都是第一类算符。而若 $\eta = -1$ ，则 $\hat{F}$ 称为第二类算符。如 $\hat{\mathbf{p}},\, \hat{\mathbf{L}}$ 和 $\hat{\mathbf{s}}$ 等，都是第二类算符。

现在，任取一哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征态 $|\nu\rangle$ 。令 $|\tilde{\nu}\rangle = \hat{T}|\nu\rangle$ 为其时间反演本征态 (相当于 Kramer 定理中与 $|\nu\rangle$ 简并的态) 。则我们有恒等式

$$\langle\tilde{\mu}|\hat{F}|\tilde{\nu}\rangle = \eta\langle\mu|\hat{F}|\nu\rangle^*. \tag{43}$$

特别是当 $|\mu\rangle = |\nu\rangle$ 时，我们有 $\langle\widetilde{\nu}|\hat{F}|\widetilde{\nu}\rangle = \eta\langle\nu|\hat{F}|\nu\rangle^*$.

证：按照定义，我们有

$$\begin{aligned} \langle\widetilde{\mu}|\hat{F}|\widetilde{\nu}\rangle &= \left(\hat{T}\psi_\mu,\, \hat{F}\hat{T}\psi_\nu\right) = \left(\hat{T}\psi_\mu,\, \hat{T}\hat{T}^{-1}\hat{F}\hat{T}\psi_\nu\right) \\ = \ \eta\left(\hat{T}\psi_\mu,\, \hat{T}(\hat{F}\psi_\nu)\right) &= \eta\left(\psi_\mu,\, \hat{F}\psi_\nu\right)^* = \eta\langle\mu|\hat{F}|\nu\rangle^*. \end{aligned} \tag{44}$$

另外一个有用的公式为

$$\langle\mu|\hat{F}|\widetilde{\nu}\rangle = c\eta\langle\widetilde{\mu}|\hat{F}|\nu\rangle^*. \tag{45}$$

证：

$$\begin{aligned} \langle\mu|\hat{F}|\widetilde{\nu}\rangle &= \left(\psi_\mu,\, \hat{F}\hat{T}\psi_\nu\right) = \left(\psi_\mu,\, \hat{T}\hat{T}^{-1}\hat{F}\hat{T}\psi_\nu\right) \\ = \ \eta\langle\psi_\mu,\, \hat{T}\left(\hat{F}\psi_\nu\right)\rangle &= \eta\langle\hat{T}\left(\hat{T}\hat{F}\psi_\nu\right),\, \hat{T}\psi_\mu\rangle \\ = \ c\eta\left(\hat{F}\psi_\nu,\, \hat{T}\psi_\mu\right) &= c\eta\langle\widetilde{\mu}|\hat{F}|\nu\rangle^*. \end{aligned} \tag{46}$$

练习：5.1 证明在 $J = \frac{1}{2}$ 时，关系式

$$\hat{T}\,|JM\rangle = (-1)^{J-M}|J,-M\rangle \tag{47}$$

成立。

5.2 证明在 J 为整数时，关系式

$$\hat{T}\,|JM\rangle = (-1)^{J-M}|J,-M\rangle \tag{48}$$

成立。

第六章、相对论量子力学

在本章中，我们将介绍有关相对论量子力学的一些基本知识。更多的细节将会在学习量子场论课程时学到。

$ 6.1 Klein-Gordon 方程

到目前为止，我们关注的一直是 Schrödinger 方程。它是非相对论性的。这一点可以从下面的事实清楚地看出。考虑一个自由粒子运动所满足的 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{1}$$

我们知道它的解为

$$\Psi(\mathbf{r},\,t)=C\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-\frac{i}{\hbar}Et\right). \tag{2}$$

将它代入方程后，我们得到

$$E=\frac{1}{2m}p^2. \tag{3}$$

这是经典力学中，单个粒子动量与能量的关系。在相对论量子力学中，这一关系应该被改写作

$$E^2=p^2c^2+m_0^2c^4. \tag{4}$$

因此，Klein 和 Gordon 分别提出下面的引入相对论量子方程的方法。同在 Schrödinger 方程中一样，我们将算符 $i\hbar\partial/\partial t$ 与能量 E 对应，将算符 $-i\hbar\nabla$ 与动量 $\mathbf{P}$ 对应。因此，一个可能的单粒子相对论性量子力学方程可以写作

$$\begin{aligned}&\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)^2\Psi(\mathbf{r},\,t)=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi(\mathbf{r},\,t)\\ =\;&\left[\left(-i\hbar\nabla\right)^2c^2+m_0^2c^4\right]\Psi(\mathbf{r},\,t)=-c^2\hbar^2\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\,t)+m_0^2c^4\Psi(\mathbf{r},\,t).\end{aligned} \tag{5}$$

这是一个具有相对论协变性的方程。为了说明这一概念，先让我们回顾一下 Lorentz 变换的概念。

首先，若令

$$x_1=x,\,x_2=y,\,x_3=z,\,x_4=ict, \tag{6}$$

则 Klein-Gordon 方程可以被改写为

$$\hbar^2 c^2 \sum_{\mu=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) = m_0^2 c^4 \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4). \tag{7}$$

另一方面我们知道，两个等价参照系中的坐标是通过 Lorentza 变换联系在一起的，即

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \\ x_4' \end{pmatrix} = \mathcal{U} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & u_{14} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} & u_{24} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} & u_{34} \\ u_{41} & u_{42} & u_{43} & u_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

这里，$\mathcal{U}$ 是一个复的正交矩阵。即它的任意两行或两列的内积皆为零。

$$(\mathcal{U}_i,\, \mathcal{U}_j) = \sum_{k=1}^{4} u_{ik} u_{jk} = \sum_{k=1}^{4} u_{ik} u_{kj}^T = \delta_{ij}. \tag{9}$$

由此，我们得到

$$\begin{aligned}
& \hbar^2 \sum_{\mu=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) \\
= \;& \hbar^2 \sum_{\mu=1}^{4} \left(\sum_{k_1=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x'_{k_1}} \frac{\partial x'_{k_1}}{\partial x_\mu} \right) \left(\sum_{k_2=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x'_{k_2}} \frac{\partial x'_{k_2}}{\partial x_\mu} \right) \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) \\
= \;& \hbar^2 \sum_{k_1=1}^{4} \sum_{k_2=1}^{4} \left(\sum_{\mu=1}^{4} u_{k_1\mu} u_{k_2\mu} \right) \frac{\partial}{\partial x'_{k_1}} \frac{\partial}{\partial x'_{k_2}} \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) \\
= \;& \hbar^2 \sum_{k_1=1}^{4} \sum_{k_2=1}^{4} \delta_{k_1 k_2} \frac{\partial}{\partial x'_{k_1}} \frac{\partial}{\partial x'_{k_2}} \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) \\
= \;& \hbar^2 \sum_{k_1=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x'_{k_1}} \frac{\partial}{\partial x'_{k_1}} \Psi'(x'_1,\, x'_2,\, x'_3,\, x'_4) \\
= \;& m_0^2 c^2 \Psi'(x'_1,\, x'_2,\, x'_3,\, x'_4).
\end{aligned} \tag{10}$$

在上面推导的最后一步，我们利用了单粒子波函数所满足的等式

$$\begin{aligned}
& \Psi(x_1,\, x_2,\, x_3,\, x_4) = C \exp\left(\frac{1}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et) \right) \\
= \;& C \exp\left(\frac{1}{\hbar} (\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}' - E't') \right) = \Psi'(x'_1,\, x'_2,\, x'_3,\, x'_4)
\end{aligned} \tag{11}$$

尽管如此，对于 Klein-Gordon 方程的物理解释存在着许多困难。

首先，我们遇到的是所谓负能量问题。可以很容易地看到波函数

$$\Psi(\mathbf{r},\, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)\right) \tag{12}$$

是 Klein-Gordon 方程的一个解。事实上，将它代入方程后，我们得到

$$\left(E^2 - p^2c^2 - m_0^2c^4\right)\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{13}$$

由此，我们解得本征值

$$E = \pm\sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}. \tag{14}$$

在经典力学中，我们可以简单地认为负的能量没有物理意义，而将第二个本征值舍去。但在量子力学中，由于体系在微扰作用下，可以从具有正能量的态跳迁到具有负能量的态，我们不能在这样做了。这就使得如何解释具有负能量的态成了一个问题。

其次，更为严重的问题是如何解释波函数的物理意义。在非相对论量子力学中，我们可以将 $|\Psi(\mathbf{r},\, t)|^2$ 解释作在时刻 t 时，在空间位置 $\mathbf{r}$ 附近发现该粒子的几率密度。这是因为，从 Schrödinger 方程出发，我们可以导出如下的方程

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(\mathbf{r},\, t)|^2 + \nabla\cdot\left(-\frac{i\hbar}{2m}\left[\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\nabla\Psi(\mathbf{r},\, t) - \Psi(\mathbf{r},\, t)\nabla\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\right]\right) = 0. \tag{15}$$

将之与连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},\, t) + \nabla\cdot\mathbf{j}(\mathbf{r},\, t) = 0 \tag{16}$$

相比较后，我们很自然地将 $|\Psi(\mathbf{r},\, t)|^2$ 解释作粒子的几率密度，而将

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},\, t) = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\nabla\Psi(\mathbf{r},\, t) - \Psi(\mathbf{r},\, t)\nabla\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\right) \tag{17}$$

解释作其几率流密度。然而对于 Klein-Gordon 方程的波函数而言，这样的解释是不可能成立的。为了看清这一点，让我们先取 Klein-Gordon 方程的复共扼，然后再将之乘以 $\Psi(\mathbf{r},\, t)$ 。我们得到

$$-\hbar^2\Psi(\mathbf{r},\, t)\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi^*(\mathbf{r},\, t) = -c^2\hbar^2\Psi(\mathbf{r},\, t)\nabla^2\Psi^*(\mathbf{r},\, t) + m_0^2c^4|\Psi(\mathbf{r},\, t)|^2. \tag{18}$$

