Day 3. 角动量理论.

我们知道,一个矢量的旋转是通过正交矩阵表示的,即 $\begin{pmatrix}V_x'\\V_y'\\V_z'\end{pmatrix} = (R)\cdot\begin{pmatrix}V_x\\V_y\\V_z\end{pmatrix}$ 显然,有限转动并非对易,但转动无穷小角的矩阵在差 ε^2 程度上对易,例如 $[R_x(\varepsilon), R_y(\varepsilon)] = R_z(\varepsilon^2) - 1$.

正如平移算子将态矢平移一样,我们可以找一个算符将态矢旋转, $|\alpha\rangle_R = D(R)|\alpha\rangle$. 出于态矢的归一性必须保持,$D(R)$ 必然幺正.

我们仿照推导,绕轴 $\hat n$ 转 $d\phi$ 角的无穷小旋转算符记作 $D(\hat n, d\phi) = 1 - i\left(\frac{J\cdot\hat n}{\hbar}\right)\cdot d\phi$. 这里的 $J=(J_x, J_y, J_z)$ 被定义为角动量算符. 我们定义成这样是因为自旋角动量与 $\vec x\times\vec p$ 没关系.

有限转动写为 $D_z(\phi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}J_z\phi\right)$. 旋转算符有如下性质:

- $R_1\cdot R_2 = R_3 \Rightarrow D(R_1)\cdot D(R_2) = D(R_3)$.
- $D(R)\cdot D(R^{-1}) = 1$.
- 结合律.

如何找到这个角动量算符间的对易关系?这个东西并非推导出来的,而是猜得的. 类比经典力学中的对易子,我们有

$$\left(1-\frac{iJ_x\varepsilon}{\hbar}-\frac{J_x^2\varepsilon^2}{2\hbar^2}\right)\left(1-\frac{iJ_y\varepsilon}{\hbar}-\frac{J_y^2\varepsilon^2}{2\hbar^2}\right)-(\quad)(\quad) = 1-\frac{i}{\hbar}J_z\varepsilon^2 - 1.$$

从而立刻推出 $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$. 更一般地 $[J_i, J_j] = i\hbar\,\varepsilon_{ijk}J_k$.

我们先把 Rotation Operator 用在 1/2 spin 系统上. 我们使用 $|+\rangle$ 代表 S_z 的本征态, $|-\rangle$ 为本征态. 可以确认以下这些算符满足与 $L_{x,y,z}$ 相同的对易关系.

$$\begin{cases} S_x = \left(\frac{\hbar}{2}\right)\left(|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+|\right) \\ S_y = \left(\frac{i\hbar}{2}\right)\left(-|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+|\right) \\ S_z = \left(\frac{\hbar}{2}\right)\left(|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|\right) \end{cases}$$

所以, S_x, S_y, S_z 其实就是角动量算符. 将一个态矢绕z转 ϕ 角, $|\alpha\rangle_R = D_z(\phi)|\alpha\rangle$.

我们从一个相对简单的角度看一下 $D_z(\phi)$,确定它们转动的作用. 考虑 $\langle S_x\rangle$

$\langle S_x\rangle = {}_R\langle\alpha|S_x|\alpha\rangle_R = \langle\alpha|D_z^\dagger(\phi)S_xD_z(\phi)|\alpha\rangle$ 所以要算出 $D_z^\dagger(\phi)\cdot S_x\cdot D_z(\phi)$.

$$\left(\frac{\hbar}{2}\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_z\phi\right)\cdot S_x\cdot\exp\left(\frac{-i}{\hbar}S_z\phi\right)$$

$$= \left(\frac{\hbar}{2}\right)\left(\exp\left(\frac{i}{2}\phi\right)|+\rangle\langle-|\exp\left(\frac{i}{2}\phi\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}\phi\right)|-\rangle\langle+|\exp\left(-\frac{i}{2}\phi\right)\right).$$

$$= S_x\cos\phi - S_y\sin\phi.$$

从而,测旋转后的 S_x,相当于测转前的 $S_x\cos\phi - S_y\sin\phi$.

↓ 还有一个算法是 Baker–Hausdorff.

用对易子 $\overbrace{[S_z, S_x]}=i\hbar S_y$.

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_z\phi\right)\cdot S_x\cdot\exp\left(-\frac{i}{\hbar}S_z\phi\right) = S_x + \left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)[S_z, S_x]$$

$$+\left(\frac{1}{2!}\right)\left(\frac{i\phi}{\hbar}\right)^2\underbrace{[S_z,\underbrace{[S_z, S_x]}_{i\hbar S_y}]}_{\hbar^2 S_x} + \cdots = S_x\left[1-\frac{\phi^2}{2!}+\cdots\right] - S_y\left[\phi-\frac{\phi^3}{3!}+\cdots\right]$$

$$= S_x\cdot\cos\phi - S_y\cdot\sin\phi.$$

所以,对于旋转前后的期望值,我们有:

$$\begin{cases} \langle S_x\rangle \to \langle S_x\rangle\cos\phi - \langle S_y\rangle\sin\phi \\ \langle S_y\rangle \to \langle S_y\rangle\cos\phi + \langle S_x\rangle\sin\phi \\ \langle S_z\rangle \to \langle S_z\rangle \end{cases}$$

换言之,设 $D(\hat n, \phi)$ 对应的旋转矩阵为 R,则 $\langle S_k\rangle \to \sum_l R_{kl}\langle S_l\rangle$ 或 $\langle J_k\rangle \to \sum_l R_{kl}\langle J_l\rangle$.

