量子力学

第五章：力学量随时间的演化与对称性

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

xiaozg@ustc.edu.cn

2019 年 11 月 19 日

回顾：量子态随时间的演化

描述非相对论粒子的量子态随时间演化遵从 Schrödinger 方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\,\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t)\right]\psi(\mathbf{r},t)$$

$\hat{H}$ 是体系的 Hamilton 算符，粒子在势场 $V(\mathbf{r},t)$ 中运动。

- 倘若势能不显含时间参数 t，Schrödinger 方程可以通过分离变量法求解，
$$\psi(\mathbf{r},t) = \psi_E(\mathbf{r})\ e^{-iEt/\hbar}$$
其中 ψ_E 满足定态 Schrödinger 方程
$$\hat{H}\,\psi_E = E\,\psi_E$$
得到定态解。
- 粒子处于定态意味着粒子在随时间演化的过程中始终处在同一个能量本征态。
- 对于处于定态的粒子而言，其在空间出现的概率密度 ρ 和概率流密度矢量 $\mathbf{j}$ 都不随时间改变。

- 在定态下，粒子的任何不显含 t 的力学量的平均值不随时间改变：

$$\langle A\rangle = \int d^3x\, \psi^*(\mathbf{r},t)\ \hat{A}\ \psi(\mathbf{r},t) = \int d^3x\, \psi_E^*(\mathbf{r})\ \hat{A}\ \psi_E(\mathbf{r})$$

- 在定态下，任何不显含 t 的力学量的所有可能测量值的概率分布也不随时间改变。
- 非定态：若体系不是处于某一确定的能量本征态

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_E C_E\ \psi_E(\mathbf{r})\ e^{-iEt/\hbar}$$

力学量平均值 (假设态已经归一)：

$$\langle A\rangle = \int d\mathbf{r}\, \psi^*(\mathbf{r},t)\hat{A}\psi(\mathbf{r},t)$$

力学量随时间的演化:

量子力学中力学量随时间演化的问题，指的是力学量的平均值随时间的演化。

考虑力学量算符 $\hat{A}$，设其不显含 t，$\partial_t \hat{A} = 0$. 在态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 描写的状态下，粒子力学量 A 的平均值为:

$$\langle A(t)\rangle = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle$$

根据左矢和右矢满足的 Schrödinger 方程

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle\ , \qquad -i\hbar\partial_t\langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|\,\hat{H}$$

我们有:

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle &= i\hbar\partial_t\langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \\
&= \Big[i\hbar\partial_t\langle\psi(t)|\Big]\ \hat{A}\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\Big[i\hbar\partial_t\hat{A}\Big]|\psi(t)\rangle \\
&\qquad + \langle\psi(t)|\,\hat{A}\,\Big[i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle\Big] \\
&= -\langle\psi(t)|\hat{H}\ \hat{A}|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\hat{A}\ \hat{H}|\psi(t)\rangle
\end{aligned}$$

$$= \langle\psi(t)|\left(\hat{A}\ \hat{H} - \hat{H}\ \hat{A}\right)|\psi(t)\rangle$$

$$= \langle\psi(t)|[\hat{A},\ \hat{H}]|\psi(t)\rangle$$

即：

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = \langle[\hat{A},\ \hat{H}]\rangle$$

若力学量显含 t, $\partial_t\hat{A} \neq 0$,

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = \langle[\hat{A},\ \hat{H}]\rangle + i\hbar\langle\partial_t\hat{A}\rangle$$

Virial 定理：

现在考虑一个特殊的算符，

$$\hat{\mathcal{M}} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

则有[1]：

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

[1] 算符 $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 不显含时间 t，故 $\partial_t(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = 0$.

若 $|\Psi\rangle$ 是定态 (能量本征态)， 则一切不显含 t 的力学量的平均值与测值概率分布都不随时间变化，

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}\rangle = 0$$

从而：

$$\frac{1}{m}\langle\hat{\mathbf{p}}^2\rangle = \langle\mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$$

或者等价地，

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle\mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$$

式中 $\hat{T} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$ 是粒子动能. 此方程称为量子力学中的 Virial 定理.