与方程

$$-\hbar^2\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi(\mathbf{r},\, t) = -c^2\hbar^2\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0^2c^4|\Psi(\mathbf{r},\, t)|^2 \tag{19}$$

相减后，我们有

$$\begin{aligned}
& \hbar^2\left(\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right)\\
= \;& \hbar^2\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right)\\
= \;& \hbar^2c^2\left(\Psi(\mathbf{r},\,t)^*\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\nabla^2\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right)\\
= \;& \hbar^2c^2\nabla\left[\Psi(\mathbf{r},\,t)^*\nabla\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\nabla\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right].
\end{aligned}\tag{20}$$

化简后，我们得到

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right)\\
+ \;& \nabla\left[\Psi(\mathbf{r},\,t)^*\nabla\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\nabla\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right]=0.
\end{aligned}\tag{21}$$

同以前一样，我们很自然地将

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},\,t)=-\frac{i\hbar}{2m_0}\left[\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\nabla\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\nabla\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right]\tag{22}$$

解释作粒子的几率流密度。这就要求我们将

$$\rho(\mathbf{r},\,t)=\frac{i\hbar}{2m_0c^2}\left(\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\Psi(\mathbf{r},\,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},\,t)\right)\tag{23}$$

解释为在时刻 t 时，在空间位置 $\mathbf{r}$ 附近发现粒子的几率密度。然而同 Schrödinger 方程的情况不一样的是，这一函数并非恒正的。它可能在某个时刻 t_0 时，在空间某个位置 $\mathbf{r}_0$ 处取负值。这就使得波函数的几率解释失效。由此而得的一个直接的结论是，Klein-Gordon 方程不是一个合理的量子力学运动方程。这是推动 Dirac 去寻求新的相对论量子运动方程的原因。

$ 6.2 Dirac 方程

6.2.1 Dirac 方程的推导

在放弃了 Klein-Gordon 方程之后，很自然地，人们会寻找其它的方程来代替它。一个更为合理的相对论性量子力学方程由 Dirac 在 1928 年提出。为此， Dirac 考虑了几个对于相对论性量子力学方程所应该加的限制。

首先，我们要求方程的本征值满足 Einstein 的能量 - 动量关系。其次，方程的解应该有几率解释。最后，这个方程应该是相对论性协变的。

考虑到，在 Klein-Gordon 方程中，粒子的几率密度非负这一要求被破坏，主要是由于在

$$\rho(\mathbf{r},\, t) = \frac{i\hbar}{2m_0c^2}\left(\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\, t) - \Psi(\mathbf{r},\, t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},\, t)\right) \tag{24}$$

中， $\Psi^*(\mathbf{r},\, t)$ 和 $\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\, t)$ 可以独立地取值造成的。而 $\rho(\mathbf{r},\, t)$ 的这一形式是由于 Klein-Gordon 方程中，对于时间的导数是以二阶形式出现的。因此， Dirac 要求方程中只含有对于时间的一阶导数项。为了保证方程的 Lorentz 变换协变性，对于空间坐标导数的项也只能是一阶的。因此， Dirac 引入了下面的线性方程

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t) + \vec{\alpha}\cdot\nabla\psi(\mathbf{r},\, t) + \delta\psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{25}$$

这里 $\vec{\alpha} = (\alpha_x,\, \alpha_y,\, \alpha_z)$ 和 δ 则为待定系数。为了确定这些系数， Dirac 要求

$$\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \vec{\alpha}\cdot\nabla - \delta\right)\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \vec{\alpha}\cdot\nabla + \delta\right)\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0 \tag{26}$$

与 Klein-Gordon 方程重合，以确保 Einstein 能量 - 动量关系的成立。将上面这一方程的左边展开后，我们有

$$\begin{aligned}&\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{\alpha}\cdot\nabla + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\delta - (\vec{\alpha}\cdot\nabla)\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - (\vec{\alpha}\cdot\nabla)(\vec{\alpha}\cdot\nabla) - (\vec{\alpha}\cdot\nabla)\,\delta\right.\\ -\quad &\left.\delta\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \delta\,(\vec{\alpha}\cdot\nabla) - \delta^2\right)\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0.\end{aligned} \tag{27}$$

化简后，我们得到

$$\begin{aligned}&\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum_i\sum_j \alpha_i\alpha_j\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j} - \left(\alpha_x\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z\frac{\partial}{\partial z}\right)\delta\right.\\ -\quad &\left.\delta\left(\alpha_x\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z\frac{\partial}{\partial z}\right) - \delta^2\right)\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0.\end{aligned} \tag{28}$$

为了还原到 Klein-Gordon 方程，我们要求

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{ij}\hat{I},\quad \alpha_i\delta + \delta\alpha_i = 0,\quad \delta^2 = -\frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\hat{I}. \tag{29}$$

由此，我们看出，这些系数不可能仅是一些复常数。它们一定是矩阵。

另外，考虑到一个量子力学方程的本征值应为实数，我们要求 Dirac 方程的哈密顿量是厄密的。为了定出 Dirac 方程的哈密顿量的形式，我们将该方程重新写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t) = -i\hbar c\hat{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r},\,t) - i\hbar c\hat{\delta}\Psi(\mathbf{r},\,t) \equiv \hat{H}\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{30}$$

因此，我们有

$$\hat{H} = -i\hbar c\hat{\alpha}\cdot\nabla - i\hbar c\hat{\delta} = c\hat{\alpha}\cdot\mathbf{p} - i\hbar c\hat{\delta}. \tag{31}$$

我们要求 $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ 成立。这一条件给出

$$\hat{H}^\dagger = c\hat{\alpha}^\dagger\cdot\mathbf{p}^\dagger + i\hbar c\hat{\delta}^\dagger = c\hat{\alpha}\cdot\mathbf{p} - i\hbar c\hat{\delta} = \hat{H}. \tag{32}$$

对比等式两边的系数矩阵，我们得到

$$\hat{\alpha}_x^\dagger = \hat{\alpha}_x,\quad \hat{\alpha}_y^\dagger = \hat{\alpha}_y,\quad \hat{\alpha}_z^\dagger = \hat{\alpha}_z,\quad \hat{\delta}^\dagger = -\hat{\delta}. \tag{33}$$

下面，根据 Dirac 的思路，我们要从这些条件出发，定出这些矩阵的具体形式。

首先，由于 $\hat{\alpha}_i\hat{\delta} + \hat{\delta}\hat{\alpha}_i = 0$ ，我们有

$$\hat{\alpha}_i\hat{\delta} = -\hat{\delta}\hat{\alpha}_i = (-\hat{I})\hat{\delta}\hat{\alpha}_i. \tag{34}$$

方程两边取行列式后，我们得到

$$\det\hat{\alpha}_i\,\det\hat{\delta} = \det(-\hat{I})\,\det\hat{\alpha}_i\,\det\hat{\delta} = (-1)^n\det\hat{\alpha}_i\,\det\hat{\delta}. \tag{35}$$

又由于 $\hat{\delta}^2 = -\frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\hat{I}$ 及 $\hat{\alpha}_i^2 = \hat{I}$ ，我们有

$$\det\hat{\alpha}_i\,\det\hat{\delta} \neq 0. \tag{36}$$

由此，我们推出结论

$$(-1)^n = 1, \tag{37}$$

即 n 为偶数。

其次，可以证明，当 $n=2$ 时，找不到一组矩阵同时满足上述对易关系。因此， n 至少应该等于 4 。的确，在这种情况下，我们可以找到无穷多组 $(\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z, \hat{\delta})$, 它们都满足上面给出的对易关系。为了确定起见， Dirac 取了如下的 $\hat{\delta}$ 矩阵的表达式

$$\hat{\delta} = i\frac{m_0 c}{\hbar}\hat{\beta} = i\frac{m_0 c}{\hbar}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = i\frac{m_0 c}{\hbar}\begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix}. \tag{38}$$

这里

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{O} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{39}$$

皆为 2×2 矩阵。可以很容易验证

$$\hat{\delta}\cdot\hat{\delta} = \hat{\delta}^2 = -\frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\hat{I}. \tag{40}$$

因此，上面的一个条件被满足。

有了矩阵 $\hat{\delta}$ 的具体形式以后，我们现在可以来决定 $\hat{\alpha}_x$, $\hat{\alpha}_y$ 和 $\hat{\alpha}_z$ 了。令

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \hat{A}_i & \hat{B}_i \\ \hat{C}_i & \hat{D}_i \end{pmatrix}, \tag{41}$$

则我们有

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_i\,\hat{\beta} &= \begin{pmatrix} \hat{A}_i & \hat{B}_i \\ \hat{C}_i & \hat{D}_i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{A}_i & -\hat{B}_i \\ \hat{C}_i & -\hat{D}_i \end{pmatrix}, \\ \hat{\beta}\,\hat{\alpha}_i &= \begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{A}_i & \hat{B}_i \\ \hat{C}_i & \hat{D}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{A}_i & \hat{B}_i \\ -\hat{C}_i & -\hat{D}_i \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{42}$$

由于 $\hat{\alpha}_i\,\hat{\delta} = -\hat{\delta}\,\hat{\alpha}_i$ ，我们得到

$$\hat{A}_i = -\hat{A}_i, \quad \hat{D}_i = -\hat{D}_i. \tag{43}$$

因此，我们得到 $\hat{A}_i = \hat{D}_i = \hat{O}$. 代入 $\hat{\alpha}_i$ 的表达式后，我们有

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{B}_i \\ \hat{C}_i & \hat{O} \end{pmatrix}. \tag{44}$$

又由于 $\hat{\alpha}_i^\dagger = \hat{\alpha}_i$ ，我们有 $\hat{C}_i = \hat{B}_i^\dagger$ 。即

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{B}_i \\ \hat{B}_i^\dagger & \hat{O} \end{pmatrix}. \tag{45}$$

