第四章、力学量随时间的演化与对称性

$ 4.1 守恒量

在经典力学中，若一个物理量对时间的导数恒为零，则我们称它为一个守恒量。例如，保守系统的能量及中心力场中质点的角动量。对于量子力学，根据 Born 的统计解释，我们说一个力学量 $\hat{A}$ 在一个量子力学体系中是守恒量，是指对于该体系的任何一个允许态，我们皆有

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle \equiv 0. \tag{1}$$

现在让我们看一下这一要求会对 $\hat{A}$ 加上什么限制。

由于

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle &= \langle\dot{\Psi}(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \left\langle\Psi(t)\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi(t)\right\rangle + \langle\Psi(t)|\hat{A}|\dot{\Psi}(t)\rangle \\
&= \left\langle\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\left|\hat{A}\right|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\hat{A}\right|\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{H}^\dagger\hat{A}|\Psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{A}\hat{H}|\Psi\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\Psi\left|\left[\hat{A},\,\hat{H}\right]\right|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle.
\end{aligned} \tag{2}$$

因此，为了让这一导数恒为零，我们要求

$$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = 0 \quad \text{以及} \quad \left[\hat{A},\,\hat{H}\right] = 0 \tag{3}$$

成立。第一个关系要求 $\hat{A}$ 不显含时间，而第二个关系则要求能量和力学量 $\hat{A}$ 是同时可测的。换句话说，我们应可找到 $\hat{A}$ 与 $\hat{H}$ 的一组共同本征函数族 $\{\psi_{nk}\}$ 。即我们有

$$\hat{H}\psi_{nk} = E_n\psi_{nk}, \quad \hat{A}\psi_{nk} = A_k\psi_{nk}. \tag{4}$$

现在，我们可以将体系的任何一个状态 $\Psi(t)$ 按照 $\{\psi_{nk}\}$ 做展开

$$\Psi(t) = \sum_{n,k} a_{nk}(t)\psi_{nk}. \tag{5}$$

我们要证明 $|a_{nk}(t)|^2$ 并不随时间改变。即体系处于 ψ_{nk} 态的几率是一个守恒量。实际上，我们有

$$\frac{d}{dt}|a_{nk}(t)|^2 = \frac{d\bar{a}_{nk}(t)}{dt}a_{nk} + \bar{a}_{nk}(t)\frac{da_{nk}(t)}{dt}. \tag{6}$$

又由于

$$a_{nk}(t) = \langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle, \tag{7}$$

我们有

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|a_{nk}(t)|^2 &= \langle\dot{\Psi}(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\dot{\Psi}(t)\rangle \\
&= \left\langle \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi(t)\middle|\,\psi_{nk}\right\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\left\langle\psi_{nk}\,\middle|\frac{1}{i\hbar}\,\hat{H}\Psi(t)\right\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|\hat{H}\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\hat{H}\Psi(t)\rangle \\
&= -\frac{1}{i\hbar}E_n\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}E_n\langle\Psi(t)|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Psi(t)\rangle \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{8}$$

这是一个很重要的结论。

例 4.1: 在氢原子中，电子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}. \tag{9}$$

考虑角动量算符 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x\mathbf{i} + \hat{L}_y\mathbf{j} + \hat{L}_z\mathbf{k}$ 。我们有

$$\left[\hat{\mathbf{L}},\,\hat{p}^2\right] = \left[\hat{\mathbf{L}},\,\frac{1}{r}\right] = 0. \tag{10}$$

例如，很容易验证

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x,\,\hat{p}^2] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\,\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\,\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z,\,\hat{p}_y^2] - [\hat{z}\hat{p}_y,\,\hat{p}_z^2] = [\hat{y},\,\hat{p}_y^2]\hat{p}_z - [\hat{z},\,\hat{p}_z^2]\hat{p}_y \\
&= [\hat{y},\,\hat{p}_y]\hat{p}_y\hat{p}_z + \hat{p}_y[\hat{y},\,\hat{p}_y]\hat{p}_z - [\hat{z},\,\hat{p}_z]\hat{p}_z\hat{p}_y - \hat{p}_z[\hat{z},\,\hat{p}_z]\hat{p}_y \\
&= 2i\hbar\hat{p}_y\hat{p}_z - 2i\hbar\hat{p}_z\hat{p}_y = 2i\hbar[\hat{p}_y,\,\hat{p}_z] = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