Virial 定理：定态下

$$2\,\langle \hat{T}\rangle = \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$$

- 若势场是其位置坐标的 n 次齐次函数，即

$$V(c\,x, c\,y, c\,z) = c^n\,V(x, y, z)$$

此处 c 为一任意常参数，则 $\mathbf{r}\cdot\nabla V = n V$. 于是，Virial 定理简化为：

$$2\,\langle \hat{T}\rangle = n\,\langle V\rangle$$

注:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}\cdot\nabla V &= (x\partial_x + y\partial_y + z\partial_z)\,V(x, y, z) = \frac{d}{dc}V(c\,x, c\,y, c\,z)\Big|_{c=1} \\
&= n\,c^{n-1}\,V(x, y, z)\Big|_{c=1} = n\,V(x, y, z)
\end{aligned}$$

定态下：当 $V(\mathbf{x})$ 是坐标的n 次齐次函数时

$$2\langle\hat{T}\rangle = n\langle V\rangle$$

特别地，

- 简谐振子势，

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \qquad \rightsquigarrow \quad n = 2, \quad \langle\hat{T}\rangle = \langle V\rangle$$

- Coulomb 势，

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \qquad \rightsquigarrow \quad n = -1, \quad \langle\hat{T}\rangle = -\frac{1}{2}\langle V\rangle$$

- δ 势，

$$V(x) = A\ \delta(x), \qquad \rightsquigarrow \quad n = -1, \langle\hat{T}\rangle = -\frac{1}{2}\langle V\rangle$$

考虑质量为 m 的粒子在势场 $V(r)$ 中运动，用波包 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描述。
$\langle \mathbf{r} \rangle$ 随时间变化和经典粒子运动的关系。
经典粒子 $\mathbf{r}(t)$ 随时间变化: Hamilton 量

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

经典力学粒子满足的的正则方程

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r})$$

波包的运动，Ehrenfest 定理

若对应量子态的 $\langle \mathbf{r} \rangle$ 随时间同样演化，一定是非定态。
Hamilton 量:

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

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] \rangle = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] \rangle = -\langle \nabla V(\hat{\mathbf{r}}) \rangle = \langle \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle$$

利用上面两式得到：

$$m\frac{d^2 \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle}{dt^2} = \langle \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle$$

即Ehrenfest 定理，跟经典牛顿力学方程非常相似。只有当 $\langle \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle$ 可以近似用 $\mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle)$ 代替时，波包中心 $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$ 的运动规律才能与经典粒子相同。

讨论

用 $\mathbf{F}(\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle)$ 近似 $\langle\mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}})\rangle$ 条件：一维情形
在波包中心 $x_c = \langle x\rangle$ 附近对 $\partial_x V(x)$ 做 Taylor 展开，令 $\xi = x - x_c$,

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x} = \frac{\partial V(x_c)}{\partial x_c} + \xi \frac{\partial^2 V(x_c)}{\partial x_c^2} + \frac{1}{2}\xi^2 \frac{\partial^3 V(x_c)}{\partial x_c^3} + \dots$$

由于 $\langle\xi\rangle = 0$

$$\left\langle \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle = \frac{\partial V(x_c)}{\partial x_c} + \frac{1}{2}\langle\xi^2\rangle \frac{\partial^3 V(x_c)}{\partial x_c^3} + \dots$$

只有当 $\left|\frac{1}{2}\langle\xi^2\rangle \frac{\partial^3 V(x_c)}{\partial x_c^3}\right| \ll \left|\frac{\partial V(x_c)}{\partial x_c}\right|$ 时，才可以做近似。

- 波包很窄：$\langle\xi^2\rangle$ 很小, 运动过程中不扩散。
- V 随空间变化很慢。$V(x) = a + bx + cx^2$, a, b, c 常数。如，线性势或谐振子势

例. α 粒子对原子的散射

散射过程中满足经典力学的条件：波包扩散的大小与原子尺度比很小 $\delta x \ll a$。

原子半径 $a \sim 10^{-8} cm$. α 粒子能量设为 5MeV, 动量 $p_\alpha = \sqrt{2m_\alpha E} \sim 10^{-14}\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