从方程 $\hat{\alpha}_i^2 = \hat{I}$ ，我们又得到

$$\hat{\alpha}_i^2 = \begin{pmatrix} \hat{B}_i\hat{B}_i^\dagger & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{B}_i^\dagger\hat{B}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{I} \end{pmatrix}. \tag{46}$$

换句话说，我们有 $\hat{B}_i\hat{B}_i^\dagger = \hat{B}_i\hat{B}_i^\dagger = \hat{I}$ ，既矩阵 $\hat{B}_i$ 是酉正的。又由于 $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j = -\hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i$ ，我们看到，若取

$$\hat{B}_1 = \hat{\sigma}_x, \quad \hat{B}_2 = \hat{\sigma}_y, \quad \hat{B}_3 = \hat{\sigma}_z, \tag{47}$$

则上面所有的关系将全部被满足。因此， Dirac 最后取定如下的表示

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & \hat{O} \end{pmatrix}, \quad i = x,\, y,\, z. \tag{48}$$

而 Dirac 方程现在也可被写作

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\, t) + \hat{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r},\, t) + i\frac{m_0 c}{\hbar}\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{49}$$

6.2.2 Dirac 方程解的几率解释

需要指出的是，到目前为止，我们还没有回答两个最重要的问题。一是这个方程的解是否具有通常意义下的量子力学的几率解释。二是 Dirac 方程是否在相对论变换下是协变的。现在，我们分别研究这两个问题。

从 Dirac 方程

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\, t) + \hat{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r},\, t) + i\frac{m_0 c}{\hbar}\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0 \tag{50}$$

出发，我们有

$$\frac{1}{c}\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)\right)+\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\hat{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0 \tag{51}$$

以及

$$\frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+\left[\nabla\cdot\left(\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\hat{\alpha}\right)\right]\Psi(\mathbf{r},\,t)-i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\beta}\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{52}$$

两式相加后，我们得到

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t)\right)+\nabla\cdot\left[\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\hat{\alpha}\Psi(\mathbf{r},\,t)\right]=0, \tag{53}$$

或是

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t)\right)+\nabla\cdot\left[\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)(c\hat{\alpha})\Psi(\mathbf{r},\,t)\right]=0, \tag{54}$$

现在，我们可以将

$$\begin{aligned}&\rho(\mathbf{r},\,t)=\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t)\\ =\;&\psi_1^*(\mathbf{r},\,t)\psi_1(\mathbf{r},\,t)+\psi_2^*(\mathbf{r},\,t)\psi_2(\mathbf{r},\,t)+\psi_3^*(\mathbf{r},\,t)\psi_3(\mathbf{r},\,t)+\psi_4^*(\mathbf{r},\,t)\psi_4(\mathbf{r},\,t)\end{aligned} \tag{55}$$

解释为在时刻 t，空间 $\mathbf{r}$ 处发现粒子的几率密度。显然，我们有 $\rho(\mathbf{r},\,t)\geq 0$。同时将

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},\,t)=c\Psi^\dagger(\mathbf{r},\,t)\hat{\alpha}\Psi(\mathbf{r},\,t) \tag{56}$$

解释为几率流密度。很自然地， Dirac 将算符 $\mathbf{v}=c\hat{\alpha}$ 定义为粒子的速度算符。

6.2.3 Dirac 方程的协变性

下面，我们再来研究 Dirac 方程在 Lorentz 变换下的协变性。

从狭义相对论中，我们知道，当一个参照系相对于另外一个参照系的 x 轴方向做匀速直线运动时，两个参照系之间的坐标变换由下式给出

$$\begin{pmatrix}x'\\ y'\\ z'\\ ict'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} & 0 & 0 & \frac{i\frac{v}{c}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0\\ \frac{-i\frac{v}{c}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ ict\end{pmatrix}. \tag{57}$$

显然，这一变换的行列式的值为 1 ，可以解释为四维空间中的一个旋转。被称之为真 Lorentz 变换。除此之外，还有两个 Lorentz 变换的特例。一个是

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ ict' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ ict \end{pmatrix}. \tag{58}$$

它代表的是空间反射。另外一个是

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ ict' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ ict \end{pmatrix}. \tag{59}$$

它代表的是时间反演变换。这两个变换的矩阵的矩阵都满足关系

$$\mathrm{Det}\hat{A} = -1. \tag{60}$$

这种变换被称之为特殊 Lorentz 变换.

真 Lorentz 变换和特殊 Lorentz 变换的全体生成了一个群，称为 Lorentz 群。在这些变换下，两个参照系之间的坐标变换可以写成一个更为紧凑的形式

$$x'_\mu = \sum_{\nu=1}^{4} a_{\mu\nu} x_\nu, \tag{61}$$

假设在参照系 $(x',\, y',\, z',\, ict')$ 中，粒子的波函数为 $\Psi'(\mathbf{r}',\, t')$ ，而它满足 Dirac 方程

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t'}\Psi'(\mathbf{r}',\, t') + \hat{\alpha}\cdot\nabla'\Psi'(\mathbf{r}',\, t') + i\frac{m_0 c}{\hbar}\hat{\beta}\Psi'(\mathbf{r}',\, t') = 0. \tag{62}$$

我们要研究这一粒子在参照系 $(x,\, y,\, z,\, ict)$ 中的波函数 $\Psi(\mathbf{r},\, t)$ 所满足的运动方程的形式。若它仍具有公式 (62) 的形式，则 Dirac 方程在 Lorentz 变换下是协变的。

首先，考虑到 Dirac 方程是线性的，我们要求

$$\Psi'(\mathbf{r}',\, t') = \hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\, t) \tag{63}$$

为一线性变换。将它代入 Dirac 方程后，我们有

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t'}\Lambda\Psi(\mathbf{r},\,t)+\hat{\alpha}\cdot\nabla'\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{64}$$

从变换公式 $x'_\mu=\sum_\nu a_{\mu\nu}x_\nu$ 出发，我们可以得到

$$\frac{\partial}{\partial x'_\mu}=\sum_{\nu=1}^{4}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial x_\nu}{\partial x'_\mu}=\sum_{\nu=1}^{4}A^{-1}_{\nu\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}. \tag{65}$$

这里， $\hat{A}^{-1}$ 是 Lorentz 变换的逆变换。将它代入 Dirac 方程后，我们得到

$$i\sum_{\nu=1}^{4}A^{-1}_{\nu4}\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\,t)+\sum_{k=1}^{3}\sum_{\nu=1}^{4}\hat{\alpha}_kA^{-1}_{\nu k}\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{66}$$

上式两边同乘 $\hat{\Lambda}^{-1}$ 后，我们得到

$$i\sum_{\nu=1}^{4}A^{-1}_{4\nu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\,t)+\sum_{\nu=1}^{4}\sum_{k=1}^{3}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}\left(A^{-1}_{\nu k}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{67}$$

我们要选取适当的变换 Λ，使得这个方程还原为 Dirac 方程的形式。

(1) 先让我们看一下空间反射的情况。此时，我们有

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}. \tag{68}$$

因此， $\hat{A}^{-1}$ 为

$$\hat{A}^{-1}=\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}. \tag{69}$$

既 $A^{-1}_{\nu4}=\delta_{\nu4}$ 及 $A^{-1}_{\nu k}=-\delta_{\nu k}$ 。将它们代入上式后，我们有

$$i\frac{\partial}{\partial x_4}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\sum_{k=1}^{3}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_k}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0, \tag{70}$$

或是

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\sum_{k=1}^{3}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_k}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{71}$$

因此，若我们能够找到一个现性变换 $\hat{\Lambda}$，使得

$$\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}=-\hat{\alpha}_k,\ \ \hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}=\hat{\beta} \tag{72}$$

成立，则 Dirac 方程在空间反射下是协变的。实际上，若我们令

$$\hat{\Lambda}_1=i\hat{\beta}, \tag{73}$$

则有

$$\hat{\Lambda}_1^{\dagger}\hat{\Lambda}_1=\left(-i\hat{\beta}^{\dagger}\right)\left(i\hat{\beta}\right)=\hat{I}. \tag{74}$$

并且，我们有

$$\hat{\Lambda}_1^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}_1=\left(-i\hat{\beta}^{\dagger}\right)\hat{\beta}\left(i\hat{\beta}\right)=\hat{\beta}^3=\hat{\beta}, \tag{75}$$

以及

$$\begin{aligned}\hat{\Lambda}_1^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}_1&=\left(-i\hat{\beta}^{\dagger}\right)\hat{\alpha}_k\left(i\hat{\beta}\right)=\begin{pmatrix}\hat{I}&\hat{O}\\ \hat{O}&-\hat{I}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{O}&\hat{\sigma}_k\\ \hat{\sigma}_k&\hat{O}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{I}&\hat{O}\\ \hat{O}&-\hat{I}\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}\hat{I}&\hat{O}\\ \hat{O}&-\hat{I}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{O}&-\hat{\sigma}_k\\ \hat{\sigma}_k&\hat{O}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{O}&-\hat{\sigma}_k\\ -\hat{\sigma}_k&\hat{O}\end{pmatrix}=-\hat{\alpha}_k.\end{aligned} \tag{76}$$

因此，$\hat{\Lambda}_1$ 既是我们要找的线性变换。

(2) 再让我们看一下时间反演的情况。此时我们有

$$\left(\hat{A}^{-1}\right)_{\nu 4}=-\delta_{\nu 4},\ \ \left(\hat{A}^{-1}\right)_{\nu k}=\delta_{\nu k}. \tag{77}$$

代入方程后，我们有

$$-i\frac{\partial}{\partial x_4}\Psi(\mathbf{r},\,t)+\sum_{k=1}^{3}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_k}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0, \tag{78}$$

或是

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)-\sum_{k=1}^{3}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}\frac{\partial}{\partial x_k}\Psi(\mathbf{r},\,t)-i\frac{m_0c}{\hbar}\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{79}$$

