第五章 力学量随时间的演化与守恒量

§1 力学量随时间的变化

在经典力学中，处于一定状态下的体系的每一个力学量作为时间的函数，每一个时刻都有一个确定值；但是， 在量子力学中，只有力学量的平均值才可与实验相比较，力学量随时间的演化实质是平均值和测量值的几率分布随时间的演化。

一、守衡量

力学量 $\hat{A}$ 在任意态 $\psi(t)$ 上的平均值随时间演化的规律为

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt}=\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}+\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{A},\hat{H}\right]}\ ,$$

其中 $\hat{H}$ 为体系的哈密顿量。

[证明] 力学量 $\hat{A}$ 的平均值表示为 $\overline{A}(t)=\left(\psi(t),\hat{A}\psi(t)\right)$ ，$\overline{A(t)}$ 对时间 t 求导得

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{A(t)}}{dt}&=\left(\frac{\partial\psi(t)}{\partial t},\hat{A}\psi(t)\right)+\left(\psi(t),\hat{A}\frac{\partial\psi(t)}{\partial t}\right)+\left(\psi(t),\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\psi(t)\right)\\&=\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi(t),\hat{A}\psi(t)\right)+\left(\psi(t),\frac{1}{i\hbar}\hat{A}\hat{H}\psi(t)\right)+\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}\\&=-\frac{1}{i\hbar}\left(\psi(t),\hat{H}\hat{A}\psi(t)\right)+\frac{1}{i\hbar}\left(\psi(t),\hat{A}\hat{H}\Psi(t)\right)+\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}\\&=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{A},\hat{H}\right]}+\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow\boxed{\frac{d\overline{A(t)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{A},\hat{H}\right]}+\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}}$$

1、守恒量的定义

若 $\hat{A}$ 不显含 t ， 即 $\partial\hat{A}/\partial t=0$ ， 当 $\left[\hat{A},\hat{H}\right]=0$ ，那么力学量 $\hat{A}$ 称为守恒量。

2、守恒量的性质

(1)、在任意态 $\psi(t)$ 上，守恒量的平均值都不随时间变化 $d\overline{A}/dt=0$ 。

(2)、在任意态$\psi(t)$上，守恒量的取值几率分布都不随时间变化。

[证明] 由于$[\hat{A},\hat{H}]=0$知，存在正交归一的共同本征函数组$\{\psi_n\}$（n是一组完备的量子数），即

$$\begin{cases}\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n\\ \hat{A}\psi_n=A_n\psi_n\end{cases}\qquad \text{正交归一化条件}(\psi_n,\psi_m)=\delta_{mn}$$

对于体系的任意状态$\psi(t)$可展开为：

$$\psi(t)=\sum_n a_n(t)\psi_n\ ,\quad \text{展开系数为}\ a_n(t)=(\psi_n,\psi(t))$$

在体系的任意态$\psi(t)$上测量力学量$\hat{A}$时，得到本征值A_n的几率为$|a_n(t)|^2$， 而

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|a_n(t)|^2&=\frac{da_n^*(t)}{dt}a_n(t)+a_n^*(t)\frac{da_n(t)}{dt}\\
&=\left(\frac{\partial\psi(t)}{\partial t},\psi_n\right)(\psi_n,\psi(t))+(\psi(t),\psi_n)\left(\psi_n,\frac{\partial\psi(t)}{\partial t}\right)\\
&=-\frac{1}{i\hbar}\left(i\hbar\frac{\partial\psi(t)}{\partial t},\psi_n\right)(\psi_n,\psi(t))+\frac{1}{i\hbar}(\psi(t),\psi_n)\left(\psi_n,i\hbar\frac{\partial\psi(t)}{\partial t}\right)\\
&=-\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi(t),\psi_n)(\psi_n,\psi(t))+\frac{1}{i\hbar}(\psi(t),\psi_n)(\psi_n,\hat{H}\psi(t))\\
&=-\frac{1}{i\hbar}(\psi(t),\hat{H}\psi_n)(\psi_n,\psi(t))+\frac{1}{i\hbar}(\psi(t),\psi_n)(\hat{H}\psi_n,\psi(t))\\
&=-\frac{E_n}{i\hbar}(\psi(t),\psi_n)(\psi_n,\psi(t))+\frac{E_n}{i\hbar}(\psi(t),\psi_n)(\psi_n,\psi(t))=0\end{aligned}$$

这表明$|a_n(t)|^2$是与时间无关的量。因而， 在任意状态下测量守恒量$\hat{A}$时， 测得A_n的几率$|a_n(t)|^2$分布不随时间t变化。

3、在量子力学中的守衡量具有的特殊性

(1)、量子体系的守恒量不一定取确定值， 但取值几率分布确定。

若体系在$t=0$时，处于$\hat{A}$的本征态ψ_n，那么以后任何时刻它都处于$\hat{A}$的本征态，而测得值为相应的本征值A_n。习惯称$\hat{A}$的本征值为体系的“好量子数”。

若当$t=0$时，体系不处于$\hat{A}$的本征态，那么以后任何时刻它将“保持”不处于$\hat{A}$的本征态，但“保持”处于$\hat{A}$的各本征态的几率分布不变。

(2)、体系的各个守恒量不一定都能同时取确定值。

如 $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(r)$ ，虽然 $\hat{L}^2,\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ 都是守恒量，但由于 $\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ 彼此不对易，故不能同时取确定值（角动量 $l=0$ 的态除外）。

(3)、在定态下，一切不显含时力学量平均值和测量值的几率分布都不随时间变化---定态的性质。

(4)、守恒量在任何意态下的平均值以及测得值的概率分布都不随时间变化-----守恒量的性质。

(5)、在定态（ $\hat{H}$ 的本征态）下，守恒量不一定取确定值。

4、能量—时间测不准关系：

根据海森堡测不准关系知：

$$\overline{(\Delta\hat{A})^2}\cdot\overline{(\Delta\hat{B})^2}\ge\frac{1}{4}\left|\overline{i\left[\hat{A},\hat{B}\right]}\right|^2 ,$$

若取 $\hat{B}=\hat{H}$ ，则有

$$\Delta A\cdot\Delta E\ge\frac{1}{2}\left|\overline{i\left[\hat{A},\hat{H}\right]}\right|。$$

