

目录	1
----	---

目录

1 问题的提出	2
2 几何视角:用合适的基展开向量	3
2.1 密度矩阵的分块等变性	3
2.2 Clebsch-Gordan 分解	4
2.3 球谐张量的确定	6
3 代数视角:为矩阵寻找合适的正交相似	8
3.1 再论 Clebsch-Gordan 分解	8
3.2 实球谐函数的代数后果	10
3.3 实空间的实分解	11

1 问题的提出

量子化学定义密度矩阵 P 如下:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*, \quad \text{or} \quad P \propto CC^\dagger \quad (1)$$

其中 $C_{ji}, j = 1, 2, \dots, N/2$ 是空间轨道 $|\chi_i\rangle$ 在基函数 $|\varphi_j\rangle$ 下的展开系数, 满足 $|\chi_i\rangle = \sum_j C_{ji} |\varphi_j\rangle$, N 是电子数, μ, ν 是轨道指标。

在计算中, 由于笛卡尔坐标系取向的任意性, 对于同一个分子将会有多个等效的密度矩阵。不同的坐标系通过三维旋转联系(密度矩阵显然具有平移不变性), 我们想知道这些密度矩阵之间的联系。

首先假设, 所有的基函数都可以被分解为径向部分和角向部分的直积, 即

$$|\varphi(x, y, z)\rangle = |\varphi(r, \theta, \phi)\rangle = |R(r)\rangle \otimes |Y(\theta, \phi)\rangle \quad (2)$$

其中 $|Y(\theta, \phi)\rangle$ 是球谐函数¹, 而 $R(r)$ 是径向部分。这样, 三维旋转只对角向部分起作用。在积空间内定义旋转算符 $\hat{T}(\theta, \phi) = \hat{I} \otimes \hat{R}(\theta) \hat{R}(\phi)$, 其中 $\hat{I}$ 是径向部分的单位算符, 而 $\hat{R}(\theta) = e^{-i(c_1 \hat{L}_x \theta_1 + c_2 \hat{L}_y \theta_2)/\hbar}$ 是绕 x 轴和 y 轴旋转的算符, 绕某轴旋转 θ 的效果被分解为绕 x, y 轴旋转 θ_1, θ_2 , $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ 是相应角动量; $\hat{R}(\phi) = e^{-i\hat{L}_z \phi/\hbar}$ 同理。如此定义的旋转算符, 作用效果为:

$$\hat{T}(\theta_0, \phi_0) |\varphi(r, \theta, \phi)\rangle = |\varphi(r, \theta - \theta_0, \phi - \phi_0)\rangle \quad (3)$$

所以 $\hat{T}$ 是酉算符, 是保持标准正交基的。由于基的完备性, 旋转后的基函数可以被原基组展开, 即

$$|\varphi_j\rangle = \hat{T} |\varphi'_j\rangle = \sum_k T_{kj} |\varphi'_k\rangle \quad (4)$$

同时左乘 $\langle \varphi'_i |$, 得到

$$\langle \varphi'_i | \varphi_j \rangle = \sum_k \langle \varphi'_i | \varphi'_k \rangle T_{kj} = \sum_k \delta_{ik} T_{kj} = T_{ij} \Rightarrow |\varphi_j\rangle = \sum_k |\varphi'_k\rangle \langle \varphi'_k | \varphi_j \rangle = \sum_k T_{kj} |\varphi'_k\rangle \quad (5)$$

对于旋转前后的同一个空间轨道 $|\chi_i\rangle$ 而言:

$$|\chi_i\rangle = \sum_j C_{ji} |\varphi_j\rangle = \sum_{j,k} T_{kj} C_{ji} |\varphi'_k\rangle = \sum_k C'_{ki} |\varphi'_k\rangle \Rightarrow C' = TC \quad (6)$$

故旋转前后的密度矩阵之间的关系为

$$P' = 2C'C'^\dagger = 2(TC)(TC)^\dagger = T(2CC^\dagger)T^\dagger = TPT^\dagger \quad (7)$$

如此, 称密度矩阵是一个等变(equivariant)矩阵, 因为在旋转变换下它具有确定的变换规律。

¹spherical harmonics, 数学上 harmonics 是满足 $\Delta f = 0$ 的函数, 译为“调和函数”; 而 spherical 特指它是这种函数在球坐标系下的角向部分。不过, “球谐”二字本身也具有丰富的含义: “球”代表它具有旋转对称性, 是角动量算符的特征向量; “谐”代表它正交而完备, 如同琴弦振动产生的基频和泛音。

2 几何视角:用合适的基展开向量

由于量子力学的理论假设和推导均是在复数域 $\mathbb{C}$ 中进行的,我们首先在 $\mathbb{C}$ 中进行最一般的讨论。总体而言,对等变性的研究涉及 $SO(3)$ 群两个线性表示直积 $\tilde{\mathcal{D}} = \tilde{\mathcal{D}}_1 \otimes \tilde{\mathcal{D}}_2$ 的 Clebsch-Gordan 分解,即在表示空间中寻找一组基,使得 $\tilde{\mathcal{D}}$ 对应的矩阵在这组基下是对角分块的,也即这组基张成 $\tilde{\mathcal{D}}$ 的不变子空间。

