徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯

量子化学

基本原理和从头计算法

（下 册）

科学出版社

量子化学

基本原理和从头计算法

（下 册）

徐光宪　黎乐民　王德民　陈敏伯

科学出版社

1989

内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头计算法》的下册，内容共八章．第十七章介绍二次量子化方法，为以下几章提供必要的准备知识．第十八、十九两章详细介绍格林函数方法的原理及其某些应用．第二十、二十一两章介绍置换群的表示和线性变换群的整式表示．第二十二章介绍李群、李代数的基础知识、表示理论以及在化学和物理中的一些应用．第二十三、二十四两章简要介绍量子散射理论．

本书是供量子化学研究生提高理论方法水平的教材和参考书，也可供量子化学和其它有关专业的研究生、高年级大学生、教师和基础科学研究人员参考．

量 子 化 学

基本原理和从头计算法

（下册）

徐光宪　黎乐民　王德民　陈敏伯

责任编辑　白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1989 年 5 月第 一 版　开本：850×1168　1/32

1989 年 5 月第一次印刷　印张：19 3/4

印数：平 1—1420　插页：精 2

精 1—820　字数：522,000

ISBN 7-03-000613-5/O·157（平）

ISBN 7-03-000619-4/O·162（精）

定价：平　装 15.70 元

布背精装 17.40 元

54.21

目　录

第十七章　多粒子体系的二次量子化方法……1079
§ 17.1　产生算符和湮灭算符……1079
1.粒子占据数表示……1079
2.产生算符和湮灭算符……1080
3.对易关系……1081
4.归一化粒子占据数态的获得(玻色子)……1083
5.粒子数算符……1085
6.归一化粒子占据数态的获得(费米子)……1086
§ 17.2　场算符……1086
§ 17.3　Schrödinger 方程和力学量的二次量子化形式……1088
1.粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(玻色子)……1088
2.力学量的二次量子化形式……1096
3.粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(费米子)……1099
§ 17.4　三种表象……1100
1.Schrödinger 表象……1100
2.Heisenberg 表象……1100
3.相互作用表象……1101
4.场算符在三种表象中的表示……1107
§ 17.5　量子统计概要……1107
1.系综及平均……1107
2.统计算符(密度算符)……1110
3.平衡态系综中的统计算符……1113
§ 17.6　Wick 定理……1116
1.算符的正规乘积，编时乘积和收缩……1116
2.引理……1118
3.Wick 定理……1120

参考文献……1121
第十八章 Green 函数的方法原理……1122
§18.1 Green 函数……1122
1.定义……1122
2.Green 函数 G 的运动方程……1123
§18.2 微扰展开……1124
1.展开式……1124
2.Green 函数展开的前几项……1126
§18.3 图形方法(用坐标-时间表示)……1129
1.图形表示……1129
2.由图写出数学表达式……1134
§18.4 Green 函数的周期性和 Fourier 变换……1136
1.准周期性……1137
2.Fourier 变换……1139
§18.5 图形方法(用坐标-频率表示)……1140
1.展开……1140
2.零级 Green 函数……1141
3.一级 Green 函数……1141
4.数学表达式……1146
§18.6 图形方法(用量子数-频率表示)……1147
1.变换……1147
2.零级 Green 函数……1147
3.一级 Green 函数……1148
4.一般作图法和表达式规则……1149
§18.7 零级 Green 函数的表达式……1150
1.有关公式回顾……1150
2.零级 Green 函数三种表示……1152
§18.8 Dyson 方程……1156
1.自能……1156
2.正规自能和非正规自能……1158
3.Dyson 方程……1161
§18.9 Green 函数的传播特性……1165