对于不显含时的算符 $\hat{A}$ ，其平均值随时间 t 变化为： $\frac{d\bar{A}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{A},\hat{H}\right]}$。

$$\Delta A\cdot\Delta E\ge\frac{1}{2}\left|\overline{i\left[\hat{A},\hat{H}\right]}\right|=\frac{\hbar}{2}\left|\frac{d\bar{A}}{dt}\right| \Rightarrow \frac{\Delta A}{\left|d\bar{A}/dt\right|}\cdot\Delta E\ge\frac{\hbar}{2}$$

若令 $\tau_A=\frac{\Delta A}{\left|d\bar{A}/dt\right|}$ ，表示在体系中力学量 $\hat{A}$ 的平均值变化 ΔA 所需时间；从而有 $\tau_A\cdot\Delta E\ge\frac{\hbar}{2}$。这即为能量和时间的测不准关系。

显然，当体系处于定态时， $d\bar{A}/dt=0$ ，则 $\tau_A\to\infty$ ，而这时 $\Delta E=0$ ，即能量有确定值。

二、能级简并与守恒量的关系

定理： 若体系具有两个互相不对易的守恒量，那么体系的能级一般是简并的。

[证明] 设 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 为体系不对易的两个守恒量，即

$[\hat{F},\hat{H}]=0=[\hat{G},\hat{H}]$，但$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$

设ψ为$\hat{H}$和$\hat{F}$的共同本征态，即$\begin{cases}\hat{H}\psi=E\psi\\ \hat{F}\psi=F\psi\end{cases}$。

又因为$[\hat{G},\hat{H}]=0\Rightarrow \hat{H}\left(\hat{G}\psi\right)=\hat{G}\left(\hat{H}\psi\right)=E\left(\hat{G}\psi\right)$，则$\hat{G}\psi$也是$\hat{H}$的对应$E$的本征态，即对应同一能量值$E$有两个本征态$\psi$和$\hat{G}\psi$。

注意： 能量值E是否简并取决于ψ和$\hat{G}\psi$是否是同一个量子态？

另外，由于$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0\Rightarrow \hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}\Rightarrow \hat{F}\hat{G}\psi\neq\hat{G}\hat{F}\psi=F\hat{G}\psi\Rightarrow \hat{F}\left(\hat{G}\psi\right)\neq F\left(\hat{G}\psi\right)$，这表明$\hat{G}\psi$和$\psi$不是同一个量子态。因此，能量$E$是简并的。但对特殊的能量本征态$\psi_0$，虽然$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$，但仍有$[\hat{F},\hat{G}]\psi_0=0$，那么对应能级的简并消除。

[推论 1] 若体系有一个守恒量$\hat{F}$，而体系的某条能级不简并（即对应于某能量本征值E只有一个本征态ψ_E），则ψ_E必为$\hat{F}$的本征态。

证明：$\hat{H}\psi_E=E\psi_E$，由于$\left[\hat{H},\hat{F}\right]=0\Rightarrow \hat{H}\hat{F}\psi_E=\hat{F}\hat{H}\psi_E=E\hat{F}\psi_E$，即$\hat{F}\psi_E$也是$\hat{H}$的本征值为$E$的本征态。又由已知能量本征值$E$不简并，得到$\hat{F}\psi_E=f\psi_E$，即$\psi_E$为$\hat{F}$的本征态。

[推论 2] 对于体系的两个守恒量$\hat{F}$和$\hat{G}$，若$[\hat{F},\hat{G}]=C(\text{非零常数})$，则体系所有能级都简并，而且简并度为无穷大。

[证明] 首先，证明体系所有能级简并。

设$\hat{H}\psi_n=E_n\psi_n$，假定能级E_n不简并，则$\left.\begin{matrix}[\hat{F},\hat{H}]=0\Rightarrow\hat{F}\psi_n=F_n\psi_n\\ [\hat{G},\hat{H}]=0\Rightarrow\hat{G}\psi_n=G_n\psi_n\end{matrix}\right\}\Rightarrow[\hat{F},\hat{G}]\psi_n=0$，这与已知$[\hat{F},\hat{G}]\psi_n=C\psi_n\neq 0$相矛盾。所以所有能级都简并。

接下来再证明，简并度无穷大。

设能级E_n的简并度为f_n，正交归一化的本征波函数集记为$\left\{\psi_{n\nu}\middle|\nu=1,2,\cdots,f_n\right\}$，则有

$$\hat{H}\psi_{n\nu}=E_n\psi_{n\nu}\qquad \nu=1,2,\cdots,f_n$$

另外，$tr\left(\hat{F}\hat{G}\right)=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|\hat{F}\hat{G}|\psi_{n\nu}\rangle=\sum_{\mu,\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|\hat{F}|\psi_{n\mu}\rangle\langle\psi_{n\mu}|\hat{G}|\psi_{n\nu}\rangle=\sum_{\mu,\nu=1}^{f_n}F_{\nu\mu}G_{\mu\nu}$

$$tr\left(\hat{G}\hat{F}\right)=\sum_{\mu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\mu}|\hat{G}\hat{F}|\psi_{n\mu}\rangle=\sum_{\mu,\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\mu}|\hat{G}|\psi_{n\nu}\rangle\langle\psi_{n\nu}|\hat{F}|\psi_{n\mu}\rangle=\sum_{\mu,\nu=1}^{f_n}G_{\mu\nu}F_{\nu\mu}$$

当 f_n 取有限值时，有 $tr\left(\hat{F}\hat{G}\right)=tr\left(\hat{G}\hat{F}\right)$ 即 $tr\left(\left[\hat{F},\hat{G}\right]\right)=0$ ，与

$tr\left[\hat{F},\hat{G}\right]=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|\left[\hat{F},\hat{G}\right]|\psi_{n\nu}\rangle=\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|C|\psi_{n\nu}\rangle=C\sum_{\nu=1}^{f_n}\langle\psi_{n\nu}|\psi_{n\nu}\rangle=Cf_n\neq 0$ 相矛盾。于是 f_n 只能取无穷大值。

2、维里定理(Vivial Theorem)

设处于势场 $V(\vec{r})$ 中的粒子，其哈密顿量为 $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\hat{V}(\vec{r})$ ， 粒子的动能在定态上的平均值为 $\overline{T}=\frac{1}{2}\overline{\vec{r}\cdot\nabla V}$ ，其中 $\hat{T}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}$ ，而 V 代表势能。

