氢原子（开普勒问题）的动力学对称性

莫哲文

2018 年 1 月 11 日

学号：201728000907043

1 引言

在量子力学中，我们知道对于中心力场问题：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

由于系统的 $SO(3)$ 对称性，能级一般会出现简并，而且能级 E 对应本征态的本征空间（eigenspace）构成 $SO(3)$ 群的一个表示。如果这个表示是不可约表示 D^l，这时 $SO(3)$ 对称性可以完全解释能级简并的原因，那么这样的简并称作**正则简并**。不过可以想象，对于某些特殊的中心势，能级的简并程度可能高于 $SO(3)$ 对称性所能解释的范围，这时能级 E 的本征空间构成 $SO(3)$ 群的可约表示，它能向不可约表示进行约化，得到 $D^{l_1} \oplus \cdots \oplus D^{l_n}$，$SO(3)$ 对称性并不能告诉我们为什么这些不同的不可约表示会对应相同的能级，这时就称简并为**偶然简并**。偶然简并虽然表面上看起来是偶然发生的，但实际上往往暗示着隐藏在系统更深处的某种对称性。

最熟知的偶然简并的例子莫过于非相对论氢原子的能级

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{\alpha}{r}$$
$$E_n = -\frac{m_e \alpha^2}{2n^2}$$

E_n 的本征空间对应 $SO(3)$ 群的可约表示 $D^0 \oplus \cdots \oplus D^{n-1}$。本文的主要内容即是探究氢原子能级的偶然简并所对应的系统的动力学对称性。

2 经典力学中的开普勒问题

氢原子问题在经典力学中有一个自然的对应，那就是行星运动的开普勒问题：

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{k}{r}$$

很容易看出，体系具有时间平移以及绕原点空间转动的不变性，因此有能量 E 守恒与角动量 $\mathbf{L}$ 守恒。除此以外，系统还隐藏着动力学对称性。考虑无穷小变换（$\boldsymbol{\varepsilon} \ll 1$）：

$$\delta \mathbf{r} = \frac{1}{2} \left[2\mathbf{p} \left(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \right) - \mathbf{r} \left(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \right) - \left(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \right) \boldsymbol{\varepsilon} \right] \tag{2.1}$$

其中

$$\mathbf{p} \equiv m\dot{\mathbf{r}}$$

在此变换下拉氏量改变

$$\delta L = \mathbf{p}\cdot\delta\dot{\mathbf{r}} - \frac{k}{r^3}\mathbf{r}\cdot\delta\mathbf{r}$$

请注意！这里考虑到欧拉-拉格朗日方程（运动方程）

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{p} = -\frac{k}{r^3}\mathbf{r}$$

有

$$\begin{aligned}\delta\dot{\mathbf{r}} &= \frac{1}{2}\left[\underline{2\dot{\mathbf{p}}\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right)} + \mathbf{p}\left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\varepsilon\right) - \underline{\mathbf{r}\left(\dot{\mathbf{p}}\cdot\varepsilon\right)} - \left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{p}\right)\varepsilon - \left(\mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}\right)\varepsilon\right]\\ &= \frac{1}{2}\left[\underline{-\frac{k}{r^3}\mathbf{r}\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right)} + \mathbf{p}\left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\varepsilon\right) - \left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{p}\right)\varepsilon + \frac{k}{r}\varepsilon\right]\end{aligned} \tag{2.2}$$

所以

$$\begin{aligned}\delta L &= \frac{1}{2}\left[-\frac{k}{r^3}\left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right) + \underline{\mathbf{p}^2\left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\varepsilon\right)} - \underline{\left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{p}\right)\left(\mathbf{p}\cdot\varepsilon\right)} + \frac{k}{r}\left(\mathbf{p}\cdot\varepsilon\right)\right]\\ &\quad + \frac{1}{2}\left[-2\frac{k}{r^3}\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right)\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right) + \frac{k}{r}\left(\mathbf{p}\cdot\varepsilon\right) + \frac{k}{r^3}\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right)\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right)\right]\\ &= -\frac{k}{r^3}\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right)\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right) + \frac{k}{r}\left(\mathbf{p}\cdot\varepsilon\right) + \underline{0} = -\frac{mk}{r^3}\left(\mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{r}}\right)\left(\mathbf{r}\cdot\varepsilon\right) + \frac{mk}{r}\left(\dot{\mathbf{r}}\cdot\varepsilon\right)\\ &= \varepsilon\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(mk\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \equiv \varepsilon\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{f}\end{aligned}$$