- 散射过程中，α 粒子穿越原子的时间约为 $\delta t \sim \frac{a}{v} = \frac{m_\alpha a}{p_\alpha}$
- δt 时间内，波包扩散 $\delta x \sim \Delta v_\alpha \cdot \delta t = \frac{\Delta p}{m_\alpha}\cdot\frac{m_\alpha a}{p_\alpha} = \frac{\Delta p}{p_\alpha} a$.
- $\delta x \ll a \Rightarrow \frac{\Delta p}{p_\alpha} \ll 1$
- 由不确定关系，$\Delta p \sim \hbar/\Delta x \sim \hbar/a \sim 10^{-19}\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$
- $\Delta p/p_\alpha \sim 10^{-5} \ll 1$, 成立，可以近似用轨道来描述。
- 若换成 100eV 的电子, $p_e = \sqrt{2m_e E_e} \sim 54\times 10^{-19}\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, $\Delta p \sim p_e$, 不能用轨道来描述。

力学量随时间演化的两种图像 (绘景): Schrödinger 图像和 Heisenberg 图像

图像：Schrödinger 图像

波函数本身是不可观测的，我们观测到的系统随时间的演化表现为力学量的平均值随时间的变化。

- 对于不显含时的算符的平均值，一种方式是把其随时间的演化都放到态随时间的演化中，算符本身不随时间演化，即

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \ , \quad \frac{d}{dt}\hat{A} = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A} = 0 \, , \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

  此时：

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \ \hat{H}] \rangle$$

  此种描述系统随时间的演化方式称为Schrödinger 图像，也叫Schrödinger 绘景，Schrödinger 表象。

- 对于显含时间的算符 $\hat{A}(r, \dots, t)$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \ \hat{H}] \rangle + i\hbar \langle \partial_t \hat{A} \rangle$$

此时若在一组不显含时的对易力学量完全集 F 共同本征态构成的完备正交归一基 $|n\rangle$ 的 F-表象下，基矢与时间无关，$\partial_t|n\rangle = 0$.

- 波函数 $\langle n|\psi(t)\rangle$ 随时间演化

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\psi(t)\rangle = \langle n|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \sum_m H_{nm}\langle m|\psi(t)\rangle,$$

- 而不显含时力学量 A的矩阵元 $A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle$ 不随时间演化。
- 若 $\hat{A}$ 显含时，

$$\frac{d}{dt}A_{mn} = \frac{d}{dt}\langle m|\hat{A}(r,\ldots,t)|n\rangle = \langle m|\partial_t\hat{A}(r,\ldots,t)|n\rangle\,.$$

假设 t 时刻态

$$|\psi(t)\rangle = U(t,0)|\psi(t=0)\rangle\text{，初条件 } U(0,0)=1,$$

由 Schrödinger 方程，

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t U(t,0)|\psi(0)\rangle = \hat{H}\,U(t,0)|\psi(0)\rangle$$

得到

$$i\hbar\partial_t U(t,0) = \hat{H}\,U(t,0)$$

若 $\hat{H}$ 不显含时间，

- 我们有一个形式解:$U(t,0)=e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ 将 t 时刻的态与初始时刻的态联系起来的连续线性变换。
- 由于 $\hat{H}^\dagger=\hat{H}$ 厄米，$U(t,0)^\dagger U(t,0)=I$，$U(t,0)$ 为幺正变换。
- 保证概率守恒：

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\,U^\dagger(t,0)\,U(t,0)|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle$$

Heisenberg 图像

另一种方式是将系统随时间演化完全放到可观测量对应的算符随时间的演化中去，而系统的态保持不变。

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \\ &= \langle \psi(0)|\, U^{\dagger}(t,0)\; \hat{A}\; U(t,0)|\psi(0)\rangle \\ &= \langle \psi(0)|\hat{A}(t)|\psi(0)\rangle\end{aligned}$$

我们定义了

$$\hat{A}(t) = U^{\dagger}(t,0)\;\hat{A}\;U(t,0) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}\,e^{-i\hat{H}t/\hbar}.$$

- 此时我们可以选择系统的态始终是某初始时刻的态 $|\psi(0)\rangle$,
- 系统随时间的演化完全放到了算符随时间的演化中了，

这种对系统随时间的演化的描述方式叫做Heisenberg 图像（Heisenberg 绘景，Heisenberg 表象）.