这一节将会使用几何语言叙述,可能略显抽象,但它提供了理解问题的直观方式。读者将会遇见诸如线性空间、线性变换、基的过渡矩阵、不变子空间等词汇。

2.1 密度矩阵的分块等变性

对于一个空间轨道系综 $\{|\chi_i\rangle\}$,完整的密度矩阵定义如下:

$$P = \sum_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i| \quad (8)$$

计算化学通常选用的基组是单原子轨道,可以用 n, ℓ, m 三个量子数表示。将前述系数矩阵 C 的第 i 列按照 n, ℓ, m 重新排列,重写分子轨道 $|\chi_i\rangle$ 得到

$$|\chi_i\rangle = \sum_n \sum_{\ell, m} C_{n\ell m}^{(i)} |n, \ell, m\rangle = \sum_n \sum_{\ell, m} C_{n\ell m}^{(i)} |n\rangle \otimes |\ell, m\rangle \quad (9)$$

按照式 (8) 得到这组基下的密度矩阵

$$P = \sum_i \sum_{n_1, n_2} \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m_1, m_2} C_{n_1 \ell_1 m_1}^{(i)} C_{n_2 \ell_2 m_2}^{(i)*} |n_1, \ell_1, m_1\rangle\langle n_2, \ell_2, m_2| \quad (10)$$

优先对所有的空间轨道 $\{i\}$ 求和,定义 $\mathcal{P}_{m_1 m_2}^{(\ell_1, \ell_2)}$ 为

$$\mathcal{P}_{m_1 m_2}^{(\ell_1, \ell_2)} = \sum_{n_1, n_2} \sum_i C_{n_1 \ell_1 m_1}^{(i)} C_{n_2 \ell_2 m_2}^{(i)*} |n_1\rangle\langle n_2| \quad (11)$$

并交换求和次序,则可按照角动量 ℓ 的不同将密度矩阵分为若干个如上式的 (ℓ_1, ℓ_2) 块²,其中分量以 m_1, m_2 表示,形状为 $(2\ell_1 + 1) \times (2\ell_2 + 1)$:

$$P = \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m_1, m_2} \mathcal{P}_{m_1 m_2}^{(\ell_1, \ell_2)} \odot |\ell_1, m_1\rangle\langle\ell_2, m_2| \quad (12)$$

在 1 节所定义的旋转算符 $\hat{T}$ 以及它在一组基下的展开 T_{ij} 实际上有更细致的表达。若角动量经历一次旋转操作 $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$,旋转的效果将由 Wigner D-矩阵描述,它的定义为³:

$$\tilde{D}_{m' m}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \langle\ell, m'| \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) |\ell, m\rangle \quad (13)$$

²式 (12) 使用的 $\odot$ 并不严谨,完全是为了让与分析无关的径向分量不出现在眼前而已,但这样处理后美观易读,是值得的。

³从现在开始,一个张量,如 $\mathcal{P}_{m_1 m_2}^{(\ell_1, \ell_2)}$, $\tilde{D}_{m' m}^{(\ell)}$, 以逗号分隔、括号包围的标记表示归属;没有逗号和括号的标记表示这一归属下的分量。

所以旋转前后角动量波矢有如下的线性组合关系：

$$|\ell, m\rangle = \sum_{m'} |\ell, m'\rangle \langle \ell, m' | \ell, m \rangle = \sum_{m'} \tilde{D}_{m'm}^{(\ell)} |\ell, m'\rangle \quad (14)$$

对于同一分子轨道 $|\chi_i\rangle$, 用旋转后的基组展开, 则有

$$|\chi_i\rangle = \sum_n \sum_{\ell, m} C_{n\ell m}^{(i)} |n\rangle \otimes \sum_{m'} \tilde{D}_{m'm}^{(\ell)} |\ell, m'\rangle = \sum_n \sum_{\ell, m} C_{n\ell m}^{(i)} \sum_{m'} \tilde{D}_{m'm}^{(\ell)} |n, \ell, m'\rangle \quad (15)$$

所以旋转后的密度矩阵为

$$P' = \sum_i \sum_{n_1, n_2} \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m_1, m_2} \sum_{m'_1, m'_2} C_{n_1 \ell_1 m_1}^{(i)} C_{n_2 \ell_2 m_2}^{(i)*} \tilde{D}_{m'_1 m_1}^{(\ell_1)} \tilde{D}_{m'_2 m_2}^{(\ell_2)*} |n_1, \ell_1, m'_1\rangle \langle n_2, \ell_2, m'_2| \quad (16)$$

$$= \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m'_1, m'_2} \left[\sum_{m_1, m_2} \tilde{D}_{m'_1 m_1}^{(\ell_1)} \tilde{D}_{m'_2 m_2}^{(\ell_2)*} \mathcal{P}_{m_1 m_2}^{(\ell_1, \ell_2)} \right] \odot |\ell_1, m'_1\rangle \langle \ell_2, m'_2| \quad (17)$$