因此，我们要求相应的线性变换 $\hat{\Lambda}$ 满足方程

$$\hat{\Lambda}^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda} = -\hat{\alpha}_k, \quad \hat{\Lambda}^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda} = -\hat{\beta}. \tag{80}$$

实际上，矩阵

$$\hat{\Lambda}_2 = \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{I} \\ -\hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix} \tag{81}$$

满足这些方程。

首先，我们有 $\hat{\Lambda}_2^{\dagger}\hat{\Lambda}_2 = \hat{I}_2$ ，即它是一个酉正矩阵。其次，我们又有

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}_2^{-1}\hat{\alpha}_k\hat{\Lambda}_2 &= \begin{pmatrix} \hat{O} & -\hat{I} \\ \hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_k \\ \hat{\sigma}_k & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{I} \\ -\hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{O} & -\hat{I} \\ \hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\hat{\sigma}_k & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma}_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{O} & -\hat{\sigma}_k \\ -\hat{\sigma}_k & \hat{O} \end{pmatrix} = -\hat{\alpha}_k, \end{aligned} \tag{82}$$

以及

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}_2^{-1}\hat{\beta}\hat{\Lambda}_2 &= \begin{pmatrix} \hat{O} & -\hat{I} \\ \hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{I} \\ -\hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{O} & -\hat{I} \\ \hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{I} \\ \hat{I} & \hat{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix} = -\hat{\beta}. \end{aligned} \tag{83}$$

因此， $\hat{\Lambda}_2$ 既是我们所要找的线性变换。

(3) 最后，让我们研究真 Lorentz 变换的情况。由于任何一个真 Lorentz 变换皆可写成无穷小变换的多次乘积，故我们先来研究无穷小 Lorentz 变换的情况，再考虑有限的真 Lorentz 变换。

在无穷小 Lorentz 变换的情况下，我们有

$$a_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \epsilon_{\mu\nu}. \tag{84}$$

同时，由于 $\hat{A}$ 是一个正交变换，我们又有

$$\delta_{\mu\lambda} = \sum_{\nu=1}^{4}\left(\hat{A}^T\right)_{\mu\nu}\left(\hat{A}\right)_{\nu\lambda} = \sum_{\nu=1}^{4} a_{\nu\mu}a_{\nu\lambda} = \sum_{\nu=1}^{4}\left(\delta_{\nu\mu}+\epsilon_{\nu\mu}\right)\left(\delta_{\nu\lambda}+\epsilon_{\nu\lambda}\right)$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{\nu=1}^{4}\delta_{\nu\mu}\delta_{\nu\lambda}+\sum_{\nu=1}^{4}\delta_{\nu\mu}\epsilon_{\nu\lambda}+\sum_{\nu=1}^{4}\delta_{\nu\lambda}\epsilon_{\nu\mu}+\sum_{\nu=1}^{4}\epsilon_{\nu\mu}\epsilon_{\nu\lambda}\\
&= \delta_{\mu\lambda}+\epsilon_{\mu\lambda}+\epsilon_{\lambda\mu}+O\left(\epsilon^{2}\right). \qquad (85)
\end{aligned}
$$

因此，我们要求

$$\epsilon_{\lambda\mu}=-\epsilon_{\mu\lambda}. \qquad (86)$$

也就是说

$$\left(\hat{A}^{-1}\right)_{\mu\nu}=\left(\hat{A}^{T}\right)_{\mu\nu}=a_{\nu\mu}=\delta_{\nu\mu}+\epsilon_{\nu\mu}=\delta_{\mu\nu}-\epsilon_{\mu\nu}. \qquad (87)$$

同时，为了简化证明，我们将 Dirac 方程写成一个更为对称的形式。在方程

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)+\sum_{k=1}^{3}\hat{\alpha}_{k}\nabla_{k}\Psi(\mathbf{r},\,t)+i\frac{m_{0}c}{\hbar}\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\,t)=0 \qquad (88)$$

的两边同时乘上一个因子 $-i\hbar\hat{\beta}$ 后，我们得到

$$\hat{\beta}\left(-\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)-\hbar\sum_{k=1}^{3}\left(i\hat{\beta}\hat{\alpha}_{k}\right)\nabla_{k}\Psi(\mathbf{r},\,t)+m_{0}c\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \qquad (89)$$

令 $x_{4}=ict$, $\hat{\beta}=\hat{\gamma}_{4}$ 以及

$$
\begin{aligned}
-i\hat{\beta}\hat{\alpha}_{1}&=\begin{pmatrix}\hat{O} & -i\hat{\sigma}_{x}\\ i\hat{\sigma}_{x} & \hat{O}\end{pmatrix}=\hat{\gamma}_{1},\quad -i\hat{\beta}\hat{\alpha}_{2}=\begin{pmatrix}\hat{O} & -i\hat{\sigma}_{y}\\ i\hat{\sigma}_{y} & \hat{O}\end{pmatrix}=\hat{\gamma}_{2},\\
-i\hat{\beta}\hat{\alpha}_{3}&=\begin{pmatrix}\hat{O} & -i\hat{\sigma}_{z}\\ i\hat{\sigma}_{z} & \hat{O}\end{pmatrix}=\hat{\gamma}_{3}, \qquad (90)
\end{aligned}
$$

则 Dirac 方程可以改写为

$$\hbar\left(\hat{\gamma}_{4}\frac{\partial}{\partial x_{4}}+\hat{\gamma}_{3}\frac{\partial}{\partial x_{3}}+\hat{\gamma}_{2}\frac{\partial}{\partial x_{2}}+\hat{\gamma}_{1}\frac{\partial}{\partial x_{1}}\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+m_{0}c\Psi(\mathbf{r},\,t)=0. \qquad (91)$$

对于 $\hat{\gamma}$- 矩阵，我们有恒等式

$$\hat{\gamma}_{\mu}\hat{\gamma}_{\nu}+\hat{\gamma}_{\nu}\hat{\gamma}_{\mu}=2\delta_{\mu\nu}. \qquad (92)$$

其次，在无穷小 Lorentz 变换

$$x'_{\mu}=\sum_{\nu=4}^{4}a_{\mu\nu}x_{\nu}=\sum_{\nu=4}^{4}\left(\delta_{\mu\nu}+\epsilon_{\mu\nu}\right)x_{\nu} \qquad (93)$$

下，我们有

$$\frac{\partial}{\partial x'_\mu} = \sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial x_\nu}{\partial x'_\mu} = \sum_{\nu=1}^{4} A^{-1}_{\nu\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu} = \sum_{\nu=4}^{4} \left(\delta_{\nu\mu} - \epsilon_{\nu\mu}\right)\frac{\partial}{\partial x_\nu}. \tag{94}$$

因此，在 S' 参照系下成立的 Dirac 方程

$$\hbar \sum_{\mu=1}^{4} \hat{\gamma}_\mu \frac{\partial}{\partial x'_\mu}\Psi'(\mathbf{r}',\, t') + m_0 c\Psi'(\mathbf{r}',\, t') = 0, \tag{95}$$

在无穷小真 Lorentz 变换下就成为了

$$\hbar \sum_{\mu,\nu=1}^{4} \hat{\gamma}_\mu \left(\delta_{\nu\mu} - \epsilon_{\nu\mu}\right)\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi'(\mathbf{r}',\, t') + m_0 c\Psi'(\mathbf{r}',\, t') = 0. \tag{96}$$

现在，我们要找一个线性变换 $\hat{\Lambda}_3$，使得

$$\Psi'(\mathbf{r}',\, t') = \hat{\Lambda}_3\Psi(\mathbf{r},\, t) \tag{97}$$

成立。将它代入方程后，我们有

$$\hbar \sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4} \hat{\gamma}_\mu\hat{\Lambda}_3 \left(\delta_{\nu\mu} - \epsilon_{\nu\mu}\right)\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0 c\hat{\Lambda}_3\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{98}$$

方程两边同时乘以 $\hat{\Lambda}_3^{-1}$ 后，我们有

$$\hbar \sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4} \left(\hat{\Lambda}_3^{-1}\hat{\gamma}_\mu\hat{\Lambda}_3\right) \left(\delta_{\nu\mu} - \epsilon_{\nu\mu}\right)\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0 c\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{99}$$

现在，让我们来考虑一下 $\hat{\Lambda}_3^{-1}\hat{\gamma}_\mu\hat{\Lambda}_3$。由于变换 $\hat{\Lambda}_3$ 是 Lorentz 变换参数 $\{\epsilon_{\alpha\beta}\}$ 的一个连续矩阵，我们假设它可以被写作

$$\hat{\Lambda}_3 \approx \left(1 + i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} \epsilon_{\alpha\beta}\widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right). \tag{100}$$

这里，$\{\widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\}$ 为一些待定矩阵。因此，我们有

$$\begin{aligned}\hat{\Lambda}_3^{-1}\hat{\gamma}_\mu\hat{\Lambda}_3 &\simeq \left(1 - i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} \epsilon_{\alpha\beta}\widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right)\hat{\gamma}_\mu\left(1 + i\sum_{\alpha'=1}^{4}\sum_{\beta'=1}^{4} \epsilon_{\alpha'\beta'}\widetilde{\sigma}_{\alpha'\beta'}\right) \\ &\simeq \hat{\gamma}_\mu + i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} \epsilon_{\alpha\beta}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right] + O(\epsilon^2).\end{aligned} \tag{101}$$