参考文献……1166
第十九章 各种形式的 Green 函数及某些应用……1167
§19.1 密度算符对外场微扰的线性响应……1167
§19.2 响应函数,关联函数和谱函数……1170
1.力学量对于外场微扰的线性响应……1170
2.响应函数,关联函数和谱函数……1171
3.响应函数与关联函数的关系……1173
4.响应函数的 Fourier 变换,谱函数……1175
§19.3 谱函数与各种特殊 Green 函数的关系及其 Lehmann 表示……1176
1.五种特殊 Green 函数……1176
2.关联函数与因果 Green 函数的关系……1177
§19.4 Green 函数的矩阵形式……1182
1. Liouville 算符(超算符)……1182
2.Green 函数的矩阵形式……1183
3.Green 函数的产生算符和湮灭算符表示……1185
4.高阶 $\hat{P}^{(n)}$ 的产生……1187
§19.5 Green 函数的连分式表示……1189
1.投影算符……1189
2.Green 函数的连分式表示……1191
3.超矢量和超矩阵……1195
§19.6 一级连分式近似……1198
1.单粒子 Green 函数及其物理意义……1198
2.一级连分式近似……1202
§19.7 二级连分式近似……1207
§19.8 分子电离能及亲和能计算实例……1208
1. N_2, H_2O 和 H_2S 分子的电离能……1208
2. C_2, P_2, O_3, SO_2 分子的亲和能……1210
§19.9 双粒子 Green 函数与激发态的关系……1210
参考文献……1211
第二十章 置换群的表示……1212

§ 20.1 置换群不可约表示的特征标 ……………………1212
1.不可约表示的标记. Young 图和 Young 表……………………1212
2.子群与母群不可约表示特征标的关系……………………1214
3.求置换群不可约表示特征标的 Frobenius 公式……………………1219
4.图解方法……………………1226
5.不可约表示特征标的循环公式……………………1237
§ 20.2 正交表示……………………1244
1.不可约表示按子群链的分解……………………1244
2.不可约正交表示的矩阵的构成……………………1248
§ 20.3 自然表示……………………1260
1.群代数……………………1260
2.置换群代数按左理想与双侧理想的分解……………………1270
3.自然表示……………………1280
§ 20.4 内积与 Clebsch-Gordan 系数. 外积……………………1284
1.不可约表示的内积及其约化……………………1284
2 Clebsch-Gordan 系数……………………1288
3.外积表示及其约化……………………1297
参考文献……………………1303
第二十一章 线性变换群的整式表示……………………1304
§ 21.1 线性变换群表示空间的约化……………………1304
1. n 维空间的线性变换群……………………1304
2.张量空间……………………1307
3.全线性群的 Kronecker 乘幂表示……………………1312
4.张量空间按对称类的约化……………………1315
5.Young 算符……………………1317
§ 21.2 全线性群表示与置换群表示的联系……………………1324
1.全线性群张量积表示矩阵的约化形式……………………1324
2.全线性群整式不可约表示的特征标……………………1327
3.线性群与置换群特征标的关系……………………1331
4.全线性群直积表示的约化……………………1334
5.无自旋量子化学……………………1339
§ 21.3 线性群不可约表示的分支律……………………1343

1.全线性群的整式表示系统 …… 1343
2.全线性群、幺模群、酉群和特殊酉群的不可约表示间的关系 1351
3.$GL(n,C)$ 群的不可约表示限于其子群 $GL(n-1,\ C)$ 时的分支律 …… 1354
4.全线性群的不可约表示在正交群及旋转群中的约化性质 … 1355
5.全线性群的不可约表示在辛群中的约化性质 …… 1364
6.酉群和特殊酉群的不可约表示对旋转群和辛群的分支律 … 1370
§ 21.4 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 群的不可约表示 ……1376
1.$SO(3)$ 群的不可约表示 …… 1376
2.$SU(2)$ 与 $SO(3)$ 群元素的联系 …… 1381
3.$SU(2)$ 群的不可约表示与 $SO(3)$ 群的双值表示 …… 1384
4.直积表示的约化和偶合系数，$3\text{-}j$ 符号 …… 1388
5.重偶合系数. $6\text{-}j$ 和 $9\text{-}j$ 符号 …… 1394
§ 21.5 广义的 Wigner-Eckart 定理和不可约张量方法 1402
1.不可约张量算符集 …… 1402
2.不可约张量算符的矩阵元 …… 1405
3.Racah 因子分解定理 …… 1412
§ 21.6 多电子原子状态的分类和能量计算 ……1415
1.两种偶合方案的群论含义 …… 1415
2.从 $SU(2j+1)$ 和 $SO(2j+1)$ 限制到 $SO(3)$ 时不可约表示的分支律. 前辈数 …… 1417
3.亲缘系数 …… 1424
4.多电子态函数矩阵元的计算 …… 1433
参考文献……1439
第二十二章 Lie 群和 Lie 代数 ……1441
§ 22.1 连续群. Lie 群 ……1441
1.群流形和参数空间 …… 1441
2.连续群. Lie 群 …… 1442
3.变换 Lie 群 …… 1444
4.连通性. 混合连续群 …… 1446
5.多度连通性与泛覆盖群 …… 1447
§ 22.2 无穷小群生成元和有限群元的生成 ……1451