让我们把旋转算符作用在任意态上: $|\alpha\rangle = |+\rangle\langle+|\alpha\rangle + |-\rangle\langle-|\alpha\rangle$

$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\phi S_z\right)|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i}{2}\phi\right)|+\rangle\langle+|\alpha\rangle + \exp\left(\frac{i}{2}\phi\right)|-\rangle\langle-|\alpha\rangle$. 注意到 $|\alpha\rangle_{R_z(2\pi)} = -|\alpha\rangle$.

所以旋转 2π 后态矢"反相"了,只有转 4π 才能回到原样.

现在,再来看 1/2 spin 系统在z方向外场中的运动. $H = -\left(\frac{e}{m_ec}\right)\vec S\cdot\vec B = \omega S_z$, $\omega = \frac{|e|B}{m_ec}$. 时间演化 $U(t,0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}S_z\omega t\right)$.

利用前面推出的结论,可以推出 $\langle S_x\rangle, \langle S_y\rangle, \langle S_z\rangle$ 随t的演化. $T_{precession} = 2\pi/\omega$. $T_{state\ ket} = 4\pi/\omega$. 这个位相差可以通过干涉实验看到.

下面引入 Pauli 阵. 考虑 1/2 spin System. 取 $|+\rangle, |-\rangle$ 为 Hilbert 空间的基. $\langle+|, \langle-|$ 为对偶空间基. 记 $|+\rangle := \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \chi_+$. $|-\rangle := \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \chi_-$

$\langle +| := (1,0) = \chi_+^{\dagger}$. $\langle -| := (0,1) = \chi_-^{\dagger}$. 任一态的矢量表示. $|\alpha\rangle = |+\rangle\langle +|\alpha\rangle + |-\rangle\langle -|\alpha\rangle := \begin{pmatrix} \langle +|\alpha\rangle \\ \langle -|\alpha\rangle \end{pmatrix}$, $\langle \alpha| := (\langle \alpha|+\rangle, \langle \alpha|-\rangle)$

从而一个 1/2 spin 系统的态可写成 $\chi = \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$. $\chi^{\dagger} = (c_+^*, c_-^*)$. S_k在这组基底下的矩阵元系数称为 Pauli 阵. 从而有 $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$. $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$. $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

从而. $\langle S_k \rangle = \langle \alpha|S_k|\alpha\rangle = \sum_{a'=\pm} \sum_{a''=\pm} \langle \alpha|a'\rangle \langle a'|S_k|a''\rangle \langle a''|\alpha\rangle = \left(\frac{\hbar}{2}\right) \chi^{\dagger}\sigma_k\chi$.

Pauli 阵有一些性质:

- $\sigma_i^2 = I$. • for $i \neq j$. $\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0$. • 有与角动量有一样的对易子 $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$. 有反对易子. $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$.
- $\sigma_j^{\dagger} = \sigma_j$. 类似角动量. 这是自然的. $\det(\sigma_j) = -1$. $\mathrm{Tr}(\sigma_j) = 0$. 把 pauli 阵看成矢量, $\vec{\sigma}\cdot\vec{a} = \sum_k \sigma_k a_k$
- 关于Pauli阵的恒等式: $(\sigma\cdot a)\cdot(\sigma\cdot b) = a\cdot b + i\cdot\sigma\cdot(\vec{a}\times\vec{b})$.

证: $\sum_j \sigma_j a_j \sum_k \sigma_k b_k = \sum_{j,k} \sigma_j\sigma_k a_j b_k = \sum_{j,k} \left(\frac{1}{2}\{\sigma_j, \sigma_k\} + \frac{1}{2}[\sigma_j, \sigma_k]\right) a_j b_k$ (将乘积分拆为对易子和反对易子).

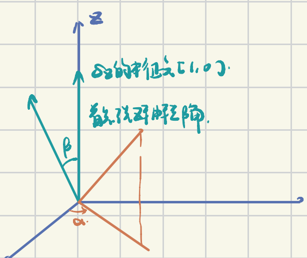
$= \sum_{j,k} (\delta_{jk} + i\varepsilon_{jkl}\sigma_l) a_j b_k = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\vec{\sigma}\cdot(\vec{a}\times\vec{b})$. 特别地. 若 $\vec{a}$ 的分量均为实的. 则有 $\|\vec{\sigma}\cdot\vec{a}\|^2 = \|\vec{a}\|^2$.