将它代入方程 (99) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
& \hbar \sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4}\left(\hat{\gamma}_\mu + i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right]\right)\left(\delta_{\nu\mu}-\epsilon_{\nu\mu}\right)\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0 c\Psi(\mathbf{r},\, t) \\
\simeq\ & \hbar \sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4}\hat{\gamma}_\mu\delta_{\nu\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + \hbar\sum_{\mu=1}^{4}\left(i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right]\right)\frac{\partial}{\partial x_\mu}\Psi(\mathbf{r},\, t) \\
-\ & \hbar \sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4}\hat{\gamma}_\mu\epsilon_{\nu\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0 c\Psi(\mathbf{r},\, t) \\
=\ & \left(\hbar\sum_{\mu=1}^{4}\hat{\gamma}_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu}\Psi(\mathbf{r},\, t) + m_0 c\Psi(\mathbf{r},\, t)\right) \\
+\ & \left[\hbar\sum_{\mu=1}^{4}\left(i\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right]\right)\frac{\partial}{\partial x_\mu}\Psi(\mathbf{r},\, t) - \hbar\sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4}\hat{\gamma}_\mu\epsilon_{\nu\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\Psi(\mathbf{r},\, t)\right] \\
=\ & 0.
\end{aligned} \tag{102}$$

因此，若要 Dirac 方程在无穷小真 Lorentz 变换下是协变的，上式中倒数第二行必须为零。将中括号内第二项中求和脚标 μ,ν 改作 α,β 后，我们可以将这一条件写作

$$\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[i\sum_{\mu=1}^{4}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right]\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{1}{2}\left(\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right)\right]\Psi(\mathbf{r},\, t) = 0. \tag{103}$$

这里，我们利用了恒等式

$$\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}\Psi(\mathbf{r},\, t) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left(\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right)\Psi(\mathbf{r},\, t). \tag{104}$$

现在，若我们令

$$\widetilde{\sigma}_{\alpha\beta} = k\left(\hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta - \hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\alpha\right) = k\left[\hat{\gamma}_\alpha,\, \hat{\gamma}_\beta\right], \tag{105}$$

则有

$$\begin{aligned}
& \left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right] = k\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta - \hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\alpha\right] = k\left[\hat{\gamma}_\mu,\, 2\hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta - 2\delta_{\alpha\beta}\right] \\
=\ & 2k\left(\hat{\gamma}_\mu\hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta - \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\mu\right) = 2k\left(2\delta_{\mu\alpha}\hat{\gamma}_\beta - \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\mu\hat{\gamma}_\beta - \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\mu\right) \\
=\ & 2k\left(2\delta_{\mu\alpha}\hat{\gamma}_\beta - 2\delta_{\mu\beta}\hat{\gamma}_\alpha + \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\mu - \hat{\gamma}_\alpha\hat{\gamma}_\beta\hat{\gamma}_\mu\right) = 4k\left(\delta_{\mu\alpha}\hat{\gamma}_\beta - \delta_{\mu\beta}\hat{\gamma}_\alpha\right).
\end{aligned} \tag{106}$$

将之代入方程 (103) 的左边后，我们得到

$$\sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[i\sum_{\mu=1}^{4}\left[\hat{\gamma}_\mu,\, \widetilde{\sigma}_{\alpha\beta}\right]\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{1}{2}\left(\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right)\right]\Psi(\mathbf{r},\, t)$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[4ki\sum_{\mu=1}^{4}\delta_{\mu\alpha}\hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\mu}-4ki\sum_{\mu=1}^{4}\delta_{\mu\beta}\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\mu}+\frac{1}{2}\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}-\frac{1}{2}\hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right]\Psi(\mathbf{r},\,t)\\
&= \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4}\epsilon_{\alpha\beta}\left[4ki\hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}-4ki\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}+\frac{1}{2}\hat{\gamma}_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}-\frac{1}{2}\hat{\gamma}_\beta\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right]\Psi(\mathbf{r},\,t)\\
&= 0. \qquad (107)
\end{aligned}
$$

显然，若我们取 $k=-\frac{i}{8}$，则上式对于任何一组无穷小反对称参数 $\{\epsilon_{\alpha\beta}\}$ 都是一个恒等式。也就是说， Dirac 方程在无穷小真 Lorentz 变换下是协变的。而相应的波函数的线性变换则为

$$
\hat{\Lambda}_3=\left(1+\frac{1}{8}\sum_{\mu,\nu=1}^{4}\epsilon_{\mu\nu}\left(\hat{\gamma}_\mu\hat{\gamma}_\nu-\hat{\gamma}_\nu\hat{\gamma}_\mu\right)\right). \qquad (108)
$$

在文献中，人们常使用记号

$$
\hat{\sigma}_{\mu\nu}=\frac{i}{2}\left(\hat{\gamma}_\mu\hat{\gamma}_\nu-\hat{\gamma}_\nu\hat{\gamma}_\mu\right), \qquad (109)
$$

而将 $\hat{\Lambda}_3$ 写作

$$
\hat{\Lambda}_3=\left(1-\frac{i}{4}\sum_{\mu=1}^{4}\sum_{\nu=1}^{4}\epsilon_{\mu\nu}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\right). \qquad (110)
$$

关于在有限的真 Lorentz 变换下 Dirac 方程的协变性的讨论，可以参考 Sakurai 著 “Advanced Quantum Mechanics” 一书的 3.4 节。其中所用的 Lorentz 变换的表达形式是与我们用的一致的。

6.2.4 Dirac 粒子的自旋

将 Dirac 方程改写成如下的形式

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\,t) \qquad (111)
$$

的形式后，我们可以直接读出其哈密顿量为

$$
\hat{H}=c\hat{\alpha}\cdot\mathbf{p}+\hat{\beta}m_0c^2. \qquad (112)
$$

有趣的是，若现在计算粒子角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 随时间的改变，我们发现它并不守恒。例如，对于角动量的分量 $\hat{L}_x$，我们有

$$
\left[\hat{L}_x,\,\hat{H}\right] = \left[\hat{L}_x,\,c\sum_{m=1}^{3}\hat{\alpha}_m\hat{p}_m\right]=c\sum_{m=1}^{3}\hat{\alpha}_m\left[\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y,\,\hat{p}_m\right]
$$

$$= \quad c\sum_{m=1}^{3}\hat{\alpha}_m\left(i\hbar\delta_{y,m}\hat{p}_z - i\hbar\delta_{z,m}\hat{p}_y\right) = i\hbar c\left(\hat{\alpha}_y\hat{p}_z - \hat{\alpha}_z\hat{p}_y\right) \neq 0. \tag{113}$$

同理可证，算符 $\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 与哈密顿量的对易子也不为零。这似乎与我们的物理直观相违背。实际上，问题是出在我们没有将粒子的自旋考虑进来。假若我们定义

$$\hat{\mathbf{\Sigma}} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma} & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma} \end{pmatrix} \tag{114}$$

及自旋算符 $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\mathbf{\Sigma}}$，则总角动量算符

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \tag{115}$$

是一个守恒量。为了证明这一结论，让我们来计算自旋算符 $\hat{S}_x$ 同哈密顿量的对易子。我们有

$$\left[\hat{S}_x,\, \hat{H}\right] = \left[\frac{\hbar}{2}\hat{\Sigma}_x,\, \hat{H}\right] = \frac{\hbar}{2}\left[\hat{\Sigma}_x,\, c\sum_{m=1}^{3}(\hat{\alpha}_m\hat{p}_m + m_0c^2\hat{\beta})\right]. \tag{116}$$

我们先来计算第二项。

$$\begin{aligned}\left[\hat{\Sigma}_x,\, \hat{\beta}\right] &= \hat{\Sigma}_x\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\Sigma}_x = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{I} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ &= = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} = 0.\end{aligned} \tag{117}$$

我们再计算第一项

$$\begin{aligned}&\left[\hat{\Sigma}_x,\, \hat{\alpha}_m\right] = \hat{\Sigma}_x\hat{\alpha}_m - \hat{\alpha}_m\hat{\Sigma}_x \\ = &\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_m \\ \hat{\sigma}_m & \hat{O} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_m \\ \hat{\sigma}_m & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ = &= \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_m \\ \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_m & \hat{O} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{O} & \hat{\sigma}_m\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_m\hat{\sigma}_x & \hat{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{O} & [\hat{\sigma}_x,\, \hat{\sigma}_m] \\ [\hat{\sigma}_x,\, \hat{\sigma}_m] & \hat{O} \end{pmatrix} \\ = &\begin{pmatrix} \hat{O} & 2i\sum_{n=1}^{3}\epsilon_{xmn}\hat{\sigma}_n \\ 2i\sum_{n=1}^{3}\epsilon_{xmn}\hat{\sigma}_n & \hat{O} \end{pmatrix} = 2i\sum_{n=1}^{3}\epsilon_{xmn}\hat{\alpha}_n.\end{aligned} \tag{118}$$

将它们代入 (116) 式后，我们有

$$\left[\hat{S}_x,\, \hat{H}\right] = \frac{\hbar}{2}(2i)c \sum_{m=1}^{3} \epsilon_{xmn}\hat{p}_m\hat{\alpha}_n = i\hbar c\left(\hat{p}_y\hat{\alpha}_z - \hat{p}_z\hat{\alpha}_y\right). \tag{119}$$

因此，我们最后得到

$$\left[\hat{J}_x,\, \hat{H}\right] = \left[\hat{L}_x + \hat{S}_x,\, \hat{H}\right] = i\hbar c\left(\hat{\alpha}_y\hat{p}_z - \hat{\alpha}_z\hat{p}_y\right) + i\hbar c\left(\hat{\alpha}_z\hat{p}_y - \hat{\alpha}_y\hat{p}_z\right) = 0. \tag{120}$$

换句话说，总角动量的 x 分量是一个守恒量。同理可证， $\hat{J}_y$ 和 $\hat{J}_z$ 也是守恒量。

概括起来讲， Dirac 方程所描述的粒子具有值为 $\hbar/2$ 的自旋角动量。对于自由或在中心力场中运动的粒子，虽然轨道角动量和自旋角动量都不是守恒量，但是总角动量是一个守恒量。

\$ 6.3 自由电子的平面波解

如同 Schrödinger 方程的解一样，在自由的情况下，我们可以取 Dirac 方程的解为

$$\Psi(\mathbf{r},\, t) = U(\mathbf{p}) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et\right)\right]. \tag{121}$$