1. 无穷小 Lie 群生成元 …… 1451
2. 有限群元的生成 …… 1455
3. 变换 Lie 群的无穷小算符 …… 1458
4. 有限变换的算符 …… 1464
5. 无穷小算符的对易关系与结构常数 …… 1467
§ 22.3 Lie 代数 …… 1469
1. Lie 代数的定义和例子 …… 1469
2. Lie 群和 Lie 代数的关系 …… 1473
3. 几个有关的名词和概念 …… 1475
4. Lie 代数的正规表示 …… 1480
§ 22.4 Lie 代数的结构和分类 …… 1488
1. Lie 代数的测度矩阵：Cartan 张量-Killing 形式 …… 1488
2. 半单 Lie 代数的标准基和正则对易关系 …… 1495
§ 22.5 复单 Lie 代数的根系和分类 …… 1508
1. 复单 Lie 代数的根系和根图 …… 1508
2. 单纯根。Dynkin 图和复单 Lie 代数的分类 …… 1517
3. 实形 …… 1527
§ 22.6 与 Lie 群的表示有关的一些问题 …… 1530
1. 连续群表示的复杂性 …… 1530
2. 群积分 …… 1530
3. 多值表示与群流形的多度连通性的联系 …… 1538
§ 22.7 Lie 代数的表示 …… 1539
1. Lie 代数的表示。定义和一般特征 …… 1539
2. 权和权空间 …… 1540
3. 权的一些性质 …… 1547
4. 表示的权系的结构 …… 1549
5. 表示的直积的权和直积的约化 …… 1552
6. 半单 Lie 代数的不可约表示 …… 1554
7. 半单 Lie 代数的 Casimir 算符 …… 1561
§ 22.8 一些三参数 Lie 群和 Lie 代数的表示 …… 1567
1. 初始表示 …… 1567
2. 一般表示 …… 1570

3.酉表示 …… 1573
§ 22.9 Lie 代数应用示例 …… 1577
1.多电子原子体系状态的分类 …… 1577
2.氢原子的能级——简并群 $SO(4)$ …… 1587
3.各向同性谐振子的能级——简并群 $SU(3)$ …… 1590
§ 22.10 谱产生代数和动力学群 …… 1593
1.谱产生代数 …… 1593
2.动力学群 …… 1599
参考文献 …… 1608
第二十三章 简单的量子散射理论 …… 1609
§ 23.1 二体问题中质心运动的分离 …… 1609
§ 23.2 粒子在势场中的散射 …… 1612
1.截面的定义 …… 1613
2.微分截面与波函数 …… 1614
3.分波法解球对称势场中的散射 …… 1620
参考文献 …… 1628
第二十四章 量子散射的形式理论 …… 1629
§ 24.1 单粒子的散射 …… 1629
1.散射过程和时间演化 …… 1629
2.渐近条件和 Møller 波算符 …… 1633
3.正交定理 …… 1636
4.渐近完备性 …… 1637
5.散射算符 …… 1638
§ 24.2 从 S 矩阵求截面 …… 1639
1.能量守恒 …… 1639
2.动量表象中的 S 矩阵元 …… 1640
3.截面 …… 1642
4.光学定理 …… 1646
§ 24.3 单粒子散射的不含时理论 …… 1648
1.Green 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程 …… 1648
2.$\hat{T}$ 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程 …… 1651
3.Møller 波算符 …… 1652