[证明] 体系的哈密顿量为：$\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(\vec{r})$ ，则有 $\frac{d}{dt}\overline{\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\ ,\ \hat{H}\right]}$ ，而

$$\begin{aligned}\frac{1}{i\hbar}\left[\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}},\hat{H}\right]&=\frac{1}{i\hbar}\left[\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}\ ,\ \hat{\vec{p}}^2/2m\right]+\frac{1}{i\hbar}\left[\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}\ ,\ V(\vec{r})\right]\\&=\frac{1}{i\hbar}\left[\vec{r}\ ,\ \hat{\vec{p}}^2/2m\right]\cdot\hat{\vec{p}}+\frac{1}{i\hbar}\vec{r}\cdot\left[\hat{\vec{p}}\ ,\ V(\vec{r})\right]\\&=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{m}-\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})\end{aligned}$$

$$\Rightarrow\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}},\hat{H}\right]}=\frac{\overline{\hat{\vec{p}}^2}}{m}-\overline{\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})}=2\overline{T}-\overline{\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})}$$

另外， 由于在定态上的一切不显含时的力学量的平均值不随时间变化，知

$$\frac{d}{dt}\overline{\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}}=0=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\ ,\ \hat{H}\right]}。$$

于是有，$2\overline{\hat{T}}=\overline{\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r})}$ 。

[特例] 当势能为坐标的齐次函数 $V=\alpha x^n+\beta y^n+\gamma z^n$ 时，$\overline{T}=\frac{1}{2}n\overline{V}$ 。

$$\vec{r}\cdot\nabla V = x\frac{\partial V}{\partial x}+y\frac{\partial V}{\partial y}+z\frac{\partial V}{\partial z}=x\alpha\, nx^{n-1}+y\beta\, ny^{n-1}+z\gamma\, nz^{n-1}=nV \Rightarrow \overline{T}=\frac{1}{2}n\overline{V}$$

几个常见的特殊情况：

(i)、谐振子： $V=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，$n=2$，有$\overline{T}=\overline{V}$，$\overline{E}=2\overline{T}=2\overline{V}$

(ii)、库仑势： $V=-\frac{ze^2}{r}$，$n=-1$；有$\overline{T}=-\frac{1}{2}\overline{V}$，$\overline{E}=-\overline{T}=\frac{1}{2}\overline{V}$

(iii)、$\delta-$势，$n=-1$与库仑势相同。

§2、波包的运动和恩费斯脱定理（Ehrenfest Theorem）

本节主要研究波包的运动与经典粒子运动的关系。

设质量为m的粒子在势场$V(\vec{r})$中运动， 其哈密顿量为：$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\hat{V}(\vec{r})$。下面我们采用波包$\psi(\vec{r},t)$来描述粒子的运动。

力学量算符平均值的变化规律的方程：$\frac{d}{dt}\overline{\hat{A}}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{A},\hat{H}\right]}+\overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}$。

当$\hat{A}=\hat{\vec{p}}$（动量）时，则有$\frac{d}{dt}\overline{\vec{p}}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{p}},\hat{H}\right]}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{p}},V(\vec{r})\right]}=\overline{-\nabla V(\vec{r})}=\overline{\vec{F}(\vec{r})}$；

当$\hat{A}=\hat{\vec{r}}$（坐标）时，有$\frac{d}{dt}\overline{\hat{\vec{r}}}=\frac{1}{i\hbar}\overline{\left[\hat{\vec{r}},\hat{H}\right]}=\frac{\overline{\hat{\vec{p}}}}{m}\Rightarrow\frac{d^2}{dt^2}\overline{\vec{r}}=\frac{1}{m}\frac{d\overline{\vec{p}}}{dt}$

$\Rightarrow \boxed{m\frac{d^2\overline{\vec{r}}}{dt^2}=\overline{\vec{F}(\vec{r})}=\overline{-\nabla V(\vec{r})}}$---- 恩费斯脱定理（Ehrenfest Theorem）。

物理意义：

体系的坐标平均值的时间导数等于其速度算符的平均值；而其动量算符平均值的时间导数等于作用力的平均值。这就是通常称的恩费斯脱定理。

恩费斯脱定理形式相似与经典力学中描述粒子的运动牛顿方程为：$\boxed{m\frac{d^2\vec{r}_{cl}}{dt^2}=\vec{F}=-\nabla V(\vec{r}_{cl})}$。

当$\overline{\vec{F}(\vec{r})}=\vec{F}\left(\overline{\vec{r}}\right)$时，波包中心$\overline{\vec{r}}$的运动规律与经典粒子相同。

采用波包描述粒子的运动，在物理上要求如下：

(i)、波包必须很窄且波包大小与粒子大小相近，才可用波包描述粒子的运动，

(ii)、势能$V(\vec{r})$在空间变化缓慢，使得波包中心的势能$V\left(\overline{\vec{r}}\right)$与粒子受到的势能$V(\vec{r})$接近；

(iii)、波包扩散要很慢。

下面以一维波包为例，分析一维波包的运动情况

在波包中心$\overline{x}$附近，对$V(x)$作泰勒展开：令$\xi=x-\overline{x}$

$$V(x)=V(\overline{x}+\xi)=V(\overline{x})+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^n}\xi^n$$

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^n}\frac{\partial\xi^n}{\partial x}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\frac{\partial^n V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^n}\xi^{n-1}=\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial\overline{x}}+\frac{\partial^2 V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^2}\xi+\frac{1}{2!}\frac{\partial^3 V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^3}\xi^2+\cdots$$

$$\overline{\left[\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right]}=\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial\overline{x}}+\frac{\partial^2 V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^2}\overline{\xi}+\frac{1}{2!}\frac{\partial^3 V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^3}\overline{\xi^2}+\cdots$$

由于$\overline{\xi}=0$得$\overline{\left[\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right]}=\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial\overline{x}}+\frac{1}{2!}\frac{\partial^3 V(\overline{x})}{\partial\overline{x}^3}\overline{\xi^2}+\cdots$

当$V(x)$随x变化非常缓慢，并且$\overline{\xi^2}$很小时，$\left|\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial\overline{x}}\right|\gg\frac{1}{2!}\left|\frac{\partial V^3(\overline{x})}{\partial\overline{x}^3}\right|\overline{\xi^2}$；因此有

$$\overline{\left[\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right]}\approx\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial\overline{x}}\Rightarrow\overline{F(x)}\approx F(\overline{x})。$$

由恩费斯脱定理知：

$$m\frac{d^2\overline{x}}{dt^2}=-\overline{\left[\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right]}=\overline{F(x)}\approx F(\overline{x})\ ,$$

与经典牛顿力学方程：$m\frac{d^2x_{cl}}{dt^2}=F(x_{cl})$相同。

由海森堡最小测不准关系知：$(\Delta x)^2(\Delta p_x)^2\geq\frac{\hbar^2}{4}$。当$(\Delta x)^2=\overline{x^2}-\overline{x}^2=\overline{\xi^2}$较小时，$(\Delta p_x)^2$比较大。