还可自然写出 1/2 spin 系统 J_k 的矩阵表示. 不难验证、取 $\hat{n}$ 为单位方向矢, $(\sigma\cdot\hat{n})^n = \begin{cases} 1 & \text{for } n \text{ even} \\ \sigma\cdot\hat{n} & \text{for } n \text{ odd} \end{cases}$ 从而.

$\exp\left(-\frac{i}{2}\vec{\sigma}\cdot\hat{n}\cdot\phi\right) = \left(1 - \frac{(\sigma\cdot\hat{n})^2}{2!}\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 + \cdots\right) - i\left((\sigma\cdot\hat{n})\frac{\phi}{2} - \frac{(\sigma\cdot\hat{n})^3}{3!}\left(\frac{\phi}{2}\right)^3 + \cdots\right) = 1\cdot\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i\,\sigma\cdot\hat{n}\,\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$.

在schr绘景下. Pauli 阵在旋转下不变. 期望 $\chi^{\dagger}\sigma_k\chi$ 在旋转阵作用下. 即 $\chi^{\dagger}\sigma_k\chi \longrightarrow \sum_l R_{kl}\,\chi^{\dagger}\sigma_l\chi$.

还可以使用旋转算符直接找到 $\vec{S}\cdot\hat{n}$ 的本征态. 即对 $S\cdot\hat{n}\,|S\cdot\hat{n};+\rangle = \left(\frac{\hbar}{2}\right)|S\cdot\hat{n};+\rangle$. 或在 $|+\rangle$ $|-\rangle$ 表象下具体写为 $\sigma\cdot\hat{n}\cdot\chi = \chi$. 显然. 这个本征态应指向转轴方向.



将 $\hat{n}$ 的方向以方向角 (α, β) 表示、 我们要将 S_z 的本征态指向相应方向. 仅需

$\chi = \left[\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) - i\sigma_3\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right]\left[\cos\left(\frac{\beta}{2}\right) - i\sigma_2\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]\cdot\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)\cdot\exp\left(-\frac{i}{2}\alpha\right) \\ \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\cdot\exp\left(\frac{i}{2}\alpha\right) \end{pmatrix}$

下面补充一些. QM之外的小知识. 一个是 SO(3)、SU(2) Group 和 Euler Angle.

多数化一个旋转需要三个参数: 指定转轴指向的两个角 与绕转轴的转角. 但最简单的表示是利用3x3正交阵. 由于有限制 $R^TR = 1$. (由于 R^TR 的对称性, 这相当于6个方程).

从而 3x3正交阵只有3个自由度. 将3x3正交阵组成之群 称为SO(3) 群.

另一方面. 我们还得到 pauli阵 在 $|+\rangle$、$|-\rangle$ 表象下的表示. $\exp\left(\frac{-i\sigma\cdot\hat{n}\phi}{2}\right) = 1\cdot\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i\sigma\cdot\hat{n}\,\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$. 可验证它是幺正的. 且行列式为1 我们将这样的阵称为"幺正幺模"的.

一个一般的幺正幺模阵可以写成: $U(a,b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$. 并满足幺模条件 $\|a\|^2 + \|b\|^2 = 1$.

可以自然验证所有 $U(a,b)$ 组成群，这是由于 $U(a_1,b_1)U(a_2,b_2)=U(a_1a_2-b_1b_2^*,\ a_1b_2+a_2b_1^*)$，且 $U^{-1}(a,b)=U(a^*,-b)$。每一个群元被两个参数表示，因而这是2D群，记作 SU(2)。

Euler Angle表示：SO(3)中的任一群元可被表示为三个转动之积：$R(\alpha,\beta,\gamma)=R_{z'}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha)$。这里面包含相对于随体轴 y', z' 的转动，如何使用 S_x,S_y,S_z 就必须全部相对于空间固定轴。

利用 $R_{y'}(\beta)=R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z^{-1}(\alpha)$，$R_{z'}(\gamma)=R_{y'}(\beta)R_z(\gamma)R_{y'}^{-1}(\beta)$，代换有 $R(\alpha,\beta,\gamma)=R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)$。从而 $D(\alpha,\beta,\gamma)=D_z(\alpha)D_y(\beta)D_z(\gamma)$，由此得其矩阵表示。

系综理论与量子统计。在做实验的时候，我们测量的往往是一个系综。之前我们只描述了系综中所有粒子都处于同一量子态的情形，而没有描述混合态。举一个例子，另一个炉子中所有粒子都处于 S_z+ 态，则其实是一个纯态系综。但在S-G实验中，高温炉子中一半处于+态，一半处于−态，这显然不是纯态。这样的系综被称为完全随机 (completely random)。

设现在我们有一个系综，其中粒子处于 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 态上的比例为 w_i，显然有 $\sum_i w_i=1$。那么如何获得实验均值？