容易发现, 这是等变性 (7) 的分块形式, 即对应每一个 (ℓ_1, ℓ_2) 块 $\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)}$, 旋转时有如下关系：

$$\boxed{\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \Rightarrow \tilde{D}^{(\ell_1)} \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \tilde{D}^{(\ell_2)\dagger}} \quad (18)$$

其中 $\tilde{D}^{(\ell_1)}, \tilde{D}^{(\ell_2)}$ 的形状分别是 $(2\ell_1 + 1) \times (2\ell_1 + 1)$ 和 $(2\ell_2 + 1) \times (2\ell_2 + 1)$, 是正方形的; 而 $\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)}$ 不在对角时则是长方形的。

2.2 Clebsch–Gordan 分解

在所有的 $(2\ell_1 + 1) \times (2\ell_2 + 1)$ 矩阵所构成的线性空间 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 中定义线性作用 $\tilde{\mathcal{D}}(\alpha, \beta, \gamma)$, 对于其中的元素 $\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)}$, 它的效果为

$$\mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma) : \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \mapsto \tilde{D}^{(\ell_1)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \tilde{D}^{(\ell_2)\dagger}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (19)$$

如此, 式 (17) 可改写为

$$P' = \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m'_1, m'_2} \tilde{\mathcal{D}}[\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)}] \odot |\ell_1, m'_1\rangle \langle \ell_2, m'_2| \quad (20)$$

可以证明线性作用 $\mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma)$ 是 $SO(3)$ 群在 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 上的实现, 是群的表示。定义双线性函数 $\langle A, B \rangle$

$$\langle A, B \rangle = \sum_{i, j} A_{ij} B_{ij}^* = \text{Tr}(AB^\dagger) \quad (21)$$

其正定而对称, 故为 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 上的内积。据此, $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 上存在一组标准正交基, 任何元素可因之展开。

Clebsch–Gordan 定理证明了表示空间 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 可以分解为 $SO(3)$ 群不可约表示空间的直和⁴:

$$V^{(\ell_1, \ell_2)} = \bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} U^{(L)} \quad (22)$$

⁴Clebsch–Gordan decomposition formula for algebraic groups, mathoverflow.net

其中直和 $\oplus$ 的定义为, 对于任意 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 中的元素 $\mathcal{P}$, 存在如下的唯一分解:

$$\forall \mathcal{P} \in V^{(\ell_1, \ell_2)}, \quad \mathcal{P} = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} \mathcal{U}^{(L)}, \quad \mathcal{U}^{(L)} \in U^{(L)} \quad (23)$$

每一个归属于 $U^{(L)}$ 不可约表示子空间中的元素 $\mathcal{U}^{(L)}$ 均可在 $U^{(L)}$ 的标准正交基组 $\{\mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}\}$ 下展开:

$$\mathcal{U}^{(L)} = \sum_{M=1}^{2L+1} \langle \mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle \mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)} \quad (24)$$

其中, $\{\mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}\}$ 称球谐张量, 内积部分 $\langle \mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle$ 即是此种情况下的 Clebsch-Gordan 系数, 恰同构于物理定义⁵:

$$C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{(L, M)} \equiv \langle \ell_1, m_1, \ell_2, m_2 | L, M, \ell_1, \ell_2 \rangle \quad (25)$$

Clebsch-Gordan 系数对于确定的 L 而言共有 $2L+1$ 个。由于作用 $\mathcal{D}$ 具有线性性, 并且每一个不可约子空间都是 $\mathcal{D}$ 的不变子空间, 所以在每一个子空间内都存在子矩阵 $D^{(L)}$, 使得 $\mathcal{D}$ 在选定子空间一组基后的作用效果可以用矩阵乘以展开系数的形式表示:

$$\mathcal{D}(\mathcal{P}) = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} \tilde{\mathcal{D}} \left(\sum_{M=1}^{2L+1} \langle \mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle \mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)} \right) \quad (26)$$

$$= \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} \sum_{M=1}^{2L+1} \left(\sum_{M'=1}^{2L+1} \tilde{D}_{MM'}^{(L)} \langle \mathcal{T}^{(L, M', \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle \right) \mathcal{T}_{m'_1 m'_2}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)} \quad (27)$$

由于 $SO(3)$ 群独特的性质, 线性作用 $\tilde{\mathcal{D}}$ 在 $U^{(L)}$ 的实现矩阵 $\tilde{D}^{(L)}$ 正是对应的 Wigner D-矩阵。

将以上结果带入密度矩阵 (20), 则密度矩阵按照角动量耦合而自然分块的不可约表示分解如下:

$$\mathbf{P}' = \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m'_1, m'_2} \left[\sum_{L, M} \left(\sum_{M'} \tilde{D}_{MM'}^{(L)} \langle \mathcal{T}^{(L, M', \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle \right) \mathcal{T}_{m'_1 m'_2}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)} \right] \odot |\ell_1, m'_1\rangle \langle \ell_2, m'_2| \quad (28)$$