4.散射算符 $\hat{S}$ …… 1655
5.Born 近似 …… 1657
6.Born 级数的 Feynman 图表示 …… 1661
7.散射定态 …… 1665
§ 24.4 多通道散射的形式理论 …… 1672
1.通道的 Hamilton 算符和渐近态 …… 1675
2.散射算符 $\hat{S}$ …… 1680
3.多通道体系的动量表象 …… 1682
4.能量守恒与壳面 **T** 矩阵 …… 1683
5.截面 …… 1686
6.多通道散射的不含时理论 …… 1692
参考文献 …… 1699

第十七章　多粒子体系的二次量子化方法

在由全同粒子组成的体系中，特别是体系中的粒子数有变化时，二次量子化方法特别有用，其中引入状态的粒子占据数表示。

在一个粒子间无相互作用(自由的)多粒子体系中，每个粒子自身的动量守恒，因此占据各量子态的粒子数也守恒。然而，在有相互作用的多粒子体系中，每个粒子自身的动量不再守恒，因而占据各量子态的粒子数也不守恒。对于这种体系，人们只能考虑不同粒子占据数分布的几率。这就要求描述体系波函数的自变量不再是坐标或动量，而是粒子占据数分布 $\Phi(n_1n_2\cdots,t)$ 其中 n_i 是第 i 量子态上的粒子数。$|\Phi|^2$ 的意义就是某种粒子数分布 $\{n_1n_2\cdots\}$ 的几率。这样，相应的物理量(如体系的 Hamilton 量)算符也应是能作用于 $\Phi(n_1n_2\cdots,t)$ 上的形式。

二次量子化方法能将波函数和算符在粒子占据数表示中表示出来。

§17.1　产生算符和湮灭算符

1. 粒子占据数表示

对于N个费米子(如电子)体系，设有一组正交归一化单粒子波函数 $\{\phi_\nu,\nu=\alpha,\beta,\gamma,\cdots\}$，则由 Hartree-Fock 理论，$N$个费米子体系波函数为

$$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) & \phi_\alpha(3) & \cdots\\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) & \phi_\beta(3) & \cdots\\ \phi_\gamma(1) & \phi_\gamma(2) & \phi_\gamma(3) & \cdots\\ & \vdots & & \end{vmatrix}\qquad(17.1\text{-}1)$$

其中 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 可理解为在单粒子态 α (即 ϕ_α) 上有一个粒子，在

β 态上有一个粒子，等等。实际上，$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 就体现了粒子数在各种态上的分布。如果是玻色子体系，各个态上的粒子数可以大于 1，则分布景象就更明显了，如图 17.1-1 所示。

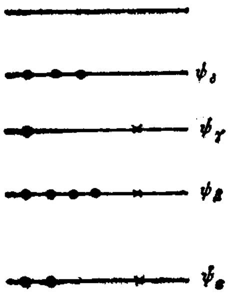

图 17.1-1　×为费米子　●为玻色子

所以，对应于上图，粒子数分布可表示为

$$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \xrightarrow{\text{费米子}} |1_\alpha 1_\beta 1_\gamma 0_\delta 0\cdots\rangle$$

$$N = \Sigma n_i = 1 + 1 + 1 + 0 + 0 + \cdots = 3$$

$$|n_\alpha n_\beta n_\gamma\cdots\rangle \xrightarrow{\text{玻色子}} |2_\alpha 4_\beta 1_\gamma 3_\delta 000\cdots\rangle$$

$$N = \sum_i n_i = 2 + 4 + 1 + 3 + 0 + 0\cdots = 10$$

可见，N 个粒子体系的状态可以用粒子在单粒子态上的占据数 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$（即 $|n_\alpha n_\beta n_\gamma\cdots\rangle$）来描述。这就是所谓粒子占据数表示。

2. 产生算符和湮灭算符

定义产生算符 $\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger, \cdots$ 为

$$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle \tag{17.1-2}$$

$$\hat{c}_\alpha^\dagger |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \text{（对于费米子）} \tag{17.1-3}$$

即

$$\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger |\beta\gamma\cdots\rangle = 0$$