即拉氏量在无穷小变换 (2.1) 下的改变为一个全导数项，这说明变换 (2.1) 确实是体系的一种对称性。这种对称性有两点不同于通常意义上对称性：第一，变换 (2.1) 含有坐标对时间的导数 $\dot{\mathbf{r}}$，因此不是一种空间对称性（变换只是 $\mathbf{r}$ 的函数）；第二，在 (2.2) 式的推导过程中使用了欧拉-拉格朗日方程，因此甚至不能认为它是拉氏量的一种对称性，这种对称性只有在满足运动方程的真实路径附近才成立，称其为在壳（on-shell）对称性 [2]。不妨将满足这两点的广义的对称性称作**动力学对称性**。

令人惊讶的是，在诺特定理的证明过程中，对上述两点其实并没有做出要求，即使是这样一种广义的对称性，依然对应有守恒量。由诺特定理

$$\frac{\partial L}{\partial\dot{\mathbf{r}}}\cdot\frac{\delta\mathbf{r}}{\varepsilon} + L\frac{\delta t}{\varepsilon} - \mathbf{f} = \text{const.}$$

可得

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &\equiv \frac{1}{2}\left[2\left(\mathbf{p}^2\right)\mathbf{r} - \left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\mathbf{p} - \mathbf{p}\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right)\right] - mk\frac{\mathbf{r}}{r}\\ &= \left(\mathbf{p}^2\right)\mathbf{r} - \left(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\mathbf{p} - mk\frac{\mathbf{r}}{r}\\ &= \mathbf{p}\times\left(\mathbf{r}\times\mathbf{p}\right) - mk\frac{\mathbf{r}}{r} = \text{const.}\end{aligned} \tag{2.3}$$

矢量 $\mathbf{A}$ 就是著名的拉普拉斯-龙格-楞次矢量[1]。可以证明（略），角动量 $\mathbf{L}$ 与矢量 $\mathbf{A}$ 的泊松

[1] 该矢量虽然以三位科学家的名字命名，但其实并不是他们最先发现的 [1]。

括号为

$$\begin{aligned}
\{L_i, L_j\} &= \epsilon_{ijk} L_k \\
\{A_i, L_j\} &= \epsilon_{ijk} A_k \\
\{A_i, A_j\} &= -2m\epsilon_{ijk} L_k H
\end{aligned}$$

其中 H 为哈密顿量。

3 量子力学中的氢原子

受到经典力学的启发，我们思考：在量子力学中氢原子是否同样存在守恒量算符 (2.3)？由于量子力学中算符 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 不对易，所以直接照搬 (2.3) 式的定义是不行的——这样的 $\mathbf{A}$ 不是厄米算符。不妨定义

$$\mathbf{A} \equiv \frac{1}{2}\left(\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}\right) - m_e \alpha \frac{\mathbf{r}}{r}$$