与薛定谔图像的关系

$$|\psi\rangle^H = |\psi(0)\rangle^S, \quad \hat{A}^H(t) = U^\dagger(t,0)\hat{A}^S U(t,0) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}\, e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

由 $i\hbar\partial_t U(t,0) = \hat{H}U(t,0)$, 若 $\hat{A}$ 不显含 t

$$\frac{d}{dt}\hat{A}^H = -\frac{i}{\hbar}[\hat{A}^H, \hat{H}^H]\,.$$

若 $\hat{A}$ 显含 t , $\hat{A}^H(\hat{r}^H, \ldots, t)$, 定义 $\partial_t\hat{A}^H \equiv U^\dagger(t,0)\partial_t\hat{A}^S U(t,0)$。

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{A}^H = [\hat{A}^H, \hat{H}^H] + i\hbar\partial_t\hat{A}^H\,.$$

HEISENBERG 图像

在 Heisenberg 图像下，若选一组对易力学量完全集 (不显含时)，由于算符随时间演化，此图象下基矢也随时间演化：

$$\begin{aligned} \hat{F}^S|\psi_n\rangle^S &= f_n|\psi_n\rangle^S \\ U^\dagger(t,0)\hat{F}^S U(t,0)\,U^\dagger(t,0)|\psi_n\rangle^S &= f_n\,U^\dagger(t,0)|\psi_n\rangle^S \\ &= \hat{F}^H|\psi_n\rangle^H = f_n|\psi_n\rangle^H \end{aligned}$$

所以对于基矢 $|\psi_n\rangle^H = U^\dagger(t,0)|\psi_n\rangle^S$，$|\psi_n\rangle^S$ 与时间无关，所以 $|\psi_n\rangle^H$ 随时间演化。

在此表象下，波函数随时间的演化和 Schrödinger 图像下相同：

$${}^H\langle\psi_n|\varphi\rangle^H = {}^S\langle\psi_n|U(t,0)|\varphi(0)\rangle^S = {}^S\langle\psi_n|\varphi(t)\rangle^S$$

在此意义下看，Schrödinger 图像可以看成是固定表象的基矢让态矢演化，Heisenberg 图像可以看成是固定态矢让表象的基矢演化。

我们后面一般情形是在 Schrödinger 图像下讨论，除非特殊说明。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P95: 4.4 4.5.

(2) 中心力场中的粒子，

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

证明：$\frac{d\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle}{dt} = 0$

(3) 已知电子在带一个正电荷的库仑势下运动，束缚态能量本征值为 $E = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}$, a 为玻尔半径，$n = 1, 2, 3, \ldots$, 求在上述束缚态下动能的平均值 $\langle n|\, T |n\rangle$, 势能的平均值 $\langle n|\, V(r) |n\rangle$。

守恒量与对称性

守恒量：

在量子力学中，若某不显含时力学量算符$\hat{A}$ 与体系的 Hamilton 算符对易，$[\hat{A},\ \hat{H}]=0$，则称力学量 A 为体系的一个守恒量.

- 由

$$\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle=\frac{1}{i\hbar}\ \langle[\hat{A},\ \hat{H}]\rangle$$

  我们看到：

$$[\hat{A},\ \hat{H}]=0 \qquad \rightsquigarrow \qquad \frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle=0$$

  即量子体系的守恒量，无论在什么态下，其平均值都不随时间变化.

- Heisenberg 图像下：$\frac{d}{dt}\hat{A}^H(t)=0$ —可作为守恒量定义.

- 显然，$[\hat{H},\ \hat{H}]=0$. 所以，当体系的 Hamilton 量不显含 t 时，H 是守恒量 (能量守恒).

- 更进一步地，$\hat{H}$ 不显含 t 时，守恒量 A 在任意态 $|\psi(t)\rangle$ 下各测量值的概率分布也不随时间变化.
- 好量子数：用来标记守恒量的本征态的量子数称为好量子数

守恒量 A 在 $\forall|\psi(t)\rangle$ 下各测量值的概率分布也不随时间变化.