$[A]=\sum_i w_i\langle\alpha^{(i)}|A|\alpha^{(i)}\rangle=\sum_i w_i\sum_{a'}|\langle a'|\alpha^{(i)}\rangle|^2 a'$。可以在均值表达式中插入完备基：

$$[A]=\sum_{b'}\sum_{b''}\sum_i w_i\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle$$
$$=\sum_{b'}\sum_{b''}\Big(\sum_i w_i\langle b''|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\Big)\langle b'|A|b''\rangle$$
这样我们就找到一个算符出来

记 $\rho=\sum_i w_i|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$，那么期望 $[A]=\sum_{b'}\sum_{b''}\langle b''|\rho|b'\rangle\langle b'|A|b''\rangle=\mathrm{tr}(\rho A)$。

密度矩阵有两个性质：首先它是厄米的。其次 $\mathrm{tr}\rho=\sum_{b'}\sum_i w_i\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle=\sum_{b'}\sum_i w_i\langle\alpha^{(i)}|b'\rangle\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle=\sum_i w_i\langle\alpha^{(i)}|\alpha^{(i)}\rangle=1$。

举例：对于 1/2 spin Sys 系统，其密度矩阵有3个自由度，可通过 $[S_x]$、$[S_y]$、$[S_z]$ 可以将三个参数全求出来。

对于纯态，自然有 $\rho=|\alpha^{(n)}\rangle\langle\alpha^{(n)}|$，有性质 $\rho^2=\rho$。

下面考虑系综随时间演化。容易求出 $i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=\sum_i w_i\big(H|\alpha^{(i)},t_0;t\rangle\langle\alpha^{(i)},t_0;t|-|\ \rangle\langle\ |H\big)=-[\rho,H]$。这与经典力学刘维尔定理类似。经典力学均值 $\langle A\rangle=\frac{\int\rho(p,q)A(p,q)\,d\Gamma}{\int\rho(p,q)\,d\Gamma}$

如果我们使用连续基底展开 ρ，则有 $[A]=\int d^3x'\int d^3x''\langle x''|\rho|x'\rangle\langle x'|A|x''\rangle$。$\langle x''|\rho|x'\rangle=\langle x''|\big(\sum_i w_i|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|\big)|x'\rangle=\sum_i\psi_i(x'')\psi_i^*(x')w_i$

下面考虑量子统计。系综完全随机的时候 $\rho=\frac{1}{N}\sum_i|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$，它在 $\{|\alpha^{(i)}\rangle\}$ 表象下仍为对角阵元 $[I]$。若要做么正变换，大部分矩阵变"满"的矩阵，而 I 与任意幺正阵对易，所以它在任何基底下完全均匀都为 $\frac{1}{N}[I]$ 阵。定义：$\sigma=-\sum_k\rho_{kk}^{(diag)}\ln\rho_{kk}^{(diag)}$。对于上面提到的完全随机情形，应有 $\sigma=\ln N$。

σ 对应于经典热力学中的熵。我们知道，在统计力学推出正则（巨正则）系综的时候有两种：① 将系统与一个热库接触，而后在一个长时间后系统达到平衡状态来推出。② 直接考虑已与外界达平衡态的系统，有自信认为该系统的平衡态处在系统无序度数(熵)最大的位置。所以我们用这样的方法推出平衡态。

不仅有能量约束：$[H]=\mathrm{tr}(\rho H)=U$，从而 $\delta[H]=\sum_k\delta\rho_{kk}E_k=0$，又由密度归一化得来 $\delta(\mathrm{tr}\rho)=\sum_k\delta\rho_{kk}=0$。由拉格朗日乘子法，$\sum_k\delta\rho_{kk}\big((\ln\rho_{kk}+1)+\beta E_k+\gamma\big)=0$。

立刻推出与经典统计中类似的形式：$\rho_{kk}=\frac{\exp(-\beta E_k)}{\sum_l\exp(-\beta E_l)}$，与经典统计一样，配分函数 $Z=\sum_k\exp(-\beta E_k)=\mathrm{tr}(\exp(-\beta H))$（注意：trace是基底不变的）

可以将密度矩阵写成 $\rho=\frac{1}{Z}\exp(-\beta H)$，从而力学量期望 $[A]=\frac{\mathrm{tr}(\exp(-\beta H)A)}{Z}=\frac{1}{Z}\sum_{a'}\langle a'|\exp(-\beta H)A|a'\rangle=\frac{1}{Z}\big[\sum_k\langle A\rangle_k\exp(-\beta E_k)\big]$

特别地 $U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$。举一个例子，仍然是 1/2 spin 系统 $\rho=\frac{1}{Z}\mathrm{diag}\big[\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega),\ \exp(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)\big]$。可以推出磁矩与外场关系 $x\propto\tanh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)$。

→ 角动量算符的本征态与本征值.