其中 $|\rangle$ 为真空态。(17.1-2) 式表明 $\hat{c}_\alpha^\dagger$，$\hat{c}_\beta^\dagger$ 和 $\hat{c}_\gamma^\dagger$ 等分别对没有粒子的真空态产生一个 α 态粒子，一个 β 态粒子和一个 γ 态粒子，等等。(17.1-3) 式表明 α 态上已有一个费米子，不能再产生一个 α 态粒子，故 $\hat{c}_\alpha^\dagger$ 作用的结果只能为零。

定义湮灭算符 $\hat{c}_\alpha$ 为

$$\hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = |\beta\gamma\cdots\rangle \tag{17.1-4}$$

$$\hat{c}_\alpha |\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \tag{17.1-5}$$

即

$$\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = 0$$

(17.1-4) 式表明 $\hat{c}_\alpha$ 算符作用在 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 上，湮灭了 α 态上一个粒子. (17.1-5) 式表明，$\hat{c}_\alpha$ 作用在 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 上，由于已没有 α 态粒子，无从湮灭，故 $\hat{c}_\alpha$ 作用的结果只能为零。

3. 对易关系

(1) 费米子

由 (17.1-1) 式可知

$$|\beta\alpha\gamma\cdots\rangle = -|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \tag{17.1-6}$$

按照 (17.1-2) 式，上式可写为

$$\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle = -\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle$$

即

$$(\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger)\hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle = 0$$

因为 $\hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle$ 是任意的，故必有如下反对易关系

$$\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger = 0$$

通常记为

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger = 0 \tag{17.1-7}$$

对 (17.1-2) 式取伴态，得

$$\langle\cdots\gamma\beta\alpha| = \langle|\cdots\hat{c}_\gamma \hat{c}_\beta \hat{c}_\alpha$$

这个态也符合 (17.1-6) 式的交换反对称性。因而对于湮灭算符也有类似的反对易关系

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ \equiv \hat{c}_\alpha \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta \hat{c}_\alpha = 0 \tag{17.1-8}$$

下面再推导产生算符与湮灭算符之间的对易关系。考虑算符 $(\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha)$ 作用在态 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 上，由于 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 中 α 态未被占据，故

$$\begin{aligned}(\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha)|\beta\gamma\cdots\rangle &= \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger |\beta\gamma\cdots\rangle \qquad \text{[由 (17.1-5) 式]} \\ &= \hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle\end{aligned}$$

$$= |\beta\gamma\cdots\rangle \tag{17.1-9}$$

再将 $(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)$ 作用在 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 态上，有

$$\begin{aligned}(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \\ &= \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \\ &= |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle\end{aligned} \tag{17.1-10}$$

可见，$(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)$ 不论作用在 $|\beta\gamma\cdots\rangle$(没有 α 态粒子)态或 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ (α 态上有一个粒子)态上，由(17.1-9)和(17.1-10)式可知，其本征值都为 1，故得

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\alpha^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha = 1 \tag{17.1-11}$$

再考虑算符 $(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)$ $(\alpha \neq \beta)$，由前述可知

$$\begin{aligned}\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\gamma^\dagger\cdots|\rangle \\ &= -\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\gamma^\dagger\cdots|\rangle \qquad [\text{由}(17.1\text{-}7)\text{式}] \\ &= -\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\gamma^\dagger\cdots|\rangle \\ &= -\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\gamma^\dagger\cdots|\rangle\end{aligned}$$

移项即得

$$(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)|\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \tag{17.1-12}$$

其中利用了 $\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger|\rangle = |\rangle$ 关系。即 $\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger$ 作用在真空态上，产生一个 β 态粒子又被湮灭掉，仍然是真空态。

再将 $(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)$ 作用在没有 β 态粒子的 $|\gamma\delta\cdots\rangle$ 上也得零，即

$$(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)|\gamma\delta\cdots\rangle = 0 \tag{17.1-13}$$

所以 $(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)$ 无论作用在有无 β 态粒子的任意态上都得零，故

$$[\hat{c}_\beta, \hat{c}_\alpha^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta = 0 \quad (\alpha \neq \beta) \tag{17.1-14}$$