REMARK

式 (28) 有四层含义:

- 密度矩阵按照角动量 ℓ_1, ℓ_2 分块;
- 每一个 (ℓ_1, ℓ_2) 块 $\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)}$ 可做 $SO(3)$ 群不可约表示分解;
- 每一个不可约子空间中存在球谐张量基组 $\{\mathcal{T}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)}\}$;
- 密度矩阵的旋转对应于展开系数 $\langle \mathcal{T}^{(L, M', \ell_1, \ell_2)}, \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \rangle$ 的线性变换。

故曰: 密度矩阵通过 Clebsch-Gordan 展开系数实现参数化。

⁵对于两电子系统, 单重态和三重态的区别正是 $SU(2)$ 群的不可约表示分解, 所附加的 $1/\sqrt{2}$ 正是对应的 Clebsch-Gordan 系数。

2.3 球谐张量的确定

计算球谐张量 $\mathcal{T}^{(L,M,\ell_1,\ell_2)}$ 的分量等价于寻找球谐张量在自然基组下的展开系数, 其中自然基组由式 (29) 定义。为此, 我们先来研究线性作用 $\mathcal{D}$ 在球谐张量基组 $\{\mathcal{T}^{(L,M,\ell_1,\ell_2)}\}$ 下对应矩阵之形貌。

REMARK

对于线性空间 V 上的线性作用 $\mathcal{A}$, 其在一组基 $\{v_i\}$ 下对应矩阵为 A , 定义为

$$\mathcal{A}(v_1, \dots, v_n) = (v_1, \dots, v_n) \begin{bmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & \cdots & A_{nn} \end{bmatrix}$$

若线性作用 $\mathcal{A}$ 在另一组基 $\{u_j\}$ 下的矩阵为 A' , 则 A 与 A' 之间的关系为矩阵相似。设 P 是 $\{v_i\}$ 和 $\{u_j\}$ 之间的过渡矩阵:

$$(v_1, v_2, \dots, v_n) = (u_1, u_2, \dots, u_n) \begin{bmatrix} P_{11} & \cdots & P_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{n1} & \cdots & P_{nn} \end{bmatrix}$$

则有 $A' = PAP^{-1}$ 。

表示空间 $V^{(\ell_1, \ell_2)}$ 存在自然标准正交基 $\{\mathcal{V}_j\}$

$$\mathcal{V}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{bmatrix}, \quad \mathcal{V}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{bmatrix}, \quad \cdots, \quad \mathcal{V}_{(2\ell_1+1) \times (2\ell_2+1)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 1 \end{bmatrix} \quad (29)$$

设新基 $\{\mathcal{U}_i\}$ 与这组自然基之间的过渡矩阵为 T , 有 $\mathcal{U}_i = \sum T_{ij} \mathcal{V}_j$ 。由于 $\mathcal{D}$ 是群的表示, 对它进行不可约分解等价于线性作用 $\mathcal{D}$ 在这组新基 $\{\mathcal{U}_i\}$ 下对应的矩阵采取分块对角化的形式。显然, 自然基 $\{\mathcal{V}_j\}$ 对应于 $|\ell_1, m_1, \ell_2, m_2\rangle$, 而新基对应球谐张量 $|L, M, \ell_1, \ell_2\rangle$, 按照角动量将下标重新排列, 则可以将 i 更换为 L, M , j 更换为 m_1, m_2 、对 j 求和更换为对 m_1, m_2 求和:

$$\mathcal{U}^{(L,M)} = \sum_{m_1, m_2} T_{m_1 m_2}^{(L,M)} \mathcal{V}_{m_1 m_2} \quad (30)$$

采取前文记法, 则有

$$|L, M, \ell_1, \ell_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} \mathcal{T}_{m_1 m_2}^{(L,M,\ell_1,\ell_2)} |\ell_1, m_1, \ell_2, m_2\rangle \quad (31)$$

同时左乘 $\langle \ell_1, n_1, \ell_2, n_2 |$, 得到

$$\langle \ell_1, n_1, \ell_2, n_2 | L, M, \ell_1, \ell_2 \rangle = \sum_{m_1, m_2} \mathcal{T}_{m_1 m_2}^{(L,M,\ell_1,\ell_2)} \langle \ell_1, n_1, \ell_2, n_2 | \ell_1, m_1, \ell_2, m_2 \rangle = \mathcal{T}_{n_1 n_2}^{(L,M,\ell_1,\ell_2)} \quad (32)$$

等号左边 $\langle \ell_1, n_1, \ell_2, n_2 | L, M, \ell_1, \ell_2 \rangle$ 即是标准的 Clebsch-Gordan 系数, 保存在多种数学软件中。考虑在确定球谐函数时常用的 [Conden-Shortley 约定](#)⁶, 最终的球谐张量如下式:

$$\mathcal{T}_{m_1 m_2}^{(L, M, \ell_1, \ell_2)} = (-1)^{(\ell_2 - m_2)} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, -m_2}^{(L, M)} \quad (33)$$