所以动量不确定度很大。而这与经典力学的观点相矛盾。所以粒子运动真正能够从量子力学过渡到经典力学，

$$m\frac{d^2\overline{x}}{dt^2}=-\overline{\left[\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right]}=\overline{\hat{F}_x}$$

$$\Downarrow$$

$$m\frac{d^2x_{cl}}{dt^2}=-\frac{\partial V_{cl}}{\partial x_{cl}}=F(x_{cl})\text{ ,}$$

从上面可知： 决不能无条件地认为波包中心运动就代表经典粒子的运动，即认为 $\overline{x}=x_{cl}$ 。

要有下列三个条件：

(1)、位势随空间变化缓慢：$\left|\frac{\partial V(\overline{x})}{\partial \overline{x}}\right| >> \frac{1}{2!}\left|\frac{\partial V^3(\overline{x})}{\partial \overline{x}^3}\right|\cdot(\Delta x)^2$ ，

(2)、动能很大 $\overline{\hat{p}_x^2}\gg \Delta p_x^2$ ；

(3) 坐标的不确定度 Δx 与体系尺度相当。

§3、守恒量和对称性

在量子力学中，能用薛定谔方程严格求解的物理体系是很少的。 然而，借助对体系的对称性进行分析，不必求解薛定谔方程，就能得到一些重要的结论是常用的一种方法。

设体系的状态用归一化的波函数$\psi(\vec{r},t)$描述，其满足薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$$

考虑某种线性变换算符$\hat{Q}$（表示施加在体系的某种物理变换）

在此变换下：$\psi\to\psi'\equiv\hat{Q}\psi$

$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}=\hat{H}\psi'\Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{Q}\psi\right)=\hat{H}\hat{Q}\psi$

对于$\hat{Q}$不依赖时间，则$i\hbar\hat{Q}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\hat{Q}\psi\Rightarrow i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}\psi\Rightarrow\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}=\hat{H}$

$\Rightarrow\hat{H}\hat{Q}=\hat{Q}\hat{H}\Rightarrow\left[\hat{Q},\hat{H}\right]=0$这表明$\hat{Q}$是守恒量。

由归一化条件：$(\psi',\psi')=(\psi,\psi)=1\Rightarrow\left(\hat{Q}\psi,\hat{Q}\psi\right)=\left(\psi,\hat{Q}^{\dagger}\hat{Q}\psi\right)=(\psi,\psi)=1$

$\Rightarrow\hat{Q}^{\dagger}\hat{Q}=\hat{Q}\hat{Q}^{\dagger}=I$即$\hat{Q}$是幺正算符。

如果体系具有某种时空对称性，则与该时空变换相联系的力学量守恒。

一 、空间平移对称性与动量守恒

1、无限小平移变换

(1)、无限小平移变换

以一维为例：

$\hat{D}(\delta x)$表示将体系沿x轴方向作无限小整体平移δx，则

$x\to x'=x+\delta x$　　参考系改变

$\psi(x)\to\psi'(x)=\hat{D}(\delta x)\psi(x)$　　（波包平移）

$\psi'(x')=\psi(x)=\psi'(x+\delta x)$　　（同一波包在不同参考系中）

$$\psi'(x)=\psi(x-\delta x)=\psi(x)-\delta x\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}+\cdots=\exp\left(-\delta x\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)$$
$$=\exp\left(-i\delta x\hat{p}_x/\hbar\right)\psi(x)=\hat{D}(\delta x)\psi(x)$$
$$\Rightarrow\hat{D}(\delta x)=\exp\left(-i\delta x\hat{p}_x/\hbar\right)$$

即无限小平移变换算符：$\hat{D}(\delta x)=\exp\left(-i\hat{p}_x\delta x/\hbar\right)$，动量 $\hat{p}_x=-i\hbar\,\partial/\partial x$ 是与空间平移变换相联系的力学量。

对于三维空间的无限小平移算符：$\hat{D}(\delta\vec{r})=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}\right)$

- 无限小平移变换是么正变换，即 $\hat{D}^{\dagger}(\delta x)=\hat{D}^{-1}(\delta x)$。

证明：

$$\hat{D}^{\dagger}(\delta x)=\left\{\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\cdot\hat{p}_x\right)\right\}^{\dagger}=\left\{\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^n\hat{p}_x^n\right\}^{\dagger}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^n\left(\hat{p}_x^n\right)^{\dagger}$$
$$=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^n\hat{p}_x^n\exp\left(\frac{i}{\hbar}\delta x\cdot\hat{p}_x\right)=\hat{D}^{-1}(\delta x)$$

- 对态 $\psi(x)$ 的无限小平移变换：$\hat{D}(\delta x)\psi(x)=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\,\hat{p}_x\right)\psi(x)=\psi'(x)$

- 对算符 $\hat{F}(x)$ 的无限小平移变换：

$$\hat{F}'(x)=\hat{D}(\delta x)\hat{F}(x)\hat{D}^{\dagger}(\delta x)=\exp\left(-i\delta x\,\hat{p}_x/\hbar\right)\hat{F}(x)\exp\left(i\delta x\hat{p}_x/\hbar\right)$$

（2）有限平移变换：

$$\hat{D}(a)=\exp\left(-ia\hat{p}_x/\hbar\right)$$
$$\hat{D}(\vec{a})=\exp\left(-i\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}/\hbar\right)$$

2、空间平移对称性

如果哈密顿量空间平移不变 $\hat{D}\hat{H}\hat{D}^{\dagger}=\hat{H}$，即 $[\hat{D},\hat{H}]=0$；则称体系具有空间平移对称性。

体系具有空间平移对称性 ◦ $\hat{D}\psi(x,t)$ 和 $\psi(x,t)$ 遵守相同形式的运动方程。

3、具有空间平移对称性的体系，动量守恒。

证明：由空间平移不变性知

$$[\hat{D}(\delta x), \hat{H}] = 0 \Rightarrow \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^n \hat{p}_x^n, \hat{H}\right] = 0 \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^n \left[\hat{p}_x^n, \hat{H}\right] = 0$$

因$\left\{1, -\frac{i}{\hbar}\delta x, \left(-\frac{i}{\hbar}\delta x\right)^2, \cdots\right\}$各项间彼此是线性独立的，则有$[\hat{p}_x^n, \hat{H}] = 0$，即$[\hat{p}_x, \hat{H}] = 0$证毕。