由于 $[\hat{A},\ \hat{H}]=0$，选择包括 H 和 A 在内的一组力学量完全集，完备的共同本征态系记为 $|n\alpha_n\rangle$， 即：

$$\hat{H}\,|n\alpha_n\rangle = E_{\alpha_n}\,|n\alpha_n\rangle\,, \qquad \hat{A}\,|n\alpha_n\rangle = A_n\,|n\alpha_n\rangle\,.$$

体系的任一状态 $|\psi(t)\rangle$ 可以展开为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n\alpha_n} |n\alpha_n\rangle\,\langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle$$

此态下测量 A 得到测量值 A_n 的概率是$\sum_{\alpha_n}|\,\langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,|^2$.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|\,\langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,|^2 &= \frac{d}{dt}\,\langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)|n\alpha_n\rangle \\
&= \langle n\alpha_n|\partial_t\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)|n\alpha_n\rangle + \langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,\langle\partial_t\psi(t)|n\alpha_n\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar}\Big[\,\langle n\alpha_n|\hat{H}\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)|n\alpha_n\rangle - \langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,\langle\hat{H}\psi(t)|n\alpha_n\rangle\,\Big] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\Big[(\langle n\alpha_n|\,\hat{H})\,|\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)|n\alpha_n\rangle - \langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,\langle\psi(t)|\,(\hat{H}\,|n\alpha_n\rangle)\Big] \\
&= \frac{E_{\alpha_n}}{i\hbar}\Big[|\,\langle n\alpha_n|\psi(t)\rangle\,|^2 - |\,\langle\psi(t)|n\alpha_n\rangle\,|^2\Big] \;=\; 0
\end{aligned}$$

例

- 自由粒子：$\hat{H}=\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$，
  显然$[\hat{\mathbf{p}},\hat{H}]=0$，动量守恒。　$[\hat{\mathbf{L}},\hat{H}]=0$，角动量守恒。

- 自由粒子，Heisenberg 图像下：$\frac{d}{dt}\hat{\mathbf{p}}^H(t)=\frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathbf{p}}^H,\hat{H}]=0$，
  $\hat{\mathbf{p}}^H(t)=\hat{\mathbf{p}}^H(0)=\hat{\mathbf{p}}$。

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\mathbf{r}}^H &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathbf{r}}^H(t),\hat{H}]=e^{i\hat{H}t/\hbar}[\hat{\mathbf{r}}^S,\hat{H}]e^{-i\hat{H}t/\hbar}\\ &= e^{i\hat{H}t/\hbar}\frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}e^{-i\hat{H}t/\hbar}=\frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}\end{aligned}$$

$$\hat{\mathbf{r}}^H(t)=\hat{\mathbf{r}}^H(0)+\frac{\hat{\mathbf{p}}t}{m}$$

- 中心力场中的粒子，

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

$[\hat{\mathbf{L}},H]=0$，所以角动量守恒。但是 $[\hat{\mathbf{p}},V(r)]\neq 0$，所以动量不是守恒量。

量子体系守恒量的特点：

由于不确定关系的存在，量子力学中守恒量的概念与经典力学不同：

1. 测量量子力学中的守恒量并不一定能得到某个确定的测量值． 换言之，存在守恒量并不意味着体系处于此守恒量的某个本征态．
2. 存在守恒量也并不意味着体系一定处于某个定态 (能量本征态).
   定态：任何力学量（不显含时）的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变。
   守恒量：在任何态下的平均值和测量值的概率分布都不随时间改变。
3. 同一量子力学体系的各个守恒量并不一定可以同时取确定的测量值。例如：中心力场，$[\hat{L}_x, \hat{H}] = [\hat{L}_y, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$, $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \neq 0$

能级简并与守恒量的关系：

守恒量算符在求解能量本征值问题中的应用，涉及体系能级的简并.

定理：

设体系有两个彼此不对易的守恒量 F 和 G，即

$$[\hat{F},\ \hat{H}] = [\hat{G},\ \hat{H}] = 0 \quad \text{但是} \quad [\hat{F},\ \hat{G}] \neq 0$$

则体系的能级一般存在简并.