并且在这样的约定下, CG 系数恰为实数。如此, 由这组球谐张量基表示的线性作用 $\tilde{\mathcal{D}}$ 之矩阵是将 Wigner-D 矩阵依次放在对角块而成的矩阵直和 $\bigoplus_{L=|\ell_1 - \ell_2|}^{|\ell_1 + \ell_2|} \tilde{D}^{(L)}$, 定义为

$$\bigoplus_{i=1}^N \tilde{D}^{(L_i)} = \begin{bmatrix} \tilde{D}^{(L_1)} & & & \\ & \tilde{D}^{(L_2)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \tilde{D}^{(L_N)} \end{bmatrix} \quad (34)$$

作用于密度矩阵的展开系数上, 即是式 (28)。

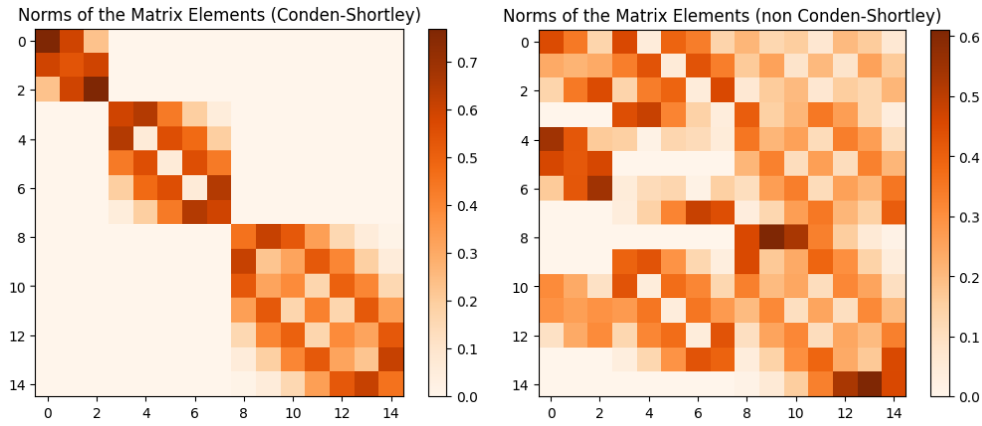


图 1: $\tilde{\mathcal{D}}^{(1,2)}$ 在球谐张量基下的对应矩阵

在复数域中密度矩阵分解的代码实现可查看 [AngularMomentum.py, Mar 24, 2025](#)。

⁶群论-12 SO(3), SU(2) 群-5 o(3) 的不可约表示, 知乎

3 代数视角:为矩阵寻找合适的正交相似

前文所述是密度矩阵在复数域中的变换规律,也就是说密度矩阵块 $P \in \mathbb{C}$, 球谐函数 $\langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle = Y_\ell^m(\theta, \varphi) \in \mathbb{C}$, Wigner-D 矩阵 $D^{(\ell)} = \langle \ell, m | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | \ell, m \rangle \in \mathbb{C}$ 。其原因在于我们使用的是标准的复数域球谐函数作为基而对各种量子力学对象进行展开。具体而言,复数域球谐函数的表达式为

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \Rightarrow Y_\ell^m \in \mathbb{C} \quad (35)$$

这里 $(-1)^m$ 的出现是量子力学的约定⁷, P_ℓ^m 是关联勒让德多项式。对于球谐函数,我们要求 $-\ell \leq m \leq \ell$, 但关联勒让德多项式原本只定义在 $m \geq 0$ 上,所以有必要利用 Rodrigues 公式

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^\ell \quad (36)$$

扩展 $m < 0$ 的定义:

$$P_\ell^{-m} = (-1)^m \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m \quad (37)$$

从式 (35) 中可以看到,球谐函数的虚部仅由相因子 $e^{im\varphi}$ 贡献。由此我们便可通过重新组合 Y_ℓ^{-m}, Y_ℓ^{+m} 找到实数形式的球谐函数 $Y_{\ell m} \in \mathbb{R}$ 。并且,这也是计算机实际计算中所使用的数据类型⁸。另外,我们不加证明地给出密度矩阵在 $\mathbb{R}$ 中的变换规律:

$$\boxed{\mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} \Rightarrow D^{(\ell_1)} \mathcal{P}^{(\ell_1, \ell_2)} D^{(\ell_2)\top}} \quad (38)$$

此时的 wigner-D 矩阵 $D^{(\ell)}$ 由实球谐函数展开⁹:

$$\boxed{D_{\mu'\mu}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle \ell, \mu' | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | \ell, \mu \rangle \in \mathbb{R}} \quad (39)$$

这一节从代数的角度重新讨论等变性,矩阵的直和、Kronecker 积、正交相似、行列式等概念将变得常见。

3.1 再论 Clebsch-Gordan 分解

将式 (38) 写作分量形式:

$$P'_{ij} = \sum_m \sum_n D_{im}^{(\ell_1)} D_{jn}^{(\ell_2)} P_{mn} \quad (40)$$