二、空间转动对称性与角动量守恒

考虑三维空间中绕任意$\vec{n}$方向的无限小转动：

$\vec{r} \to \vec{r}' = \vec{r} + \delta\vec{r}$ 其中$\delta\vec{r} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r} = \delta\varphi\vec{n} \times \vec{r}$

$\psi(\vec{r}) \to \psi'(\vec{r}) = \hat{R}\psi(\vec{r})$（转动后的波函数原坐标系中的表现形式）

$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$（同一波函数在两个不同坐标系）

$\Rightarrow \psi'(\vec{r} + \delta\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\vec{r})$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \hat{R}\psi(\vec{r}) &= \psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\varphi\vec{n} \times \vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \delta\varphi\left(\vec{n} \times \vec{r}\right) \cdot \nabla\psi(\vec{r}) + \cdots \\ &= \exp\left[-\delta\varphi\left(\vec{n} \times \vec{r}\right) \cdot \nabla\right]\psi(\vec{r})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \hat{R}(\delta\varphi\vec{n}) &= \exp\left[-\delta\varphi\left(\vec{n} \times \vec{r}\right) \cdot \nabla\right] = \exp\left[-i\delta\varphi\left(\vec{n} \times \vec{r}\right) \cdot \hat{\vec{p}}/\hbar\right] = \exp\left[-i\delta\varphi\vec{n} \cdot \left(\vec{r} \times \hat{\vec{p}}\right)/\hbar\right] \\ &= \exp\left(-i\delta\varphi\,\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}/\hbar\right)\end{aligned}$$

即$\hat{R}(\delta\varphi\,\hat{n}) = \exp\left(-i\delta\varphi\,\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}/\hbar\right)$，这说明角动量$\hat{\vec{L}}$是与空间转动变换相联系的力学量。

对态$\psi(\varphi)$绕z轴无限小转动变换：

$$\psi'(\varphi) = \hat{R}(\delta\varphi)\psi(\varphi) = \exp\left(-i\delta\varphi\,\hat{L}_z/\hbar\right)\psi(\varphi)$$

对算符$\hat{F}(\varphi)$绕z轴无限小转动变换：

$$\hat{F}'(\varphi) = \hat{R}(\delta\varphi)\hat{F}(\varphi)\hat{R}^{\dagger}(\delta\varphi) = \exp\left(-i\delta\varphi\,\hat{L}_z/\hbar\right)\hat{F}(\varphi)\exp\left(i\delta\varphi\,\hat{L}_z/\hbar\right)$$

空间转动对称性：$\hat{R}\hat{H}\hat{R}^{\dagger} = \hat{H}$ 或$[\hat{R}, \hat{H}] = 0$；具有空间转动对称性的体系，角动量守恒。

中心力场：$\hat{H}=\dfrac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+V(r)$，$[\hat{R},\hat{H}]=0$；即中心力场中的粒子角动量守恒。

三、空间反射对称性与宇称守恒

态的空间反射变换： $\hat{P}\psi(x)=\psi(-x)$

1、算符的空间反射变换

设 $\hat{F}$ 对态的作用为 $\hat{F}(x,\hat{p}_x)\psi(x)=\varphi(x)$

作空间反射变换 $\hat{P}\ F(x,\hat{p}_x)\psi(x)=\hat{P}\varphi(x)$

$$\hat{F}(-x,-\hat{p}_x)\psi(-x)=\varphi(-x)$$

另一方面，插入 $\hat{P}^\dagger\hat{P}=I$ 得到

$$\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger\hat{P}\psi(x)=\hat{P}\varphi(x)$$

$$\left(\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger\right)\psi(-x)=\varphi(-x)$$

算符 $\hat{F}$ 的空间反射变换：$\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger=\hat{F}(-x,-\hat{p}_x)$

若 $\hat{F}$ 空间反射不变，则 $\hat{F}$ 与 $\hat{P}$ 对易

$$\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger=\hat{F}(x,\hat{p}_x)\Rightarrow[\hat{P},\hat{F}]=0$$

因为 $\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger\hat{P}=\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}\Rightarrow\hat{P}\hat{F}(x,\hat{p}_x)=\hat{F}(x,\hat{p}_x)\hat{P}\Rightarrow[\hat{P},\hat{F}]=0$

2、空间反射对称性

若哈密顿量 $\hat{H}$ 空间反射不变，即 $\hat{P}\hat{H}\hat{P}^\dagger=\hat{H}$ 或 $[\hat{P},\hat{H}]=0$；则称体系具有空间反射对称性。

当体系具有空间反射对称性，$\psi(-x,t)$ 和 $\psi(x,t)$ 遵守相同形式的运动方程。

证明： $i\hbar\dfrac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\hat{H}(x,\hat{p}_x)\psi(x,t)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{P}\psi(x,t)=\hat{P}\hat{H}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger\hat{P}\psi(x,t)$$

如果 $\hat{P}\hat{H}(x,\hat{p}_x)\hat{P}^\dagger=\hat{H}(x,\hat{p}_x)$，则有 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi(-x,t)=\hat{H}(x,\hat{p}_x)\,\psi(-x,t)$ 证毕。

3、具有空间反射对称性的体系，宇称守恒。

空间反射变换 $\hat{P}$ 是厄米算符，代表宇称。

空间反射对称性： $[\hat{P},\hat{H}]=0$ ，宇称是守恒量。

四、时间平移对称性与能量守恒

将时间停滞一段 τ 的变换： $\hat{D}(\tau)\psi(t)=\psi(t+\tau)$

$$\hat{D}(\tau)=\exp\left(\tau\frac{\partial}{\partial t}\right)$$

当 $\partial\hat{H}/\partial t=0$ 时，时间平移算符为：$\hat{D}(\tau)=\exp\left(-i\tau\hat{H}/\hbar\right)$，即能量是与时间平移变换相联系的力学量。

证明： 薛定谔方程为：$\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi(t)$

若 $\partial\hat{H}/\partial t=0$ ，则有 $\frac{\partial^n}{\partial t^n}\psi(t)=\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)^n\psi(t)\Rightarrow\frac{\partial^n}{\partial t^n}=\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)^n$

$$\hat{D}(\tau)=\exp\left(\tau\frac{\partial}{\partial t}\right)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial t^n}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\tau^n}{n!}\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\right)^n=\exp\left(\frac{\tau\hat{H}}{i\hbar}\right)$$ 证毕。