又有

$$\left[\hat{L}_x,\, \frac{1}{r}\right] = \left[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y,\, \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]. \tag{12}$$

考虑到 $\frac{1}{r}$ 中， y 和 z 是对称的，可以很容易地看到上式为零。因此，角动量在中心力场中是一个守恒量。另一方面，我们又可以验证

$$\left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{1}{r}\right] = \frac{\hbar}{i}\nabla\frac{1}{r} \neq 0. \tag{13}$$

因此，动量不是一个守恒量。

当 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ 时， $\hat{A}$ 被习惯性地称为一个好的力学量。而其本征值则被称为好的量子数。

§4.2 守恒量与对称性的关系

在经典力学中，我们有一个称之为 Noether 定理的重要结果。它告诉我们，一个给定的力学体系的守恒量是由该体系的对称性决定的。例如，当体系具有空间平移不变性时，其总动量是守恒的。若其具有转动对称性 (各向同性)，则其角动量是守恒的。我们要问的问题是，这一关系在量子力学的形式下是如何体现出来的。

首先，我们知道，一个量子体系的动力学性质完全是由它的哈密顿量决定的。而它的波函数由 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \tag{14}$$

给出。如果我们对体系的位置做一个平移或是一个转动 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}'$，一般而言，体系的哈密顿量 $\hat{H}$ 及其波函数都会发生改变。即我们有

$$\hat{H} \to \hat{H}',\ \ |\Psi\rangle \to |\Psi'\rangle. \tag{15}$$

又由于 $|\Psi'\rangle$ 仍是 $|\Psi\rangle$ 所属的同一 Hilbert 空间中的一个元素。我们将之记作

$$|\Psi'\rangle \equiv \hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{16}$$

又由于量子力学叠加原理的要求，我们看到 $\hat{Q}$ 应该是一个线性算符。另外一方面，由于波函数的几率解释的要求，我们当有

$$1 = (\Psi,\, \Psi) = (\Psi',\, \Psi') = (\hat{Q}\Psi,\, \hat{Q}\Psi) = (\hat{Q}^\dagger\hat{Q}\Psi,\, \Psi), \tag{17}$$

或是 $\hat{Q}^{\dagger}\hat{Q} = \hat{I}$ 。即 $\hat{Q}$ 是一个酉正算符。

当 $\hat{H}' = \hat{H}$ 时，我们称操作 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 为体系的一个对称变换。此时我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi'\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}|\Psi\rangle = \hat{H}'|\Psi'\rangle = \hat{H}|\Psi'\rangle = \hat{H}\hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{18}$$

现在将公式的两边同乘 $\hat{Q}^{-1}$ 。我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}|\Psi\rangle. \tag{19}$$

将此方程与 $|\Psi\rangle$ 所应满足的 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \tag{20}$$

进行比较后，我们得到

$$\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q} = \hat{H}, \tag{21}$$

或是

$$\left[\hat{Q},\, \hat{H}\right] = 0. \tag{22}$$

这就是 Noether 定理的量子力学表达形式。

接下来我们要做的是推导出公式 (22) 所隐含的守恒量。为此我们注意到，当 $\hat{H}' = \hat{H}$ 成立时，变换前和变换后的量子体系在物理上并无差别。因此，对于实验室中同一点 P ，我们应该有

$$\langle\mathbf{r}'|\Psi'\rangle = \Psi'(\mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle. \tag{23}$$

这里，$\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 是 P 点在变换前后相对于同一固定坐标系原点的位置向量。由此出发，通过研究下面两个具体的例子，我们可以看到变换 $\hat{Q}$ 的无穷小生成元即为所要找的守恒力学量。

例 4.2: 平移不变性与动量守恒

考虑体系沿 x 方向作一个无穷小平移

$$\hat{\rho}(x) = x' = x + \epsilon. \tag{24}$$

在没有外场的情况下，体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} V(\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j). \tag{25}$$