直接计算可得

$$\begin{aligned}
[\mathbf{A}, H] &= \frac{1}{2}\left(\left[\mathbf{p}, -\frac{\alpha}{r}\right] \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \left[\mathbf{p}. -\frac{\alpha}{r}\right]\right) - m_e \alpha \left[\frac{\mathbf{r}}{r}, \frac{p^2}{2m_e}\right] \\
&= \frac{-i\alpha}{2r^3}\left(\mathbf{r} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{r}\right) - \frac{\alpha}{2}\left(\left[\frac{\mathbf{r}}{r}, p_i\right] p_i + p_i \left[\frac{\mathbf{r}}{r}, p_i\right]\right) \\
&\overset{k}{=} \frac{-i\alpha}{2r^3}\epsilon_{ijk}\left(r_i L_j + L_j r_i\right) - \frac{\alpha}{2} i \left(\frac{\delta_{ik} r^2 - r_i r_k}{r^3} p_i + p_i \frac{\delta_{ik} r^2 - r_i r_k}{r^3}\right) \\
&= \frac{-i\alpha}{2r^3}\epsilon_{ijk}\left(2r_i L_j + [L_j, r_i]\right) - \frac{\alpha}{2} i \left(2\frac{\delta_{ik} r^2 - r_i r_k}{r^3} p_i + \left[p_k. \frac{1}{r}\right] - \left[p_i, \frac{r_i r_k}{r^3}\right]\right) \\
&= \frac{-i\alpha}{2r^3}\epsilon_{ijk}\left(2\epsilon_{lmj} r_i r_l p_m - i\epsilon_{ijl} r_l\right) - \frac{i\alpha}{2}\left(2\frac{\delta_{ik} r^2 - r_i r_k}{r^3} p_i + i\frac{r_k}{r^3} + i\frac{4r_k \cdot r^3 - r_i r_k 3r^2 r_i / r}{r^6}\right) \\
&= \frac{-i\alpha}{r^3}\left(r_i r_k p_i - r^2 p_k - i r_k\right) - i\alpha\left(\frac{\delta_{ik} r^2 - r_i r_k}{r^3} p_i + i\frac{r_k}{r^3}\right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

因此 $\mathbf{A}$ 的确是守恒量。与经典力学的泊松括号类似，可以算出对易关系

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= i\epsilon_{ijk} L_k \\
[A_i, L_j] &= i\epsilon_{ijk} A_k \\
[A_i, A_j] &= -i2m_e \epsilon_{ijk} L_k H
\end{aligned}$$

定义缩放后的拉普拉斯-龙格-楞次矢量

$$\mathbf{D} = \mathbf{A} / \sqrt{2m_e\left(-H\right)}$$

则

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= i\epsilon_{ijk} L_k \\
[D_i, L_j] &= i\epsilon_{ijk} D_k
\end{aligned}$$

$$[D_i, D_j] = i\epsilon_{ijk}L_k$$

此李代数是在 $so(3)$ 基础上的一个扩充，它同构于 $so(4)$，在这个意义上，称体系具有动力学 $SO(4)$ 对称性。事实上，可以证明，由上述算符生成的群是 $G = SO(4)/\mathbb{Z}_2 \sim SO(3) \times SO(3)$[1]。因此，能级 E 的本征空间应构成这个更大的群 G 的一个表示，由于一般 $\mathbf{D}$ 与 $\mathbf{L}^2$ 不对易，由 $\mathbf{D}$ 生成的对称变换会改变 $\mathbf{L}^2$ 的取值，因此一般群 G 的表示对子群 $SO(3)$ 的分导表示不是不可约的，这就解释了氢原子能级的“偶然简并”现象。

最后让我们使用算符方法计算氢原子的能级。构造卡西米尔算子，可以算得

$$\begin{aligned} C_1 &\equiv \mathbf{D}^2 + \mathbf{L}^2 = -\frac{m_e\alpha^2}{2}H^{-1} - 1 \\ C_2 &\equiv \mathbf{D}\cdot\mathbf{L} = 0 \end{aligned}$$

令

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{L})$$

很容易验证 $\mathbf{J}$ 满足角动量的对易关系，因此

$$C_1 = 4\mathbf{J}^2 \xrightarrow{\text{eigenvalue}} 4j(j+1) = (2j+1)^2 - 1$$

而

$$\begin{gathered} j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots \\ \Rightarrow j = \frac{n-1}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \end{gathered}$$

所以

$$\begin{gathered} C_1 \xrightarrow{\text{eigenvalue}} n^2 - 1 \\ \Rightarrow E_n = -\frac{m_e\alpha^2}{2n^2} \end{gathered}$$

这就是一开始我们提到的氢原子能级公式。

参考文献

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Laplace-Runge-Lenz_vector

[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Noether's_theorem