时间平移对称性： $\hat{D}(\tau)\hat{H}\hat{D}^{\dagger}(\tau)=\hat{H}$

当 $\partial\hat{H}/\partial t=0$ ，具有时间平移对称性的体系，能量守恒。

§4、全同粒子体系，波函数的交换对称性

多粒子体系的描写

假设有 N 个粒子组成的体系，那么描述体系状态的波函数与所有粒子的坐标及时间有关：

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \cdots, q_N; t)$$

其中“坐标” q 包括粒子的空间坐标 $\vec{r}$ 和自旋量子数（也许还有其它的“内部”量子数）。

体系的 Hamiltonian 是：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^2 + U(q_1, q_2, \cdots, q_N)$$

由此即可写下体系的 Schrödinger 方程。

一、全同性假设

全同粒子(identical particles)：

具有完全相同内禀性质（静质量、电荷、自旋、磁矩、寿命等）的同一类微观粒子。如电子、质子、中子、光子、π 芥子等。

在经典力学中，即使两个粒子是全同的，它们也仍然是可区别的，因为它们各自有自己的轨道。

在量子力学中，粒子的状态用波函数描写，当两个粒子的波函数在空间中发生重叠的时候，我们无法区分哪个是“第一个”粒子，哪个是“第二个”粒子。于是，在量子理论中有“全同粒子不可区别性原理”：当一个全同粒子体系中各粒子的波函数有重叠的时候，这些全同粒子是不可区别的。

即体系中任意两个全同粒子的交换，都不改变体系的状态-----称为全同粒子假设，是量子力学最基本的假设之一。

全同粒子是不可分辨的表现在不能“标记”、“跟踪”、满足量子统计。

二、全同粒子体系的交换对称性

对全同粒子体系的波函数引入交换算符 $\hat{P}_{ij}$ ，它的作用是把波函数中的第 i 个粒子和第 j 个粒子的坐标交换位置： $\hat{P}_{ij}\psi(\cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots; t) = \psi(\cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots; t) \qquad (i \neq j)$

那么全同粒子的不可区别性告诉我们：这样交换以后的状态与原来的状态是不可区别的，所以，按照量

子力学的基本原理，

$$\hat{P}_{ij}\psi = C\psi,\quad (C\text{是常数})$$

1、 全同性假设对波函数的要求

任意交换两个全同粒子，体系的波函数或者不变，或者只改变一个符号。

证明：算符 $\hat{P}_{ij}$ 代表交换第 i 和第 j 个粒子的变换

$$\hat{P}_{ij}\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots) = \psi(\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots)$$

其中 q 代表粒子的全部坐标变量。

交换算符 $\hat{P}_{ij}$ — 么正的、厄米的。

全同性假设要求：

$$\hat{P}_{ij}\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots) = \lambda_{ij}\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)$$

$$\lambda_{ij}^2 = 1 \Rightarrow \lambda_{ij} = \pm 1$$

$$\hat{P}_{ij}\psi = \begin{cases} +\psi & （\text{对称波函数}） \\ -\psi & （\text{反对称波函数}） \end{cases}$$

全同粒子 — $\hat{P}_{ij}$ 和 $\hat{P}_{kl}$ 完全平等。对同一类粒子不可能出现下面情况

$$\hat{P}_{ij}\psi = +\psi \quad （\text{对称波函数}）$$
$$\hat{P}_{kl}\psi = -\psi \quad （\text{反对称波函数}）$$

实验表明：全同粒子体系波函数的交换对称性与粒子的自旋有确定的关系。

(i)、Bose 子：自旋为 $\hbar$ 整数倍 $(s = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots)$ 的粒子。例如：π 介子 $(s=0)$、光子 $(s=1)$。

对称波函数 $\psi^{(S)}$，$\hat{P}_{ij}\psi^{(S)} = \psi^{(S)}$ symmetric wave function

满足 Bose—Einstein 统计

(ii)、Fermi 子：自旋为 $\hbar$ 半整数倍的粒子。电子 $\left(s = 1/2\right)$

反对称波函数 $\psi^{(A)}$，$\hat{P}_{ij}\psi^{(A)} = -\psi^{(A)}$ anti-symmetric wave function

满足 Fermi - Dirac 统计

(iii)、复合粒子："冻结"内部自由度 — 全同粒子

①、由 Bose 子构成 —Bose 子，②、由偶数个 Fermi 子构成 —Bose 子，如氘(${}_{1}^{2}\mathrm{H}_{1}$)，氦核(${}_{2}^{4}\mathrm{He}_{2}$)；③、碱金属原子 $\mathrm{Li}\,(z=3, A=7)$ ，如 $\mathrm{Na}\,(11,23)$ ，$\mathrm{Rb}\,(37,85)$ ，④、由奇数个 Fermi 子构成 —Fermi 子，如氚 (${}_{2}^{3}\mathrm{H}_{1}$)。

2、全同性假设对哈密顿量的要求：

任意交换两个全同粒子，体系的哈密顿量不变，即 $\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{\dagger}=\hat{H}$ 或 $[\hat{P}_{ij}\,,\,\hat{H}]=0$。

证明：为简明起见，令 $(q_i,q_j)\equiv(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)$

薛定格方程：$\hat{H}(q_i,q_j)\psi(q_i,q_j)=E\psi(q_i,q_j)$

用 $\hat{P}_{ij}$ 作用得 $\hat{H}(q_j,q_i)\psi(q_j,q_i)=E\psi(q_j,q_i)$

因波函数的交换对称性 $\psi(q_j,q_i)=\lambda\psi(q_i,q_j)$ ，则有

$$\hat{H}(q_j,q_i)\psi(q_i,q_j)=E\psi(q_i,q_j)$$

即 $\hat{H}(q_j,q_i)\psi(q_i,q_j)=\hat{H}(q_i,q_j)\psi(q_i,q_j)$

$$\hat{H}(q_j,q_i)=\hat{H}(q_i,q_j)$$

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{\dagger}=\hat{H} \text{ 或 } [\hat{P}_{ij}\,,\,\hat{H}]=0$$ 证毕。

二、两个全同粒子的体系，泡利原理

1、对于一个单粒子：

$$\hat{h}(q)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(q)$$

$$\hat{h}(q)\,\varphi_k(q)=\varepsilon_k\varphi_k(q)$$

其中 ε_k --单粒子的能量，$\varphi_k(q)$ --单粒子所允许处于的状态归一化波函数， k --代表一组完备的量子数。

2、考虑两个独立的（无相互作用）的全同粒子

$$\hat{H}(q_1,q_2)=\hat{h}(q_1)+\hat{h}(q_2)$$

对于两个粒子分别处于状态φ_{k_1}态和φ_{k_2}态时，

$$\hat{H}(q_1,q_2)\psi_{k_1k_2}(q_1,q_2)=E\psi_{k_1k_2}(q_1,q_2)$$

其中能量$E=\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}$，是“交换简并”，系统的波函数$\psi_{k_1k_2}(q_1,q_2)=\begin{cases}\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\\ \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\end{cases}$，该波函数