显然我们有 $\hat{H}' = \hat{H}$ 。而波函数则按规律

$$\Psi'(x') = (\hat{Q}\Psi)(x+\epsilon) = \Psi(x) \tag{26}$$

变换。因此，我们有

$$\left(\hat{Q}\Psi\right)(x) = \Psi(x-\epsilon) = \Psi(x) - \frac{\partial \Psi}{\partial x}\epsilon + O(\epsilon^2) \cong \left(\hat{I} - \epsilon\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x). \tag{27}$$

准确到 ϵ 的一次方，我们得到

$$\hat{Q} = \left(\hat{I} - \epsilon\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{28}$$

当体系具有平移不变性时，我们有

$$0 = \left[\hat{Q},\, \hat{H}\right] = \left[\hat{I} - \epsilon\frac{\partial}{\partial x},\, \hat{H}\right], \tag{29}$$

由此，我们进一步得到

$$-\epsilon\left[\frac{\partial}{\partial x},\, \hat{H}\right] \cong 0. \tag{30}$$

两边除掉 $-\epsilon$ 后，再令 $\epsilon \longrightarrow 0$ ，我们得到

$$\left[\frac{\partial}{\partial x},\, \hat{H}\right] = 0, \tag{31}$$

或是

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\, \hat{H}\right] = \left[\hat{p}_x,\, \hat{H}\right] = 0. \tag{32}$$

因此， $\hat{p}_x$ 是一个守恒量。同理，可证 $\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 亦是守恒量。

例 4.3: 若存在外场，则体系不再具有平移不变性。因此，动量不再是守恒量。但当外场是一个向心力场 $V(r)$ 时，则在绕原点的转动 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}'$ 下，我们有 $\hat{H}' = \hat{H}$ 。即体系具有转动不变性。此时，我们有

$$\Psi'(\mathbf{r}') = (\hat{Q}\Psi)(\mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}), \tag{33}$$

或是

$$\Psi'(\mathbf{r})=\Psi(\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{r})). \tag{34}$$

若仅绕方向 $\mathbf{n}$ 转一个无穷小角度 $\delta\varphi$，则 $\mathbf{r}'=\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 可近似写作

$$\hat{\rho}(\mathbf{r})=\mathbf{r}'=\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}\approx\mathbf{r}+\delta\varphi\mathbf{n}\times\mathbf{r}, \tag{35}$$

或是

$$\hat{\rho}^{-1}(\mathbf{r})=\mathbf{r}-\delta\varphi\mathbf{n}\times\mathbf{r}. \tag{36}$$

将之代入 (34) 式后，我们得到

$$\hat{Q}\Psi(\mathbf{r})=\Psi(\mathbf{r}-\delta\varphi\mathbf{n}\times\mathbf{r})=\Psi(\mathbf{r})-(\delta\varphi\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r})+O(\delta\varphi^2). \tag{37}$$

因此，准确到 $\delta\varphi$ 的一次项，我们有

$$\hat{Q}\cong\hat{I}-(\delta\varphi\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}}. \tag{38}$$

又由转动不变条件

$$\left[\hat{Q},\,\hat{H}\right]=0, \tag{39}$$

我们得到

$$-\delta\varphi\left[(\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}},\,\hat{H}\right]\cong 0. \tag{40}$$

两边同除 $-\delta\varphi$ 后，并令 $\delta\varphi$ 趋向于零，我们有

$$\left[(\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}},\,\hat{H}\right]=\left[\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}\times\nabla_{\mathbf{r}}),\,\hat{H}\right]=0, \tag{41}$$

或是

$$\left[\mathbf{n}\cdot\left(\mathbf{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\right),\,\hat{H}\right]=\left[\mathbf{n}\cdot\mathbf{L},\,\hat{H}\right]=0. \tag{42}$$

分别令 $\mathbf{n}=\mathbf{e}_x,\,\mathbf{e}_y$ 和 $\mathbf{e}_z$，我们即得

$$\left[\hat{L}_x,\,\hat{H}\right]=\left[\hat{L}_y,\,\hat{H}\right]=\left[\hat{L}_z,\,\hat{H}\right]=0. \tag{43}$$

即体系的角动量是守恒的。

最后，我们要提及的一点是，在无穷小转动的情况下， $\hat{Q}(\delta\varphi)$ 可以被写作

$$\hat{Q}(\delta\varphi) \cong (\hat{I} - \delta\varphi(\mathbf{n}\times\mathbf{r})\cdot\nabla_{\mathbf{r}}) \cong \exp(-\delta\varphi\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}\times\nabla_{\mathbf{r}})) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\mathbf{n}\cdot\mathbf{L}\right). \tag{44}$$