我们已知 J_x, J_y, J_z 三者两两不对易. 但可以构造 $J^2 = J_xJ_x + J_yJ_y + J_zJ_z$, 它可以与任一 J_k 对易: $[J^2, J_k]=0$.

简单证明: $[J_xJ_x + J_yJ_y + J_zJ_z, J_z] = J_x[J_x,J_z] + [J_x,J_z]J_x + J_y[J_y,J_z] + [J_y,J_z]J_y = 0$ 所以我们可以将 J_k 与 J^2 同时对角化.

将 J^2 本征值为 a, J_z 本征值为 b 的态记作 $|a,b\rangle$. 这时我们做一个之前做过的事, 我们用 $x \pm ip$ 的形式定义升降算符. 这里也定义 $J_\pm = J_x \pm iJ_y$.

类比之前的对易关系 $[a,a^\dagger]=1$ 与 $[N,a]=-a$; $[N,a^\dagger]=a^\dagger$. 可验证 $[J_+,J_-] = 2\hbar J_z$ $[J_z,J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$ $[J^2,J_\pm]=0$.

展示一下 $J_\pm$ 的作用: $J_z(J_\pm|a,b\rangle) = ([J_z,J_\pm] \pm J_\pm J_z)|a,b\rangle = (\pm\hbar J_\pm + J_\pm J_z)|a,b\rangle = (b\pm\hbar)(J_\pm|a,b\rangle)$

从而 $J_\pm|a,b\rangle$ 仍为 J_z 的本征态. 但它将本征值"上移"/"下移"了 $\hbar$.

同理, $J^2(J_\pm|a,b\rangle) = J_\pm J^2|a,b\rangle = a(J_\pm|a,b\rangle)$. 所以 $J_\pm$ 并不改变 J^2 的本征值 所以总而言之我们有 $J_\pm|a,b\rangle = c_\pm|a,b\pm\hbar\rangle$.

我们将 J_+ 作用到 $|a,b\rangle$ 上, 就可以得到 $|a,b+\hbar\rangle, |a,b+2\hbar\rangle, \dots$ 但这个升的过程不可能一直进行, 有限制. $a \geq b^2$

$J_+J_- + J_-J_+ = (J_x+iJ_y)(J_x-iJ_y) + (J_x-iJ_y)(J_x+iJ_y) = 2(J_x^2+J_y^2)$ $\Rightarrow J^2 - J_z^2 = \frac{1}{2}(J_+J_+^\dagger + J_+^\dagger J_+)$ 由于 $\langle a,b|J_+^\dagger J_+|a,b\rangle \geq 0$.

从而 $\langle a,b|(J^2-J_z^2)|a,b\rangle \geq 0$. 这立刻得到 $a \geq b^2$. 从而存在一个 b_{max} 无法再被继续上升. 换言之 $J_+|a,b_{max}\rangle = 0$. 或 $J_-J_+|a,b_{max}\rangle = 0$.

这里又需要凑一下. $J_+|a,b_{max}\rangle = 0 \Rightarrow J_-J_+|a,b_{max}\rangle = 0$. 而 $J_-J_+ = J_x^2 + J_y^2 - i(J_yJ_x - J_xJ_y) = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$. $\Rightarrow (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|a,b_{max}\rangle = 0$ (作用: 凑项而只含 J^2, J_z).

从而有 $a - b_{max}^2 - b_{max}\hbar = 0$. 或 $a = b_{max}(b_{max}+\hbar)$ 类似地 b 有一个最小值 $J_-|a,b_{min}\rangle = 0$. 利用 $J_+J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$ 有 $a = b_{min}(b_{min}-\hbar)$.

对比 a 的两种表达式, 立刻有对称性, $b_{max} = -b_{min}$. 而 $J_\pm$ 的作用又是以 $\hbar$ 为单位改变的 故可以设有 $b_{max} = b_{min} + n\hbar$. $\Rightarrow b_{max} = \frac{1}{2}n\hbar$

所以, 角动量算符的本征值可做如下描述: 取 j 代表 $b_{max}/\hbar$, $m = b/\hbar$. 则 $a = \hbar^2 j(j+1)$, $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$. 而 $j = \frac{1}{2}n$. $J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle$, $J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle$.

下面考虑在 $|j,m\rangle$ 基矢下的矩阵. 简便起见, 设 $|j,m\rangle$ 已被归一化. 从而 $\langle j',m'|J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\delta_{j'j}\delta_{m'm}$ $\langle j',m'|J_z|j,m\rangle = m\hbar\delta_{jj'}\delta_{mm'}$.

$\langle j,m|J_+^\dagger J_+|j,m\rangle = \langle j,m|J^2 - J_z^2 - \hbar J_z|j,m\rangle = \hbar^2[j(j+1) - m^2 - m]$ $J_+|j,m\rangle = c_{jm}^+|j,m+1\rangle$. 和上面 $J_+^\dagger J_+$ 的矩阵元对比可知 $J_+|j,m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\,\hbar|j,m+1\rangle$.