$\psi_{k_1k_2}(q_1,q_2)$不具有交换对称性，不能描述全同粒子体系的状态。需要“对称化”或“反对称化”。

(1)、两个独立 Bose 子体系的波函数

交换对称：$\hat{P}_{12}\psi^{(S)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)=\psi^{(S)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)$

（1）当 $k_1=k_2=k$ 时，$\psi^{(S)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)=\varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2)$， 即在一个单粒子态上可以有多个 Bose 子。

（2）当 $k_1\neq k_2$时，

$\psi^{(S)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)+\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\hat{P}_{12}\right)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$，即在每个不同的单粒子态上只有一个 Bose 子。

(2)、两个独立 Fermi 子体系的波函数

交换反对称：$\hat{P}_{12}\psi^{(A)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)=-\psi^{(A)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)$

(i)、当$k_1=k_2=k$ 时，$\psi^{(A)}_{kk}(q_1,q_2)=0$不存在这样的状态， 即不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态 — Pauli 原理（1925，W.Pauli，1945 年诺贝尔奖）。

(ii)、当 $k_1\neq k_2$时，

$$\begin{aligned}\psi^{(A)}_{k_1k_2}(q_1,q_2)&=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)-\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\right]\\&=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2)\\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix}\\&=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\hat{P}_{12}\right)\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\end{aligned}$$

自学教材 P156-158 的例题，理解“交换对称性是一个可以观测的效应”。

三、 N 独立 Bose 子体系的波函数

设有 N 个 Bose 子，其中 n_i 个处于 k_i 态上 $(i=1,2,\cdots,N)$，n_i 可以为零，满足且 $\sum_{i=1}^{N} n_i = N$。描述 N 个独立 Bose 子体系的波函数：

$$\psi^{(S)}_{n_1\cdots n_N}(q_1,\cdots,q_N) = \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^{N} n_i!}{N!}} \sum_P P\left\{\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)\right\}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{N!\prod_{i=1}^{N} n_i!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}_+$$

其中在第一个等号中，P 是指只对处于不同的单粒子态上的粒子进行对换而构成的置换，共有

$N!\Big/\prod_{i=1}^{N} n_i! = \dfrac{N!}{n_1!\cdot n_2!\cdots n_N!}$ 个； 在第二个等号中，n_i 表示单粒子态 φ_{k_i} 的行数。

[例题一] 考虑 $N=3$ 时的玻色子体系，设三个单粒子态分别为 φ_1、 φ_2 和 φ_3 ：

第一种情况：

当 $n_1 = n_2 = n_3$ 时，对称态只有 1 个； 即

$$\psi^{(s)}_{111}(q_1 q_2 q_2) = \sqrt{\frac{1}{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3) \end{vmatrix}_+$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3!}}\left[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)\right.$$

$$\left. + \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2) + \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2) + \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3!}}\left[1 + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{31} + \hat{P}_{23} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23} + \hat{P}_{23}\hat{P}_{31}\right]\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)$$

第二种情况：有 6 个对称态

当 $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0$ 时，

$$\psi_{210}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_1(q_3)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\right]$$

当 $n_1=2,n_2=0,n_3=1$ 时，

$$\psi_{201}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_3)\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_1)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_2)\right]$$

当 $n_1=1,n_2=2,n_3=0$ 时，

$$\psi_{120}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_1)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\right]$$

当 $n_1=0,n_2=2,n_3=1$ 时，

$$\psi_{021}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_2(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)+\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)\right]$$

当 $n_1=0,n_2=1,n_3=2$ 时，

$$\psi_{012}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_3(q_3)\varphi_3(q_2)\varphi_2(q_1)+\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3)\varphi_2(q_2)\right]$$

当 $n_1=1,n_2=0,n_3=2$ 时，

$$\psi_{102}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{2!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}_+$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_1(q_3)+\varphi_3(q_3)\varphi_3(q_2)\varphi_1(q_1)+\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3)\varphi_1(q_2)\right]$$

第三种情况：有 3 个对称态

当 $n_1=3,n_2=0,n_3=0$ 时 $\psi_{300}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{3!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3)\end{vmatrix}_+=\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)$

当 $n_1=0,n_2=3,n_3=0$ 时 $\psi_{030}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{3!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3)\end{vmatrix}_+=\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)$

当 $n_1=0,n_2=0,n_3=3$ 时 $\psi_{003}^{(s)}(q_1q_2q_2)=\sqrt{\frac{1}{3!3!}}\begin{vmatrix}\varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3)\end{vmatrix}_+=\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3)$。

四、 N 个全同 Fermi 子体系的波函数

反对称波函数 — Slater 行列式：

$$\psi_{k_1\cdots k_N}^{(A)}(q_1,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N)\\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix}$$ 满足 Pauli 原理。

[例题二] 设由两个全同粒子组成的系统，粒子可占据下列三个能级中的任意一个：$\varepsilon_n=n\varepsilon \quad n=0,1,2$ 最低能级 $\varepsilon_0=0$ 为二重简并。系统在温度 T 下处于热平衡。(1)、对下列各种情况，求系统的可能组态的数目，并给出配分函数和能量。

(i)、粒子服从费米-狄拉克统计，

(ii)、粒子服从玻色-爱因斯坦统计；

(iii)、粒子服从波尔兹曼统计。

(2)、讨论在什么条件下费米子和玻色子可当作玻尔兹曼粒子处理。

解：(1)、设$\varepsilon_0=0$的两个态为φ_a和φ_b，而φ_1和φ_2分别是对应于能量为$\varepsilon_1=\varepsilon$和$\varepsilon_2=2\varepsilon$的态。

由统计物理知道：配分函数$Z=\sum_l \omega_l e^{-\beta E_l}$，其中$\omega_l$--体系能级$E_l$的简并度；

而平均能量为：$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{Z}\sum_l \omega_l E_l e^{-\beta E_l}$。