实际上，我们可以证明，对于任何角度 φ ，上式是一个恒等式。即我们有

$$\hat{Q}(\vec{\varphi}) \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\mathbf{n}\cdot\mathbf{L}\right). \tag{45}$$

这一公式在学习角动量理论时会被用到。

$ 4.3 **全同粒子体系与波函数的交换对称性**

一个多体量子体系，除了上面的经典对称性之外，还可能具有其它一些非经典对称性。在这里，我们仅介绍交换对称性。而另外一些所谓内部自由度对称性，则在学习高等量子力学课程时加以介绍。

先考虑具有两个粒子的体系。它的哈密顿量可以写作

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \tag{46}$$

这里 $q_1 = (\mathbf{r}_1,\, s_1)$ 及 $q_2 = (\mathbf{r}_2,\, s_2)$ 分别为第一个粒子和第二个粒子的自由度。若我们交换 q_1 和 q_2 ， $\hat{H}$ 并不改变，。即 $\hat{H}' = \hat{H}$ 。因此，交换操作是这个体系的一个对称操作。故体系的物理性质不改变。因此，我们有

$$\Psi(q_2,\, q_1) = \hat{Q}\Psi(q_1,\, q_2) = e^{i\alpha}\Psi(q_1,\, q_2). \tag{47}$$

这里 $e^{i\alpha}$ 为一个相因子。它保证了 $\mid\Psi(q_2,\, q_1)\mid^2 = \mid\Psi(q_1,\, q_2)\mid^2$ 。

可以证明，在一维和三维空间中， α 只可取值 0 或 π 。因此，我们有两种可能

$$\Psi(q_2,\, q_1) = \Psi(q_1,\, q_2), \tag{48}$$

或是

$$\Psi(q_2,\, q_1) = -\Psi(q_1,\, q_2). \tag{49}$$

满足第一个关系的粒子称为玻色子；满足第二个关系的粒子称为费米子。特别是对于费米子而言，当两个粒子具有相同的自由度时，我们有

$$\Psi(q_1,\, q_1) = -\Psi(q_1, q_1). \tag{50}$$

因此，$\Psi(q_1,\,q_1)=0$ 。也就是说，两个粒子具有相同的自由度的几率为零。这一规则称为 Pauli 不相容原理。它告诉我们，两个全同费米子不可能处于同一个量子态上。

当相互作用 $V=0$ 时， $\hat{H}$ 退化为

$$\hat{H}=\hat{h}(q_1)+\hat{h}(q_2). \tag{51}$$

此时，我们可以将 $\Psi(q_1,\,q_2)$ 严格地写出来。取 $\hat{h}(q)$ 的一组完备本征函数族 $\{\Psi_k(q)\}$ 。我们有

(1) 若 $k_1\neq k_2$,

$$\Psi^S_{k_1,k_2}(q_1,\,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)+\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right), \tag{52}$$

以及

$$\begin{aligned}\Psi^A_{k_1,k_2}(q_1,\,q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)-\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2)\\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix}.\end{aligned} \tag{53}$$

(2) 当 $k_1=k_2$ 时,

$$\Psi^S_{k_1,k_1}(q_1,\,q_2)=\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_1}(q_2). \tag{54}$$

而 $\Psi^A_{k_1,k_1}(q_1,q_2)\equiv 0$ 。

特别要强调一点的是，当 $V\neq 0$ 时，上面的结论并不成立。但在微扰的意义下，我们仍可近似地将波函数写成上面的形式。

我们以后会看到，凡是自旋为整数的粒子，都是玻色子；而自旋为半整数的粒子，则为费米子。

上面的讨论可以很容易地推广到体系内有 N 个粒子的情况。详细讨论可阅读教科书 183 至 186 页上的内容。

练习：(1) 教科书 186 页上的第 5.3 题。

(2) 教科书 187 页上第 5.7 题 (量子力学部分) 和 5.14 题。

(3) 教科书 188 页上第 5.16 和 5.18 题。

(4) 教科书 189 页上第 5.19 题。