证明: 由于 $[\hat{F},\ \hat{H}] = 0$，$\hat{F}$ 和 $\hat{H}$ 可以有共同本征态 $|\psi\rangle$，

$$\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle\,, \quad \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

考虑到 $[\hat{G},\ \hat{H}] = 0$，我们有：

$$\hat{H}\Big(\hat{G}|\psi\rangle\Big) = \hat{G}\hat{H}|\psi\rangle = \hat{G}\ E|\psi\rangle = E\ \Big(\hat{G}|\psi\rangle\Big)$$

于是，$\hat{G}|\psi\rangle$ 也是 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 属于能量本征值 E 的本征态。

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad \hat{H}(\hat{G}|\psi\rangle) = E(\hat{G}|\psi\rangle)$$

$|\psi\rangle$ 与 $\hat{G}|\psi\rangle$ 是否是同一个量子态呢 ？

由于 $[\hat{F},\ \hat{G}] \neq 0$， 且 $\hat{F}|\psi\rangle = f\ |\psi\rangle$, 但在一般情况下，$(\exists\psi)$

$$\hat{F}\left(\hat{G}|\psi\rangle\right) \neq \hat{G}\hat{F}|\psi\rangle = \hat{G}\, f|\psi\rangle = f\left(\hat{G}|\psi\rangle\right)$$

即：$\hat{G}|\psi\rangle$ 不是力学量算符 $\hat{F}$ 属于本征值 f 的本征态.

所以，$|\psi\rangle$ 与 $\hat{G}|\psi\rangle$ 不描写同一个量子态，

$\rightsquigarrow$ Hamilton 算符 $\hat{H}$ 本征值为 E 的能级存在简并的.

例外：对于某些特殊的态，有可能 $\hat{F}\hat{G}|\psi\rangle = \hat{G}\hat{F}|\psi\rangle$

- 当 $[\hat{F}, \hat{G}] = C \neq 0$ 常数时，此情况不能发生。
- 只有当 $[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{K}$, $\hat{K}|\psi\rangle = 0$ 时此情况可能发生。例如：角动量 $l = 0$ 的态，$\hat{L}_x|\psi_0\rangle = \hat{L}_y|\psi_0\rangle = \hat{L}_z|\psi_0\rangle = 0$

守恒量与对称性的关系：

经典力学对称性往往对应着体系的一个守恒定律. 特别地，

1. 如体系具有空间平移不变性（空间均匀），则体系的动量守恒；
2. 如体系具有空间转动不变性（空间各向同性），则体系的角动量守恒；
3. 如体系具有时间平移不变性（时间均匀），则体系的能量守恒.

作为 Noether 定理的一个简单应用，在经典力学中，借助于守恒量可以使运动方程的求解大为简化.

那么，在量子力学中，守恒量与对称性的关系是怎样的呢?

空间平移操作:

设一维体系沿 x 方向发生一平移 a, $x \to x' = x + a$, 用 $\hat{\mathscr{D}}\psi$ 代表波函数本身的变化:

$$\psi \rightsquigarrow \quad \psi'(x) := \hat{\mathscr{D}}\psi(x)$$

$\psi(x)$ 在平移变换下的变换:

$$\psi'(x') = \psi(x)$$

即:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathscr{D}}\psi(x) &= \psi'(x) = \psi(x-a) = \psi(x) - a\frac{d}{dx}\psi(x) + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \ldots \\
&= \exp\{-a\frac{d}{dx}\}\psi(x) = \exp\{-ia\hat{p}/\hbar\}\psi(x)
\end{aligned}$$

$$\hat{\mathscr{D}} = \exp\{-ia\hat{p}/\hbar\}$$

式中,

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$$

正是一维粒子的动量算符, 因为生成平移操作, 所以称作平移操作的生成元。

同样推广到三维，设体系沿 $\mathbf{r}$ 方向发生一平移，$\mathbf{r} \to \mathbf{r}\,' = \mathbf{r} + \mathbf{a}$，用线性算符 $\hat{\mathscr{D}}$ 代表波函数平移变换：

$$\psi(\mathbf{r}) \rightsquigarrow \quad \psi'(\mathbf{r}) := \hat{\mathscr{D}}\psi(\mathbf{r})$$