若将 P 视为一个 $(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)$ 维的向量,定义操作 $\text{vec}(\ast)$ 为将矩阵按行顺序展平为一个行向量再转置:

$$\vec{p} = \text{vec}(P) = \left[P_{11}, P_{12}, \dots, P_{1(2\ell_2+1)}, P_{21}, P_{22}, \dots, P_{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)} \right]^\top \quad (41)$$

⁷在声学中则没有这一项,并且测地学、磁学中都有不同的约定。

⁸英文中将这样构造的实球谐函数称为 tesseral spherical harmonics。tesseral 源自拉丁文 tessera,意为"小方块"或"马赛克砖"。

⁹希腊字母 μ 表示 $|\ell, \mu\rangle$ 是实球谐函数,此处不使用 $\tilde{D}$ 以示与复数域情况式 (18) 的区别。

则式 (40) 可利用 Kronecker 积¹⁰写作(读者请自行验证):

$$\vec{p}' = \left[D^{(\ell_1)} \otimes D^{(\ell_2)} \right] \vec{p} \quad (42)$$

引入 Clebsch-Gordan 定理的代数形式:

$$\exists S \in \mathbb{C}, SS^\dagger = I, \forall \alpha, \beta, \gamma, S \left[D^{(\ell_1)}(\alpha, \beta, \gamma) \otimes D^{(\ell_2)}(\alpha, \beta, \gamma) \right] S^\dagger = \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} D^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma) \right] \quad (43)$$

取向量 $\vec{q} = S\vec{p}$, 带入式 (42), 则有

$$\vec{q}' = S \left[D^{(\ell_1)} \otimes D^{(\ell_2)} \right] S^\dagger \vec{q} = \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} D^{(L)} \right] \vec{q} \quad (44)$$

可见, $\vec{q}$ 在 $SO(3)$ 群作用下的变换是分块对角化的, 由不同分块控制的分量 q_i, q_j 在群作用后并不会相互混合。所以 $\vec{q} = S\vec{p}$ 可以作为方块 P 的忠实代表:

$$P \iff \vec{p} \iff \vec{q} = S\vec{p} \quad (45)$$

如此, 称从方块 P 到向量 $\vec{q}$ 的过程为**分解**, 从向量 $\vec{q}$ 到方块 P 的过程为**重构**。由于 S 是酉矩阵, 则分解是重构的逆。

由于方阵 S 对于所有的欧拉角 α, β, γ 一致成立, 故它仅与两个耦合角动量的度 ℓ_1, ℓ_2 有关。所以我们约定, 矩阵 $S^\dagger$ 的分量是标准的 Clebsch-Gordan 系数 $C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{(L, M)} = \langle \ell_1, m_1, \ell_2, m_2 | L, M \rangle$, 其中 L, M 确定 $S^\dagger$ 的某列, m_1, m_2 确定 $S^\dagger$ 的某行。

REMARK

对于复数域一般情况, $\ell_1 = 1, \ell_2 = 1$ 时 $\tilde{S}^\dagger$ 采取如下的形式:

$$\tilde{S}^\dagger = \begin{bmatrix} C_{1,-1,1,-1}^{(0,0)} & C_{1,-1,1,-1}^{(1,-1)} & \cdots & C_{1,-1,1,-1}^{(2,2)} \\ C_{1,-1,1,0}^{(0,0)} & C_{1,-1,1,0}^{(1,-1)} & \cdots & C_{1,-1,1,0}^{(2,2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{1,1,1,1}^{(0,0)} & C_{1,1,1,1}^{(1,-1)} & \cdots & C_{1,1,1,1}^{(2,2)} \end{bmatrix}$$

$\tilde{S}^\dagger$ 是从非耦合基到耦合基的过渡矩阵:

$$\left(|0,0\rangle, |1,-1\rangle, \dots, |2,2\rangle \right) = \left(|1,-1,1,-1\rangle, |1,-1,1,0\rangle, \dots, |1,1,1,1\rangle \right) \begin{bmatrix} \tilde{S}^\dagger \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}_{9 \times 9}$$

¹⁰Kronecker product, Wikipedia.

3.2 实球谐函数的代数后果

实球谐函数与复球谐函数之间相差一个基变换:

$$|\ell, \mu\rangle_{\mathbb{R}} = \sum_m X_{m\mu}^{(\ell)} |\ell, m\rangle_{\mathbb{C}} \quad (46)$$

带入式 (39) 得到实空间的 Wigner-D 矩阵 $D^{(\ell)}$ 与复空间的 Wigner-D 矩阵 $\tilde{D}^{(\ell)}$ 的关系为

$$D^{(\ell)} = X^{(\ell)\dagger} \tilde{D}^{(\ell)} X^{(\ell)} \quad (47)$$

则实空间两个 Wigner-D 矩阵的 Kronecker 积可用复空间的 Kronecker 积表示:

$$\left[D^{(\ell_1)} \otimes D^{(\ell_2)} \right] = \left[X^{(\ell_1)\dagger} \tilde{D}^{(\ell_1)} X^{(\ell_1)} \right] \otimes \left[X^{(\ell_2)\dagger} \tilde{D}^{(\ell_2)} X^{(\ell_2)} \right] \quad (48)$$

$$= \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right]^\dagger \left[\tilde{D}^{(\ell_1)} \otimes \tilde{D}^{(\ell_2)} \right] \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right] \quad (49)$$