同理可推 J_-. 最终可推出 $\langle j',m'|J_\pm|j,m\rangle = \sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\,\hbar\,\delta_{j'j}\delta_{m',m\pm1}$.

下面考虑旋转算符在 $|j,m\rangle$ 基下的矩阵元. 记 $D^{(j)}_{m'm} = \langle j,m'|\exp(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{J}\cdot\hat{n}\phi)|j,m\rangle$. (有了它, 我们将得到一个很类似的而非 1/2 spin 的旋转算符在 $|j,m\rangle$ 表象的矩阵元.

这里我们取 j 相同, 是因为 J^2 与 $D(R)$ 对易, 从而 $J^2D(R)|j,m\rangle = D(R)J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2[D(R)|j,m\rangle]$. 这个矩阵为 $(2j+1)\times(2j+1)$.

由于旋转矩阵构成一个群, 所以有 $\sum_{m'} D^{(j)}_{m''m'}(R_1)D^{(j)}_{m'm}(R_2) = D^{(j)}_{m''m}(R_1R_2)$ 由于旋转算符幺正, 故其矩阵元也幺正, $D_{m'm}(R^{-1}) = D^*_{mm'}(R)$.

考虑转动 $|j,m\rangle \to D(R)|j,m\rangle$. 这个转动不会改变 j 但会把本征态移动至其他 m 值的叠加态. $D(R)|j,m\rangle = \sum_{m'}|j,m'\rangle\langle j,m'|D(R)|j,m\rangle = \sum_{m'}|j,m'\rangle D^{(j)}_{m'm}(R)$.

所以 旋转矩阵的矩阵元就是转后的展开系数 可以用欧拉角表示. 使用 Euler Angle 分解转动. $D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle j,m'|\exp(-\frac{i}{\hbar}J_z\alpha)\exp(-\frac{i}{\hbar}J_y\beta)\exp(-\frac{i}{\hbar}J_z\gamma)|j,m\rangle$

$= \exp(-i(m'\alpha+m\gamma))\langle j,m'|\exp(-\frac{i}{\hbar}J_y\beta)|j,m\rangle$

所以重要的是 $d^{(j)}_{m'm}(\beta)=\langle j,m'|\exp(-\frac{i}{\hbar}J_y\beta)|j,m\rangle$. 对于 $1/2$ spin 系统 也就是 $j=1/2$ 的时候, 我们有 $\exp(-\frac{i}{2}\sigma_y\beta)=\begin{pmatrix}\cos(\beta/2) & -\sin(\beta/2)\\ \sin(\beta/2) & \cos(\beta/2)\end{pmatrix}$

下一个更简单的是 $j=1$. 有 $2j+1=3$ 维. 由于 $J_y=\frac{1}{2i}(J_+-J_-)$. 所以可以先给出 J_y 的矩阵表示 $J_y=\left(\frac{\hbar}{2}\right)\begin{pmatrix}0 & -\sqrt{2}i & 0\\ \sqrt{2}i & 0 & -\sqrt{2}i\\ 0 & \sqrt{2}i & 0\end{pmatrix}$

然后尝试做 Taylor 展开. 这里有一个 trick 是 $(\frac{1}{\hbar}J_y^{(j=1)})^3=(\frac{1}{\hbar}J_y^{(j=1)})$. 所以在展开中会分别三种项. 可以这么写 $\exp(-\frac{i}{\hbar}J_y\beta)=1-(\frac{J_y}{\hbar})^2(1-\cos\beta)-i(\frac{J_y}{\hbar})\sin\beta$.

→ 轨道角动量

在上文中, 我们并不在意比经典力学来定义角动量的. 我们直接定义旋转算符的无穷小生成元为角动量算符 并且要求满足符合 $[J_i,J_j]=i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k$ 的对易关系, 我们就称它们为对应的这样的角动量算符. 比如我们类比经典力学 $L=r\times p$ 定义轨道角动量 $L_i=\varepsilon_{ijk}x_jp_k$. 会证明它为角动量算符, 满足对易关系:

$$[L_x,L_y]=[yp_z-zp_y,\ zp_x-xp_z]=[yp_z,zp_x]-[yp_z,xp_z]-[zp_y,zp_x]+[zp_y,xp_z]$$

$$[yp_z,xp_z]=y[p_z,xp_z]+[y,xp_z]p_z$$
$$=yx[p_z,p_z]+y[p_z,x]p_z+x[y,p_z]p_z+[y,x]p_z^2=0+0+0+0=0$$

同理有 $[zp_y,zp_x]=0$.