代入 Dirac 方程后，我们有

$$EU(\mathbf{p}) = \left(c\hat{\alpha}\cdot\mathbf{p} + m_0c^2\hat{\beta}\right)U(\mathbf{p}). \tag{122}$$

令

$$U(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} u_1(\mathbf{p}) \\ u_2(\mathbf{p}) \\ u_3(\mathbf{p}) \\ u_4(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix}. \tag{123}$$

则我们有

$$E\begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{O} & c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma} \\ c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma} & \hat{O} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_0c^2\hat{I} & \hat{O} \\ \hat{O} & -m_0c^2\hat{I} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix}. \tag{124}$$

由此，我们得到方程

$$\left(E - m_0c^2\right)\varphi(\mathbf{p}) - c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma}\chi(\mathbf{p}) = 0, \tag{125}$$

以及

$$-c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma}\varphi(\mathbf{p})+\left(E+m_0c^2\right)\chi(\mathbf{p})=0. \tag{126}$$

这两个方程有非零解的条件为

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix}\left(E-m_0c^2\right)\hat{I} & -c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma}\\ -c\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma} & \left(E+m_0c^2\right)\hat{I}\end{pmatrix}=\mathrm{Det}\left(\left(E^2-m_0^2c^4\right)\hat{I}-c^2\left(\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma}\right)^2\right)=0. \tag{127}$$

又由于

$$\begin{aligned}\left(\mathbf{p}\cdot\hat{\sigma}\right)^2&=\sum_{m=1}^{3}\sum_{n=1}^{3}\hat{p}_m\hat{\sigma}_m\hat{p}_n\hat{\sigma}_n=\sum_{m=1}^{3}\sum_{n=1}^{3}\hat{p}_m\hat{p}_n\hat{\sigma}_m\hat{\sigma}_n\\ &=\sum_{m=1}^{3}\sum_{n=1}^{3}\hat{p}_m\hat{p}_n\left(\delta_{mn}+i\sum_{k=1}^{3}\epsilon_{mnk}\hat{\sigma}_k\right)=\hat{p}^2+i\sum_{m=1}^{3}\sum_{n=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\epsilon_{mnk}\hat{p}_m\hat{p}_n\hat{\sigma}_k\\ &=\hat{p}^2+i\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{p}}\right)=\hat{p}^2,\end{aligned} \tag{128}$$

因此，上面的本征值方程有可以被写作

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix}E^2-m_0^2c^4-p^2c^2 & 0\\ 0 & E^2-m_0^2c^4-p^2c^2\end{pmatrix}=0. \tag{129}$$

由此我们解得

$$E^2=p^2c^2+m_0^2c^4, \tag{130}$$

或是

$$E=\pm\sqrt{p^2c^2+m_0^2c^4}. \tag{131}$$

我们注意到，方程的自由电子波函数也有一个“负能解”。为了解决这一问题，Dirac 利用了 Pauli 不相容原理。他假设在真空中，所有的负能级的态都被电子填满了。在文献中，这样的真空态被称为 Dirac 海。

假若这一图象是对的话，那么就存在着一个 Dirac 海中的电子被一个光子激发出来的可能性。而空出来的负能级则表现为一个具有特定动量和能量，但带正电荷的粒子。Dirac 称其为反电子。这一反粒子的存在于 1932 年被实验确认。

必须指出的是，这样解释负能级的问题并不正确。对于 Klein-Gordon 方程和 Dirac 方程负能解问题的最后解决是通过对于这些方程的物理意义重新加以解释来实现的。现

在，它们分别被解释作自旋为 0 和 1/2 的场算符的动力学方程。基于这一解释，从 1930 年代起逐步发展起了现代量子场论方法。而 Dirac 对此是十分不满的。

在解出本征值后，我们现在可以将 Dirac 方程改写作

$$\chi(\mathbf{p}) = \frac{c}{E + m_0 c^2} \mathbf{p} \cdot \hat{\sigma} \varphi(\mathbf{p}), \tag{132}$$

以及

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{c}{E - m_0 c^2} \mathbf{p} \cdot \hat{\sigma} \chi(\mathbf{p}). \tag{133}$$

为了完全确定 $\chi(\mathbf{p})$ 和 $\varphi(\mathbf{p})$，我们还需要另外一个守恒力学量 (我们现在已经有 E 和 $\mathbf{p}$)。可以很容易地验证，恒等式

$$\left[\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}},\, \hat{\mathbf{p}}\right] = 0, \quad \left[\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}},\, \hat{H}\right] = 0 \tag{134}$$

成立。因此，$\left(E,\, \mathbf{p},\, \hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \mathbf{p}\right)$ 给出一组守恒量完备集。这里，$\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \mathbf{p}$ 可以解释作粒子自旋在 $\mathbf{p}$ 方向上的投影。

我们现在要求方程

$$\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{p}) \\ \chi(\mathbf{p}) \end{pmatrix} \tag{135}$$

的解。显然，这一方程可以分解成两个联立方程

$$(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\, \varphi(\mathbf{p}) = \lambda \varphi(\mathbf{p}), \quad (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\, \chi(\mathbf{p}) = \lambda \chi(\mathbf{p}). \tag{136}$$

从第一个方程，我们得到

$$\begin{aligned} (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\, \varphi(\mathbf{p}) &= (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \begin{pmatrix} u_1(\mathbf{p}) \\ u_2(\mathbf{p}) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} p_z & p_x - i p_y \\ p_x + i p_y & -p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1(\mathbf{p}) \\ u_2(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u_1(\mathbf{p}) \\ u_2(\mathbf{p}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{137}$$

这一方程有解的条件是

$$\lambda^2 - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 = 0. \tag{138}$$

由此，我们解得

$$\lambda = \pm p = \pm\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}. \tag{139}$$

(1) 当 $\lambda = p$ 时，我们有

$$(p_z - p)\, u_1(\mathbf{p}) = -\,(p_x - ip_y)\, u_2(\mathbf{p}), \tag{140}$$

或是

$$\frac{u_1(\mathbf{p})}{u_2(\mathbf{p})} = \frac{p_x - ip_y}{p - p_z}. \tag{141}$$

同理，从公式 (136) 的第二个方程，我们得到

$$\frac{\chi_1(\mathbf{p})}{\chi_2(\mathbf{p})} = \frac{p_x - ip_y}{p - p_z}. \tag{142}$$

(2) 当 $\lambda = -p$ 时，我们有

$$(p_z + p)\, u_1(\mathbf{p}) = -\,(p_x - ip_y)\, u_2(\mathbf{p}), \tag{143}$$

以及

$$(p_z + p)\, \chi_1(\mathbf{p}) = -\,(p_x - ip_y)\, \chi_2(\mathbf{p}). \tag{144}$$

或是

$$\frac{u_1(\mathbf{p})}{u_2(\mathbf{p})} = -\frac{p_x - ip_y}{p + p_z}, \quad \frac{\chi_1(\mathbf{p})}{\chi_2(\mathbf{p})} = -\frac{p_x - ip_y}{p + p_z}. \tag{145}$$

因此，对于给定的动量本征值，我们有下面四个本征函数 (并未归一) 。它们分别对应于 $E = E_+,\, E_-$ 以及 $\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \mathbf{p} = p,\, -p$ 。

(i) 当 $E = E_+$ 和 $\hat{\mathbf{\Sigma}} \cdot \mathbf{p} = p$ 时，我们可以取 $u_1(\mathbf{p}) = p_x - ip_y$ 和 $u_2(\mathbf{p}) = p - p_z$ ，从而得到

$$\Psi_1(\mathbf{r},\, t) = C_1 \begin{pmatrix} p_x - ip_y \\ p - p_z \\ \frac{cp(p_x - ip_y)}{|E| + m_0c^2} \\ \frac{cp(p - p_z)}{|E| + m_0c^2} \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - |E|t\right)\right]. \tag{146}$$

(ii) 当 $E=E_+$ 和 $\hat{\mathbf{\Sigma}}\cdot\mathbf{p}=-p$ 时, 我们可以取 $u_1(\mathbf{p})=p_x-ip_y$ 和 $u_2(\mathbf{p})=-(p+p_z)$, 从而得到

$$\Psi_2(\mathbf{r},\,t)=C_2\begin{pmatrix} p_x-ip_y \\ -(p+p_z) \\ -\frac{cp(p_x-ip_y)}{|E|+m_0c^2} \\ \frac{cp(p+p_z)}{|E|+m_0c^2} \end{pmatrix}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-|E|t\right)\right]. \tag{147}$$

我们注意到, 在这两个波函数中, 不等式

$$|u_1(\mathbf{p})|,\,|u_2(\mathbf{p})|\gg|\chi_1(\mathbf{p})|,\,|\chi_2(\mathbf{p})| \tag{148}$$

成立。即 $E=E_+$ 时, 波函数的主要部分是 $\varphi(\mathbf{p})$ 。

(iii) 当 $E=E_-$ 和 $\hat{\mathbf{\Sigma}}\cdot\mathbf{p}=p$ 时, 我们可以取 $\chi_1(\mathbf{p})=p_x-ip_y$ 和 $\chi_2(\mathbf{p})=p-p_z$, 从而得到

$$\Psi_3(\mathbf{r},\,t)=C_3\begin{pmatrix} -\frac{cp(p_x-ip_y)}{|E|+m_0c^2} \\ -\frac{cp(p-p_z)}{|E|+m_0c^2} \\ p_x-ip_y \\ p-p_z \end{pmatrix}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}+|E|t\right)\right]. \tag{149}$$