其中第二个等号应用了 $\otimes$ 的混合乘积性质和转置交换性。同理, Wigner-D 矩阵的直和在实空间中则是:

$$\left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} D^{(L)} \right] = \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right]^\dagger \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} \tilde{D}^{(L)} \right] \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right] \quad (50)$$

将 (49) 和 (50) 代入 Clebsch-Gordan 分解方程 (43):

$$S \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right]^\dagger \left[\tilde{D}^{(\ell_1)} \otimes \tilde{D}^{(\ell_2)} \right] \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right] S^\dagger = \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right]^\dagger \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} \tilde{D}^{(L)} \right] \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right] \quad (51)$$

与复空间情况比对, 可得 $S^\dagger$ 与 $\tilde{S}^\dagger$ 的关系为:

$$S^\dagger = \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right]^\dagger \tilde{S}^\dagger \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right] \quad (52)$$

REMARK

“直观无概念则空, 概念无直观则盲。”式 (52) 看着可怕, 但在前一节的几何视角中却是显而易见的。具体而言, 它与下式所描述的球谐张量基变换仅是分量组织形式的差别:

$$\mathcal{T}_{\mu_1\mu_2}^{(L,M,l_1,l_2)} = \sum_{M'} X_{M'M}^{(L)} \sum_{m_1m_2} X_{m_1\mu_1}^{*(l_1)} X_{m_2\mu_2}^{*(l_2)} \tilde{\mathcal{T}}_{m_1m_2}^{(L,M',l_1,l_2)}$$

$\sum_{m_1m_2}$ 表明线性作用 $\mathcal{R}: \tilde{\mathcal{T}} \mapsto X^{(\ell_1)\dagger} \tilde{\mathcal{T}} X^{(\ell_2)*}$ 将复空间的球谐张量 $\tilde{\mathcal{T}}$ 映射到实空间中, 但此时只是一组普通的基, 不具有不可约性。所以又需要 $\sum_{M'}$ 将这些新向量重新组合成实空间的不可约球谐张量 $\mathcal{T}$ 。

另外, 也可以认为存在同构, 将基变换 (46) 带入 $\langle \ell_1, m_1 |_{\mathbb{R}} \otimes \langle \ell_2, m_2 |_{\mathbb{R}} \cdot |L, M\rangle_{\mathbb{R}}$ 得到同样的结果。

¹¹称复球谐函数张成的空间为复空间, 实球谐函数张成的空间为实空间。

3.3 实空间的实分解

虽然我们通过复空间的 $\tilde{S}^\dagger$ 进行变换, 由 (52) 式得到了实空间中的 Clebsch-Gordan 分解矩阵 $S^\dagger$, 虽然初始复空间中的分解矩阵 $\tilde{S}^\dagger$ 的分量均是实数, 但参与变换的 $X^{(\ell_1)}, X^{(\ell_2)}$ 并不是。这导致 (52) 式给出的 $S^\dagger$ 仍然是复数矩阵。但计算机实际计算中使用的数据格式均是实数, 所以我们需要另外找到一个正交矩阵 $S'^\top \in \mathbb{R}$, 使得它同样是分解方程 (43) 的解, 最好这样的正交矩阵还能通过已经获得的 $S^\dagger$ 变换得到。

REMARK

命题: 同阶实方阵 A, B 复相似 $\Leftrightarrow A, B$ 实相似^a。

证明:

显然, A, B 实相似 $\Rightarrow A, B$ 复相似。

设 A, B 复相似, 即存在可逆矩阵 $P \in \mathbb{C}$, 使得 $B = P^{-1}AP$, 即 $AP = PB$ 。将 P 分解为实部和虚部 $P = P_1 + iP_2$, 则有

$$A(P_1 + iP_2) = (P_1 + iP_2)B \Leftrightarrow \begin{cases} AP_1 = P_1B \\ AP_2 = P_2B \end{cases}$$

由于 $P_1 + iP_2$ 可逆, 行列式 $\det(P_1 + iP_2) \neq 0$ 。考虑 $f(\lambda) = \det(P_1 + \lambda P_2)$, 则 $f(\lambda)$ 是 λ 的实系数多项式, 且由 $f(i) \neq 0$ 可知 $f(\lambda)$ 非零。设 $f(\lambda)$ 的次数为 m , 故 $f(\lambda)$ 至多由 m 个实根。必然存在实数 λ_0 不是 $f(\lambda)$ 的根, $\det(P_1 + \lambda_0 P_2) \neq 0$ 。取 $Q = P_1 + \lambda_0 P_2$, 则 Q 可逆, 且

$$AQ = A(P_1 + \lambda_0 P_2) = AP_1 + \lambda_0 AP_2 = P_1B + \lambda_0 P_2B = (P_1 + \lambda_0 P_2)B = QB$$