(i)、粒子服从费米-狄拉克统计情况下，两个全同费米子系统可能处于下列$C_4^2=6$中组态之一：

组态：	(a,b)	$(a,1)$	$(a,2)$	$(b,1)$	$(b,2)$	$(1,2)$
能量：	0	ε	2ε	ε	2ε	3ε

各反对称波函数分别为：

$$\psi_{ab}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_a(q_1) & \varphi_a(q_2)\\ \varphi_b(q_1) & \varphi_b(q_2)\end{vmatrix}、\qquad \psi_{a1}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_a(q_1) & \varphi_a(q_2)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2)\end{vmatrix}、$$

$$\psi_{a2}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_a(q_1) & \varphi_a(q_2)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2)\end{vmatrix}、\qquad \psi_{b2}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_b(q_1) & \varphi_b(q_2)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2)\end{vmatrix}$$

$$\psi_{b1}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_b(q_1) & \varphi_b(q_2)\\ \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2)\end{vmatrix}、\qquad \psi_{12}^{(A)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2)\\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2)\end{vmatrix}$$

配分函数为$Z=1+2e^{-\beta\varepsilon}+2e^{-2\beta\varepsilon}+e^{-3\beta\varepsilon}$

平均能量为：$\bar{\varepsilon}=\left(2\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}+4\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon}+3e^{-3\beta\varepsilon}\right)/Z$

(ii)、粒子服从玻色-爱因斯坦统计情况下，两个全同玻色子系统可能处于下列 10 中组态之一：

组态：	(a,b)	$(a,1)$	$(a,2)$	$(b,1)$	$(b,2)$	$(1,2)$	(a,a)	(b,b)	$(1,1)$	$(2,2)$
能量：	0	ε	2ε	ε	2ε	3ε	0	0	2ε	4ε

各对称波函数分别为：

$$\psi_{ab}^{(S)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(q_1)\varphi_b(q_2)+\varphi_a(q_2)\varphi_b(q_1)\}、\ \psi_{a1}^{(S)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(q_1)\varphi_1(q_2)+\varphi_a(q_2)\varphi_1(q_1)\}$$

$$\psi_{a2}^{(S)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(q_1)\varphi_2(q_2)+\varphi_a(q_2)\varphi_2(q_1)\}、\ \psi_{b2}^{(S)}(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_b(q_1)\varphi_2(q_2)+\varphi_b(q_2)\varphi_2(q_1)\}$$

$\psi_{b1}^{(S)}(q_1,q_2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_b(q_1)\varphi_1(q_2)+\varphi_b(q_2)\varphi_1(q_1)\}$、$\psi_{12}^{(S)}(q_1,q_2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\}$

$\psi_{aa}^{(S)}(q_1,q_2)=\varphi_a(q_1)\varphi_a(q_2)$、$\psi_{bb}^{(S)}(q_1,q_2)=\varphi_b(q_1)\varphi_b(q_2)$、

$\psi_{11}^{(S)}(q_1,q_2)=\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)$、$\psi_{22}^{(S)}(q_1,q_2)=\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)$。

能　级E_l：	0	ε	2ε	3ε	4ε
简并度ω_l：	3	2	3	1	1

配分函数为$Z=3+2e^{-\beta\varepsilon}+3e^{-2\beta\varepsilon}+e^{-3\beta\varepsilon}+e^{-4\beta\varepsilon}$

平均能量为：$\bar{\varepsilon}=\left(2\varepsilon e^{-\varepsilon}+6\varepsilon e^{-2\varepsilon}+3e^{-3\varepsilon}+4e^{-4\varepsilon}\right)\Big/Z$

(iii)、粒子服从玻尔兹曼统计情况下，两个可分辨粒子的系统可能处于下列$2^4=16$中组态之一：

组态：	(a,b)	(b,a)	$(a,1)$	$(1,a)$	$(a,2)$	$(2,a)$	$(b,1)$	$(1,b)$	$(b,2)$	$(2,b)$	$(1,2)$	$(2,1)$	(a,a)	(b,b)	$(1,1)$	$(2,2)$
能量：	0	0	ε	ε	2ε	2ε	ε	ε	2ε	2ε	3ε	3ε	0	0	2ε	4ε

能　级E_l：	0	ε	2ε	3ε	4ε
简并度ω_l：	4	4	5	2	1

对应各波函数分别为：

$\varphi_a(q_1)\varphi_b(q_2)$、$\varphi_a(q_2)\varphi_b(q_1)$、$\varphi_a(q_1)\varphi_1(q_2)$、$\varphi_a(q_2)\varphi_1(q_1)$、$\varphi_a(q_1)\varphi_2(q_2)$、$\varphi_a(q_2)\varphi_2(q_1)$、

$\varphi_b(q_1)\varphi_1(q_2)$、$\varphi_1(q_1)\varphi_b(q_2)$、$\varphi_b(q_1)\varphi_2(q_2)$、$\varphi_b(q_2)\varphi_2(q_1)$、$\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)$、$\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)$、

$\varphi_a(q_1)\varphi_a(q_2)$、$\varphi_b(q_1)\varphi_b(q_2)$、

$\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)$、$\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)$。

配分函数为$Z=4+4e^{-\beta\varepsilon}+5e^{-2\beta\varepsilon}+2e^{-3\beta\varepsilon}+e^{-4\beta\varepsilon}$

平均能量为：$\bar{\varepsilon}=\left(4\varepsilon e^{-\varepsilon}+10\varepsilon e^{-2\varepsilon}+6\varepsilon e^{-3\varepsilon}+4\varepsilon e^{-4\varepsilon}\right)\Big/Z$

(2)、当粒子数目远小于能级数目时，交换效应可忽略，费米子和玻色子可当作玻尔兹曼粒子处理。

[例题三] 在阱宽为a的一维无限深方势阱中有 3 个电子。 在温度$T=0K$，而电子间库仑势可略的近似下，3 个电子的平均能量为ε。求在相同的条件下（即同样温度和近似），在阱中的 4 个电子的平均

能量？

[解] 能级为 $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$。根据泡利不相容原理和能量最低原理知道：

对于阱中 3 个电子分布为能级 E_1 中有 2 个电子、能级 E_2 中有 1 个电子。所以，3 个电子的平均能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{3}(2E_1 + E_2) = \frac{1}{3}\left(2E_1 + 4E_1\right) \Rightarrow E_1 = \frac{1}{2}\varepsilon$$

对于阱中 4 个电子分布为能级 E_1 和 E_2 中各有 2 个电子。所以，4 个电子的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{1}{4}(2E_1 + 2E_2) = \frac{1}{4}\left(2E_1 + 2\times 4E_1\right) = \frac{5}{2}E_1 = \frac{5}{4}\varepsilon 。$$