$$[yp_z,zp_x]=y[p_z,zp_x]+[y,zp_x]p_z$$
$$=yz[p_z,p_x]+y[p_z,z]p_x+\cdots=y[p_z,z]p_x$$

$$[zp_y,xp_z]=z[p_y,xp_z]+p_y[z,xp_z]$$
$$=0+p_yx[z,p_z]$$

从而 $[L_x,L_y]=i\hbar(xp_y-yp_x)=i\hbar L_z$. 从而无穷小转动 $1-i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z=1-i(\frac{\delta\phi}{\hbar})(xp_y-yp_x)$. 把它作用在一个位置算符的本征态上

$[1-i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z]|x',y',z'\rangle=[1-i(\frac{p_y}{\hbar})(\delta\phi x')+i(\frac{p_x}{\hbar})(\delta\phi y')]|x',y',z'\rangle \xrightarrow[(平移)]{} |x'-y'\delta\phi,\ y'+x'\delta\phi,\ z'\rangle$. 所以这样定义的轨道角动量确为无穷小转动生成元.

这是主动转动. 若被动转动看 就是换坐标轴. 从而 $\langle x',y',z'|[1-i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z]|\alpha\rangle=\langle x'+y'\delta\phi,\ y'-x'\delta\phi,\ z'|\alpha\rangle$.

若球坐标下, 有 $\langle r,\theta,\varphi|[1-i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z]|\alpha\rangle=\langle r,\theta,\varphi-\delta\phi|\alpha\rangle=\langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle-\delta\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\langle r,\theta,\varphi|\alpha\rangle$. 所以轨道角动量算符在坐标表象下表示 $\langle x'|L_z|\alpha\rangle=-\delta\phi\cdot\frac{\partial}{\partial\phi}\langle x'|\alpha\rangle$

类似地我们有 $\langle x'|L_x|\alpha\rangle=\langle x',y'+z'\delta\phi_x,z'-y'\delta\phi_x|\alpha\rangle=\langle x',y',z'|\alpha\rangle+\frac{\partial\langle x,y,z|\alpha\rangle}{\partial y}\cdot z'\delta\phi_x-\frac{\partial\langle x,y,z|\alpha\rangle}{\partial z}\cdot y'\delta\phi_x$.

将球坐标的 y,z 代入有
$$\begin{cases}\langle x'|L_x|\alpha\rangle=-i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\langle x'|\alpha\rangle\\ \langle x'|L_y|\alpha\rangle=-i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\langle x'|\alpha\rangle\end{cases}$$
$$\Rightarrow\begin{cases}L_\pm=L_x\pm iL_y & \langle x'|L_\pm|\alpha\rangle=-i\hbar\exp(\pm i\phi)\left(\pm i\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\langle x'|\alpha\rangle\\ L^2=L_z^2+\left(\frac{1}{2}\right)(L_+L_-+L_-L_+) & \langle x'|L^2|\alpha\rangle=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right)\langle x'|\alpha\rangle\end{cases}$$

下面建立 L^2 与 Laplacian 之间的关系. 首先证明一个恒等式:

$$L^2=\sum_{ijlmk}\varepsilon_{ijk}x_ip_j\varepsilon_{lmk}x_lp_m$$
$$=\sum_{ijlm}\delta_i^{[l}\delta_j^{m]}x_ip_jx_lp_m$$
$$=\sum_{jk}x_jp_kx_jp_k+\sum_{jk}x_kp_jx_jp_k=A+B$$

一项一项看. $A=\sum_{j,k} x_j (x_j p_k) p_k - i\hbar \sum_{j,k} x_j p_k \delta_{jk} = x^2p^2 - i\hbar \sum_j x_j p_j = x^2p^2 - i\hbar\, \vec{x}\cdot\vec{p}$.

$B=\sum_{j,k} x_k p_j x_j p_k$

$= \sum_{j,k} x_k p_j (p_k x_j + i\hbar\delta_{kj}) = \sum_{j,k} x_k p_k p_j x_j + \sum_{j,k} x_k p_j i\hbar \delta_{kj}$

$= \sum_{j,k} x_k p_k (x_j p_j - i\hbar\delta_{jj}) + i\hbar\, \vec{x}\cdot\vec{p} = (x\cdot p)^2 - 3i\hbar\, \vec{x}\cdot\vec{p} + i\hbar\, \vec{x}\cdot\vec{p}$

将A·B代入有: $L^2 = x^2p^2 - (x\cdot p)^2 + i\hbar\, \vec{x}\cdot\vec{p}$

又有: $\langle x'|x\cdot p|\alpha\rangle = x'\cdot(-i\hbar\, \nabla'\langle x'|\alpha\rangle)$. $\nabla' = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$ 从而 $\langle x'|x\cdot p|\alpha\rangle = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}\langle x'|\alpha\rangle$

那么: $\langle x'|(x\cdot p)^2|\alpha\rangle = -\hbar^2 r\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\langle x'|\alpha\rangle + r\frac{\partial}{\partial r}\langle x'|\alpha\rangle\right)$.