(iv) 当 $E=E_-$ 和 $\hat{\mathbf{\Sigma}}\cdot\mathbf{p}=-p$ 时, 我们可以取 $\chi_1(\mathbf{p})=p_x-ip_y$ 和 $\chi_2(\mathbf{p})=-(p+p_z)$, 从而得到

$$\Psi_4(\mathbf{r},\,t)=C_4\begin{pmatrix} \frac{cp(p_x-ip_y)}{|E|+m_0c^2} \\ -\frac{cp(p+p_z)}{|E|+m_0c^2} \\ p_x-ip_y \\ -(p+p_z) \end{pmatrix}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}+|E|t\right)\right]. \tag{150}$$

我们注意到, 在这两个波函数中, 不等式

$$|\chi_1(\mathbf{p})|,\,|\chi_2(\mathbf{p})|\gg|u_1(\mathbf{p})|,\,|u_2(\mathbf{p})| \tag{151}$$

成立。即 $E=E_-$ 时, 波函数的主要部分是 $\chi(\mathbf{p})$ 。

如果我们取电子波的动量方向为 z 轴方向, 则我们有 $p_x=p_y=0$ 和 $p_z=p$ 。而上

述波函数也相应地退化为

$$\Psi_1(\mathbf{r},\,t) = C_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp}{|E|+m_0c^2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz - |E|t\right)\right], \tag{152}$$

$$\Psi_2(\mathbf{r},\,t) = C_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -\frac{cp}{|E|+m_0c^2} \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz - |E|t\right)\right], \tag{153}$$

$$\Psi_3(\mathbf{r},\,t) = C_3 \begin{pmatrix} -\frac{cp}{|E|+m_0c^2} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz + |E|t\right)\right], \tag{154}$$

和

$$\Psi_4(\mathbf{r},\,t) = C_4 \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{cp}{|E|+m_0c^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz + |E|t\right)\right]. \tag{155}$$

又由于在非相对论极限下，我们有 $p = \hbar k \ll m_0 c$ 。故上面的波函数可以被近一步简化为

$$\Psi_1(\mathbf{r},\,t) = C_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz - m_0c^2t\right)\right],\ \ \Psi_2(\mathbf{r},\,t) = C_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz - m_0c^2t\right)\right], \tag{156}$$

$$\Psi_3(\mathbf{r},\,t)=C_3\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz+m_0c^2t\right)\right],\quad \Psi_4(\mathbf{r},\,t)=C_4\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(pz+m_0c^2t\right)\right]. \tag{157}$$

若仅限于讨论正能解，则我们得到

$$\begin{aligned} u_1(\mathbf{r},\,t) &= C_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\exp\left(\frac{i}{\hbar}(pz-m_0c^2t)\right),\\ u_2(\mathbf{r},\,t) &= C_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\exp\left(\frac{i}{\hbar}(pz-m_0c^2t)\right). \end{aligned} \tag{158}$$

它们是算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 和 $\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}=\hat{\sigma}_z$ 的共同本征态。

\$ 6.4 电磁场中电子的 Dirac 方程与非相对论近似

自由电子的 Dirac 方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)=\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\,t)=\left(c\hat{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}+m_0c^2\hat{\beta}\right)\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{159}$$

在有电磁场存在的情况下，我们需要做替换

$$\hat{\mathbf{p}}\to\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t),\quad E=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\to E+e\phi(\mathbf{r},\,t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+e\phi(\mathbf{r},\,t). \tag{160}$$

因此，在电磁场中运动的电子的 Dirac 方程可以写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)+e\phi(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t)=c\hat{\alpha}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+m_0c^2\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\,t). \tag{161}$$

或者等价地写成

$$\begin{aligned} &i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\,t)\\ =\;& c\hat{\alpha}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\Psi(\mathbf{r},\,t)+m_0c^2\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\Psi(\mathbf{r},\,t). \end{aligned} \tag{162}$$

当电磁场与时间无关时，我们可以取 $\Psi(\mathbf{r},\,t)=\Psi(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar)$ 。而相应地， Dirac 方程也化作定态方程

$$E\Psi(\mathbf{r})=\hat{H}\Psi(\mathbf{r})=c\hat{\alpha}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r})+m_0c^2\hat{\beta}\Psi(\mathbf{r})-e\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}). \tag{163}$$

下面，我们还是考虑最一般的情况，即假设矢势和标势都可能依赖于时间。此时，我们仍然可令

$$\Psi(\mathbf{r},\,t)=\left(\begin{array}{c}\varphi(\mathbf{r},\,t)\\ \chi(\mathbf{r},\,t)\end{array}\right)e^{-im_0c^2t/\hbar}. \tag{164}$$

代入 Dirac 方程后，我们得到

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r},\,t) &= c\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\chi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t),\\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r},\,t) &= c\hat{\alpha}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\chi(\mathbf{r},\,t)\\ &- 2m_0c^2\chi(\mathbf{r},\,t). \end{aligned} \tag{165}$$

由于在非相对论情况下，我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r},\,t)\simeq E\chi(\mathbf{r},\,t)\ll m_0c^2\chi(\mathbf{r},\,t),\quad e\phi(\mathbf{r},\,t)\chi(\mathbf{r},\,t)\ll m_0c^2\chi(\mathbf{r},\,t), \tag{166}$$

故上面的第二个方程又可以被近似地写作

$$0\simeq c\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)-2m_0c^2\chi(\mathbf{r},\,t). \tag{167}$$

将它代入第一个方程后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r},\,t)=\frac{1}{2m_0}\left[\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\right]^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t), \tag{168}$$

而

$$\varphi(\mathbf{r},\,t)=\left(\begin{array}{c}u_1(\mathbf{r},\,t)\\ u_2(\mathbf{r},\,t)\end{array}\right). \tag{169}$$

这既是描述在电磁场中作非相对论运动的电子的 Pauli 方程。

利用恒等式

$$\begin{aligned} &(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{a})\,(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{b})=\sum_{k,k'=1}^{3}\hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_{k'}a_ka_{k'}\\ =&\sum_{k,k'=1}^{3}\delta_{kk'}a_ka_{k'}+i\sum_{k,k'=1}^{3}\epsilon_{kk'm}a_ka_{k'}\hat{\sigma}_m=\mathbf{a}^2+i\hat{\sigma}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{a}), \end{aligned} \tag{170}$$

我们又可将 Pauli 方程写作

$$\begin{aligned}
& i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= & \frac{1}{2m_0}\left[\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\right]^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= & \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
+ & \frac{i}{2m_0}\hat{\sigma}\cdot\left[\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\times\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)\right]\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= & \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
+ & \frac{ie}{2m_0c}\hat{\sigma}\cdot\left[\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)+\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\times\hat{\mathbf{p}}\right]\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= & \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
+ & \frac{ie}{2m_0c}\left[\hat{\sigma}\cdot(\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t))\right]\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= & \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t)-e\phi(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t)+\frac{e\hbar}{2m_0c}\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r},\,t)\varphi(\mathbf{r},\,t). \qquad (171)
\end{aligned}$$

利用磁矩的定义

$$\hat{\mu}=-\frac{e\hbar}{2m_0c}\hat{\sigma}=-\frac{e}{m_0c}\hat{\mathbf{s}}, \qquad (172)$$

我们又可以将上式写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\mathbf{r},\,t)=\left[\frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)\right)^2-e\phi(\mathbf{r},\,t)-\hat{\mu}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r},\,t)\right]\varphi(\mathbf{r},\,t). \qquad (173)$$

在文献中，电子自旋磁矩的绝对值 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_0c}$ 被称为 Bohr 磁子。但实验上测到的电子磁矩为 $\mu_B\simeq 1.00116\mu_B$ 。这一微小的差距被称之为反常磁矩，是由于电磁场的量子涨落引起的。

在上面所做的近似中，我们简单地丢掉了许多项. 实际上，通过做酉正变化，将体系的高能和低能部分分开的方法，我们还可以得到一些额外的有意义的项。下面，我们仅仅考虑 $\mathbf{A}(\mathbf{r},\,t)=0$ 和 $-e\phi(\mathbf{r},\,t)=V(r)$ 为一中心势场的情况。此时，我们有

$$E\Psi(\mathbf{r})=\left(c\hat{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}+m_0c^2\hat{\beta}+V(r)\right)\Psi(\mathbf{r}). \qquad (174)$$

令 $E = E' + m_0c^2$ ，则我们得到

$$\begin{aligned} c\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\chi(\mathbf{r}) &= \left(E' - V(r)\right)\varphi(\mathbf{r}), \\ c\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\varphi(\mathbf{r}) &= \left(E' - V(r) + 2m_0c^2\right)\chi(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{175}$$

从第二个方程，我们解得

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_0c}\frac{1}{1+\frac{E'-V(r)}{2m_0c^2}}\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\varphi(\mathbf{r}). \tag{176}$$

在非相对论极限下，我们有

$$\frac{E' - V(r)}{2m_0c^2} \ll 1. \tag{177}$$

因此，我们可以将上式改写作

$$\chi(\mathbf{r}) \simeq \frac{1}{2m_0c}\left(1 - \frac{E' - V(r)}{2m_0c^2}\right)\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\varphi(\mathbf{r}). \tag{178}$$

将它代入方程 (175) 的第一式后，我们有

$$\frac{1}{2m_0}\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\left(1 - \frac{E' - V(r)}{2m_0c^2}\right)\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\varphi(\mathbf{r}) = \left(E' - V(r)\right)\varphi(\mathbf{r}). \tag{179}$$

或是

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2m_0}\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t) - \frac{E'}{4m_0^2c^2}\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2\varphi(\mathbf{r},\,t) \\ + \;& \frac{1}{4m_0^2c^2}\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)V(r)\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\varphi(\mathbf{r},\,t) = \left(E' - V(r)\right)\varphi(\mathbf{r},\,t). \end{aligned} \tag{180}$$

利用恒等式

$$V(r)\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right) = \left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)V(r) + \left[V(r),\,\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\right] = \left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)V(r) + i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla V(r), \tag{181}$$