归纳(17.1-7)，(17.1-8)，(17.1-11)和(17.1-14)式，得费米子的产生算符与湮灭算符的对易关系如下：

$$\begin{cases}[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ = [\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = 0\end{cases} \tag{17.1-15}$$

其中第二式表示费米子的产生算符之间或湮灭算符之间彼此反对易。

(2) 玻色子

对于玻色子，也有类似的对易关系

$$\begin{cases}[\hat{c}_\alpha,\hat{c}_\beta^\dagger]_- \equiv \hat{c}_\alpha\hat{c}_\beta^\dagger - \hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\alpha = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha,\hat{c}_\beta]_- = [\hat{c}_\alpha^\dagger,\hat{c}_\beta^\dagger]_- = 0\end{cases} \tag{17.1-16}$$

其中第二式表示玻色子的产生算符之间或湮灭算符之间彼此对易，这反映了波函数对于两个全同玻色子交换是对称的。由于玻色子不受 Pauli 原理限制，在单粒子态上可以存在任意个玻色子，故(17.1-3)式不成立。可将费米子和玻色子产生算符和湮灭算符的对易关系合并为

$$\begin{cases}[\hat{c}_\alpha,\hat{c}_\beta^\dagger]_\pm = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha,\hat{c}_\beta]_\pm = [\hat{c}_\alpha^\dagger,\hat{c}_\beta^\dagger]_\pm = 0\end{cases} \tag{17.1-17}$$

其中＋号只适用于费米子；－号只适用于玻色子。

4. 归一化粒子占据数态的获得(玻色子)

可以证明，n_α 个玻色子处于单粒子态 α 的归一化波函数可表示为

$$|n_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}(\hat{c}_\alpha^\dagger)^{n_\alpha}|\rangle \tag{17.1-18}$$

证明：

$$\begin{aligned}\langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha}|\rangle &= \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \\ &= \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}(1+\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \qquad [\text{由 (17.1-17) 式}] \\ &= \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2}|\rangle \\ &= \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^\dagger(1+\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2}|\rangle \\ &= 2\langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^{\dagger 2}\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-3}|\rangle \\ &\cdots\end{aligned}$$

再利用 $\hat{c}_\alpha|\rangle = 0$，得

$$\begin{aligned}\langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha}|\rangle &= n_\alpha\langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \\ &= n_\alpha(n_\alpha-1)\langle|\hat{c}_\alpha^{n_\alpha-2}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2}|\rangle \\ &\cdots \\ &= n_\alpha!\end{aligned}$$

于是归一化波函数即为(17.1-18)式所示，则

$$|n_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha}|\rangle$$

这就是用产生算符 $\hat{c}_\alpha^\dagger$ 对真空态 $|\rangle$ 作用 n_α 次，就可得到在 α 态上有 n_α 个玻色子的波函数，其归一化常数为 $\frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}$. 由此可得

$$\begin{aligned}\hat{c}_\alpha^\dagger|n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha+1}|\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\sqrt{(n_\alpha+1)!}\,|n_\alpha+1\rangle \\ &= \sqrt{n_\alpha+1}\,|n_\alpha+1\rangle \qquad (17.1\text{-}19)\end{aligned}$$

其伴式为

$$\langle n_\alpha|\hat{c}_\alpha = \sqrt{n_\alpha+1}\,\langle n_\alpha+1| \qquad (17.1\text{-}20)$$

类似地，可证明

$$\hat{c}_\alpha|n_\alpha\rangle = \sqrt{n_\alpha}\,|n_\alpha-1\rangle \qquad (17.1\text{-}21)$$

证明:

$$\begin{aligned}\hat{c}_\alpha|n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}(1+\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2}|\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^\dagger(1+\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2}|\rangle \\ &= \frac{2}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger 2}\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-3}|\rangle \\ &\cdots \\ &= n_\alpha\frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}|\rangle \\ &= n_\alpha\frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}\sqrt{(n_\alpha-1)!}\,|n_\alpha-1\rangle\end{aligned}$$