从而利用上面的等式. $\langle x'|L^2|\alpha\rangle = r^2\langle x'|p^2|\alpha\rangle + \hbar^2\left(r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\langle x'|\alpha\rangle + 2r\frac{\partial}{\partial r}\langle x'|\alpha\rangle\right)$.

$\Rightarrow \frac{1}{2m}\langle x'|p^2|\alpha\rangle = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla'^2\langle x'|\alpha\rangle = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\langle x'|\alpha\rangle + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\langle x'|\alpha\rangle - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\langle x'|L^2|\alpha\rangle\right)$. 所以这里我们找到了 $\langle x'|p^2|\alpha\rangle$ 与 $\langle x'|L^2|\alpha\rangle$ 的一个关系.

也就是说用 L^2 来表示了 ∇'^2. 可以看到前两项是径向的 所以不难看到后一项是角向的

下面考虑 Hamiltonian 球对称的系统. 由于球对称. 所以假设旋转, H不变. 也就是说, 若体系处于H的某一本征态上. 做旋转后还应处于此本征态上. 由于旋转生成元为 L_k. 所以我们可以说

H与 L_k 对易. 从而H也与 L^2 对易. 从而本征态由 $|n,l,m\rangle$ 给出. 自然想到分离变量 分成径向角项 从而: $\langle x'|n,l,m\rangle = R_{nl}(r)\, Y_l^m(\theta,\phi)$.

对于所有球对称系统而言. 可以相信它们的角向波函数相同 所以可以单独拿出来研究. 定义方向本征态 $|\hat{n}\rangle$. 使其满足 $\langle\hat{n}|l,m\rangle = Y_l^m(\theta,\phi)$.

那如何具体求出这些角向波函数? 回忆角动量在球坐标下的表示. $\langle x'|L_z|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\langle x'|\alpha\rangle$. 注意 $\langle\hat{n}|\alpha\rangle$ 只是 $\langle x'|\alpha\rangle$ 中与r有关的部分去掉了. 所以仍有

$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\langle\hat{n}|l,m\rangle = m\hbar\langle\hat{n}|l,m\rangle$ 这可以给出 $Y_l^m(\theta,\phi) \propto \exp(im\phi)$. 同理, 利用 L^2 的表示. $\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + l(l+1)\right)Y_l^m = 0$.

在正交性 $\langle l',m'|l,m\rangle$ 中插入完备性. $\int_0^{2\pi} d\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta\, Y_{l'}^{m'*}(\ )\, Y_l^m(\ ) = \delta\cdot\delta$. (你可以看作本来的完备性关系是对 $dx\,dy\,dz$ 积分, 后来把r去掉了 从而得到这个).

要具体写出这些球谐, 我们还是从最高开始. 利用 $L_+|l,l\rangle = 0 \Rightarrow -i\hbar\exp(i\phi)\left[i\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\langle\hat{n}|l,l\rangle = 0 \Rightarrow \langle\hat{n}|l,l\rangle = c_l\exp(il\phi)\sin^l\theta$.

c_l 由归一化条件确定的常数. 之后可逐次下降. $\langle\hat{n}|l,m-1\rangle = \frac{\langle\hat{n}|L_-|l,m\rangle}{\sqrt{(l+m)(l-m+1)}}$ 从 Y_l^m 具体形式中可看出为何 l 只可取整数(否则波函数并非单值的).

或使用下面方法推导矛盾: 假定 l 可取非整数. 看 $l=m=1/2$ 的情形. $Y_{1/2}^{1/2}(\theta,\phi) = c_{1/2}\exp(i\phi/2)\sqrt{\sin\theta}$

用 L_- 降一次. $Y_{1/2}^{-1/2} = -c_{1/2}\exp(-\frac{i}{2}\phi)\cot\theta\sqrt{\sin\theta}$ 可以发现在 $\theta=0,\pi$ 处有奇点.

最后讨论球谐函数与转动矩阵的关系. 先考虑如何将 z方向单位矢 $|\hat{z}\rangle$ 转到任一方向 $|\hat{n}\rangle$ 上. 这通过转动欧拉角即可 $D(R) = D(\alpha=\phi, \beta=\theta, \gamma=0)$.

通过同样插入完备性关系, 我们有: $\langle l,m'|\hat{n}\rangle = \sum_m D^{(l)}_{m'm}(\ )\langle l,m|\hat{z}\rangle$ 利用 $\theta=0$ 处 $Y_l^m=0$ 的事实. (这里 $\hat{z}$ 为 L_z 对应0本征值的本征态).

$\langle l,m|\hat{z}\rangle = Y_l^{m*}(\theta=0,\phi ?) = \sqrt{(2l+1)/4\pi}\, P_l(\cos\theta)|_{\theta=0}\, \delta_{m0} = \sqrt{(2l+1)/4\pi}\,\delta_{m0}$ 因此m的求和就消失. 有: $D^{(l)}_{m0}(\alpha,\beta,\gamma=0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_l^{m*}(\theta,\phi)$.