我们得到

$$\begin{aligned} &\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)V(r)\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right) = \left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\left[\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)V(r) + i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla V(r)\right] \\ =\;& \hat{p}^2 + i\hbar\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)\left(\hat{\sigma}\cdot\nabla V(r)\right) \\ =\;& \hat{p}^2 + i\hbar\hat{\mathbf{p}}\cdot\nabla V(r) + i\hbar\left(i\hat{\sigma}\right)\cdot\left[\hat{\mathbf{p}}\times\left(\nabla V(r)\right)\right]. \end{aligned} \tag{182}$$

考虑到算符的定义 (它是作用在波函数上的)，上式中第二项的意义为

$$\begin{aligned}
& (i\hbar\hat{\mathbf{p}}\cdot\nabla V(r))\,\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= \;& i\hbar\,(\nabla V(r))\cdot\hat{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{r},\,t)+i\hbar\sum_{k=1}^{3}[\hat{p}_k,\,\nabla_k V(r)]\,\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
= \;& i\hbar\,(\nabla V(r))\cdot\hat{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{r},\,t)+i\hbar(-i\hbar)\nabla^2 V(r)\varphi(\mathbf{r},\,t). \qquad (183)
\end{aligned}$$

因此，我们有

$$i\hbar\hat{\mathbf{p}}\cdot(\nabla V(r))=i\hbar\,(\nabla V(r))\cdot\hat{\mathbf{p}}+\hbar^2\nabla^2 V(r). \qquad (184)$$

将它代入方程 (182) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
& (\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\,V(r)\,(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) \\
= \;& \hat{p}^2V(r)+i\hbar\,(\nabla V(r))\cdot\hat{\mathbf{p}}+\hbar^2\nabla^2V(r)+i\hbar(i\hat{\sigma})\cdot[\hat{\mathbf{p}}\times(\nabla V(r))] \\
= \;& \hat{p}^2V(r)+i\hbar\,(\nabla V(r))\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)+\hbar^2\nabla^2V(r)-\hbar\hat{\sigma}\cdot(\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{e}_r)\,\frac{\partial V(r)}{\partial r} \\
= \;& \hat{p}^2V(r)+\hbar^2\left(\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\hbar^2\nabla^2V(r)-\hbar\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}}\times\frac{\mathbf{r}}{r}\right)\frac{\partial V(r)}{\partial r} \\
= \;& \hat{p}^2V(r)\hbar^2\left(\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}+\nabla^2V(r)\right)+\hbar\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right)\frac{1}{r}\frac{\partial V(r)}{\partial r}. \qquad (185)
\end{aligned}$$

将之代入公式 (180) 后，我们有

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-E'\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)+\frac{1}{4m_0^2c^2}\hat{p}^2\,(V(r)-E')\,\varphi(\mathbf{r},\,t) \\
+ \;& \frac{1}{4m_0^2c^2}\left[\hbar^2\nabla^2V(r)+\hbar^2\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hbar\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right]\varphi(\mathbf{r},\,t)=0. \qquad (186)
\end{aligned}$$

不难看到，这一展开式实际上是由对于小量

$$\frac{E_K}{E_0}=\frac{p^2/2m_0}{m_0c^2}=\frac{p^2}{2m_0^2c^2}\ll 1 \qquad (187)$$

做逐级展开而得。若只取第一项的话，我们得到

$$\left(\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-E'\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)\simeq 0. \qquad (188)$$

这是我们已经熟知的非相对论 Schrödinger 方程。而第二项则给出所谓的相对论修正。利用改写后的 Schrödinger 方程

$$(V(r)-E')\,\varphi(\mathbf{r},\,t)\simeq-\frac{p^2}{2m_0}\varphi(\mathbf{r},\,t), \qquad (189)$$

我们可以将方程进一步写作

$$\left(\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-E'\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)-\frac{1}{8m_0^2c^2}\hat{p}^4\varphi(\mathbf{r},\,t)+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\left(\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)$$
$$+\quad\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)=0. \tag{190}$$

第三项称为自旋 - 轨道耦合项，也称为 Thomas 项。而最后一项则没有经典对应。

这一公式还有可以改进的地方。特别是我们注意到 $\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}$ 一项并不是厄密的。进一步的改进来自对于波函数的归一化要求。即我们要求

$$1=(\Psi,\,\Psi)=(\varphi,\,\varphi)+(\chi,\,\chi)\,. \tag{191}$$

从方程

$$c\,(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\,\varphi(\mathbf{r},\,t)=\left(2m_0c^2+E'-V(r)\right)\chi(\mathbf{r},\,t)\simeq 2m_0c^2\chi(\mathbf{r},\,t) \tag{192}$$

解出 $\chi(\mathbf{r},\,t)$，我们得到

$$\chi(\mathbf{r},\,t)=\frac{1}{2m_0c}\,(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\,\varphi(\mathbf{r},\,t). \tag{193}$$

因此，我们有

$$(\chi,\,\chi)=\left(\frac{\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_0c}\varphi,\;\frac{\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_0c}\varphi\right)=\left(\varphi,\;\frac{(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})^2}{4m_0^2c^2}\varphi\right)=\left(\varphi,\;\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}\varphi\right). \tag{194}$$

这就要求归一化的波函数 $\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)$ 应为

$$\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)=\sqrt{1+\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}}\varphi(\mathbf{r},\,t), \tag{195}$$

或是

$$\varphi(\mathbf{r},\,t)=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}}}\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t). \tag{196}$$

将这一因子展开到 $\frac{\hat{p}^2}{4m_0^2c^2}$ 的一阶项后，我们有

$$\varphi(\mathbf{r},\,t)=\left(1-\frac{\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t). \tag{197}$$

将它代入到方程 (190) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{p^4}{8m_0^3c^2}+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right.\\
+\quad&\left.\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\left(1-\frac{\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&E'\left(1-\frac{\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{198}$$

将其展开后，我们有

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{p^4}{8m_0^3c^2}+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right.\\
+\quad&\left.\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{E'\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
-\quad&\left[\frac{p^4}{16m_0^3c^2}+\frac{V(r)\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}-\frac{p^6}{64m_0^5c^4}+\frac{1}{16m_0^4c^4}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\,\hat{p}^2\right.\\
+\quad&\left.\frac{\hbar^2}{32m_0^4c^4}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)\hat{p}^2\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&E'\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{199}$$

略去所有 $\frac{\left(p^2\right)^3}{\left(m_0c^2\right)^3}$ 量级的项之后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{p^4}{8m_0^3c^2}+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right.\\
+\quad&\left.\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{E'\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}-\frac{p^4}{16m_0^3c^2}-\frac{V(r)\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
\simeq\quad&E'\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{200}$$

合并同类项后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{3}{16}\frac{p^4}{m_0^3c^2}+\frac{\left(E'-V(r)\right)\hat{p}^2}{8m_0^2c^2}+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right.\\
+\quad&\left.\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\left(\nabla^2V(r)+\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)=E'\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{201}$$

利用恒等式

$$\begin{aligned}
V(r)\hat{p}^2&=\hat{p}^2V(r)+[V(r),\,\hat{\mathbf{p}}]\cdot\hat{\mathbf{p}}+\hat{\mathbf{p}}\cdot[V(r),\,\hat{\mathbf{p}}]\\
&=\hat{p}^2V(r)+i\hbar\left(\nabla V(r)\right)\cdot\hat{\mathbf{p}}+i\hbar\hat{\mathbf{p}}\cdot\left(\nabla V(r)\right)\\
&=\hat{p}^2V(r)+2\hbar^2\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}+\hbar^2\nabla^2V(r),
\end{aligned}\tag{202}$$

我们进一步得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{3}{16}\frac{p^4}{m_0^3c^2}+\frac{\hat{p}^2\left(E'-V(r)\right)}{8m_0^2c^2}-\frac{2\hbar^2}{8m_0^2c^2}\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right.\\
-\quad&\left.\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2V(r)+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}+\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\nabla^2V(r)+\frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\frac{dV(r)}{dr}\frac{\partial}{\partial r}\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{3}{16}\frac{p^4}{m_0^3c^2}+\frac{\hat{p}^2\left(E'-V(r)\right)}{8m_0^2c^2}+\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2V(r)\right.\\
+\quad&\left.\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&E'\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{203}$$

最后，再一次应用公式 (175) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\left(E'-V(r)\right)\varphi(\mathbf{r},\,t)\cong\left(E'-V(r)\right)\left(1-\frac{p^2}{8m_0^2c^2}\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&\frac{c^2\left(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2}{2m_0c^2+E'-V(r)}\varphi(\mathbf{r},\,t)\cong\frac{c^2\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0c^2}\left(1-\frac{p^2}{8m_0^2c^2}\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{204}$$

若仅取两边展开式的第一项，我们得到

$$\left(E'-V(r)\right)\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\simeq\frac{p^2}{2m_0c}\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).\tag{205}$$

将它代入方程 (203) 后，我们得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m_0}+V(r)-\frac{p^4}{8m_0^3c^2}+\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2V(r)+\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right]\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t)\\
=\quad&E'\widetilde{\varphi}(\mathbf{r},\,t).
\end{aligned}\tag{206}$$

这就是中心势场中运动的电子所满足的 Dirac 方程的非相对论极限。左边的后三项是最低阶的相对论修正。它们导致了能级的精细结构。

对于类氢原子，我们有 $V(r)=-\frac{Ze^2}{r}$ 。因此，等式

$$\xi(r)=\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}=\frac{Ze^2}{2m_0^2c^2r^3},\quad\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2V(r)=\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2m_0^2c^2}\delta(r)\tag{207}$$

成立。在文献中，包含 $\nabla^2V(r)$ 的项被称之为 Darwin 项。在这一项中，由于函数 $\delta(r)$ 的存在，它只对于电子的 s 态有影响。与之对应的是，自旋 - 轨道耦合项 (Thomas 项) 仅对于轨道角动量 $l\neq0$ 的态有影响。因此， Darwin 项的存在实验上是可测的。