从而 $B = Q^{-1}AQ$, A, B 通过实可逆方阵 Q 相似。

^a李尚志, 线性代数(数学专业用), 高等教育出版社, 2006。

在 (43) 中具有相似关系的两个大方阵显然是实方阵。所以上面的命题证明了只需在实数域中重新组合 $S^\dagger$ 的实部和虚部即可获得新的可逆矩阵 $S'^\top$ 使得两个大方阵相似, 组合系数 λ 几乎可以取遍所有实数。我们进一步要求 $S'^\top$ 是正交矩阵, 这相当于选择一个合适的 λ , 需要根据 $S^\dagger$ 的具体结构做出设计。

对 $S^\dagger$ 的数值观察表明它具有按照耦合角动量分列的实虚交替结构。例如对于 $\ell_1 = 1, \ell_2 = 2$, $S^\dagger$ 将能写作

$$S^\dagger = \begin{bmatrix} \text{Re}(S_{L=1}^\dagger) & i \cdot \text{Im}(S_{L=2}^\dagger) & \text{Re}(S_{L=3}^\dagger) \end{bmatrix} \quad (53)$$

故有

$$SS^\dagger = \begin{bmatrix} \text{Re}(S_{L=1}^\dagger)^\top \\ -i \cdot \text{Im}(S_{L=2}^\dagger)^\top \\ \text{Re}(S_{L=3}^\dagger)^\top \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Re}(S_{L=1}^\dagger) & i \cdot \text{Im}(S_{L=2}^\dagger) & \text{Re}(S_{L=3}^\dagger) \end{bmatrix} \quad (54)$$

则有关系

$$\operatorname{Re}(S_{L=1}^\dagger)^\top \operatorname{Re}(S_{L=1}^\dagger) + \operatorname{Im}(S_{L=2}^\dagger)^\top \operatorname{Im}(S_{L=2}^\dagger) + \operatorname{Re}(S_{L=3}^\dagger)^\top \operatorname{Re}(S_{L=3}^\dagger) = I \quad (55)$$

显然,这告诉我们在 $\lambda = \pm 1$ 的时候 $S'^\top$ 恰是正交的,例如 $\lambda = 1$:

$$S' = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(S_{L=1}^\dagger)^\top \\ \operatorname{Im}(S_{L=2}^\dagger)^\top \\ \operatorname{Re}(S_{L=3}^\dagger)^\top \end{bmatrix}, \quad S'^\top = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(S_{L=1}^\dagger) & \operatorname{Im}(S_{L=2}^\dagger) & \operatorname{Re}(S_{L=3}^\dagger) \end{bmatrix}, \quad S, S' \in \mathbb{R}, \quad SS'^\top = I \quad (56)$$

所以 $S' = \operatorname{Re}(S) + \operatorname{Im}(S)$ 实现了实球谐函数空间中的实数 Clebsch-Gordan 分解。Conden 和 Shortley 为复空间选择了相约定,现在我们为实空间也选择了类似的相约定。原则上取 $\lambda = e^{i\theta}$ 得到的都是酉矩阵,当 $\theta = 0, \pi$ 的时候恰约化为正交矩阵。这部分的代码实现参见 [AngularMomentum.py, Apr 18, 2025](#)。

REMARK

总结起来,若等变矩阵块 P 在 $SO(3)$ 群作用下遵循如下变换规律:

$$P' = D^{(\ell_1)} P D^{(\ell_2)\top}$$

将 P 展平为向量 $\vec{p}$, 则变换重塑为:

$$\vec{p}' = \left[D^{(\ell_1)} \otimes D^{(\ell_2)} \right] \vec{p}$$

通过下面的步骤构造 $\left[D^{(\ell_1)} \otimes D^{(\ell_2)} \right] \in \mathbb{R}$ 的正交相似变换矩阵 S' :

$$S^\dagger = \left[X^{(\ell_1)} \otimes X^{(\ell_2)} \right]^\dagger \tilde{S}^\dagger \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} X^{(L)} \right]$$

$$S'^\top = \operatorname{Re}(S^\dagger) + \operatorname{Im}(S^\dagger)$$

设 $\vec{q} = S' \vec{p}$, 则 $\vec{q}$ 在 $SO(3)$ 群作用下的变换矩阵是分块对角的:

$$\vec{q}' = \left[\bigoplus_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{|\ell_1+\ell_2|} D^{(L)} \right] \vec{q}$$

由此, $\vec{q}$ 可以作为方块 P 的忠实代表, 并且它的分量是分组的, 属于不同的不可约表示:

$$P \iff \vec{p} \iff \vec{q} = S' \vec{p}$$

旋转后的矩阵块可以通过旋转后的 $\vec{q}'$ 重构得到。首先通过逆变换获得 $\vec{p}' = S'^\top \vec{q}'$, 然后重构为矩阵块 P' :

$$P' = \operatorname{mat}(\vec{p}')$$