意味着 $\psi(\mathbf{r})$ 在平移变换下变成

$$\psi'(\mathbf{r}\,') = \psi(\mathbf{r})$$

即：

$$\begin{aligned} \hat{\mathscr{D}}\psi(\mathbf{r}) &= \psi'(\mathbf{r}\ ) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{a}\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(\mathbf{a}\cdot\nabla)^2\psi(\mathbf{r}) + \ldots \\ &= \exp\{-\mathbf{a}\cdot\nabla\}\psi(\mathbf{r}) = \exp\{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar\}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

从而：

$$\hat{\mathscr{D}} = \exp\{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar\} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}$$

$\approx$ 前面对有限大 $\mathbf{a}$ 也成立，后面 $\mathbf{a}$ 无穷小。式中，

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

三维空间中动量算符，平移生成元。由于 $\hat{\mathbf{p}}^\dagger = \hat{\mathbf{p}}$，$\hat{\mathscr{D}}$ 是幺正算符，$\hat{\mathscr{D}}^\dagger = \hat{\mathscr{D}}^{-1}$。

平移对称性和动量守恒

动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ 是平移操作的生成元。

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}-\mathbf{a}) = \hat{\mathscr{D}}\psi(\mathbf{r},t)$$

平移对称性：平移 $\mathbf{r} \to \mathbf{r}' = \mathbf{r}+\mathbf{a}$ 后 $\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}-\mathbf{a})$ 也是同样 Schödinger 方程的解

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi'(\mathbf{r},t) &= i\hbar\partial_t\hat{\mathscr{D}}\psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\hat{\mathscr{D}}\partial_t\psi(\mathbf{r},t) = \hat{\mathscr{D}}\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t) \\ &= \hat{H}(\mathbf{r})\psi'(\mathbf{r},t) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{\mathscr{D}}\psi(\mathbf{r},t) \end{aligned}$$

得到

$$[\hat{\mathscr{D}}, \hat{H}] = 0\,, \quad \text{即} \quad \hat{\mathscr{D}}\hat{H}(\mathbf{r})\hat{\mathscr{D}}^{-1} = \hat{H}(\mathbf{r})$$

- 若体系具有空间平移对称性，$\mathscr{D}$ 与 $\hat{H}$ 对易。
- 对无穷小任意 $\mathbf{a}$, $\hat{\mathscr{D}} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}$, 再由上面$[\hat{\mathscr{D}}, \hat{H}(\mathbf{r})] = 0$, 可以得到：$[\hat{\mathbf{p}},\ \hat{H}] = 0$, 即体系的动量守恒.
- 系统具有对称性: 平移操作 $\Rightarrow$ 对称性操作的生成元 $\hat{\mathbf{p}}$ 是守恒量。

说明：

- 对 H 平移变换：

$$\mathscr{D}H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \mathscr{D}(H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})) = H(\mathbf{r}-\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}-\mathbf{a}) = H(\mathbf{r}-\mathbf{a})\mathscr{D}\psi(\mathbf{r})$$

$$\Rightarrow H(\mathbf{r}-\mathbf{a}) = \mathscr{D}H(\mathbf{r})\mathscr{D}^{-1}$$

- $\mathscr{D}$ 与 H 对易：

$$H(\mathbf{r}-\mathbf{a}) = \mathscr{D}H(\mathbf{r})\mathscr{D}^{-1} = H(\mathbf{r})$$

- 系统有平移对称性 $\Leftrightarrow H(\mathbf{r}-\mathbf{a}) = H(\mathbf{r})$. 后者也可以作为具有平移对称性的定义。

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi'(\mathbf{r},t) &= H(\mathbf{r})\psi'(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}-\mathbf{a}) \\ &= i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r}-\mathbf{a},t) = \hat{H}(\mathbf{r}-\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}-\mathbf{a},t) \\ \Leftrightarrow \hat{H}(\mathbf{r}-\mathbf{a}) &= \hat{H}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

一般的对称性操作，$\hat{\mathscr{Q}}$, 作用到态上，$|\psi'\rangle = \hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle$,

- 对称性操作一个要求是不改变概率密度

$$\left|\langle\psi_1'|\psi_2'\rangle\right|^2 = \left|\langle\psi_1|\hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{\mathscr{Q}}|\psi_2\rangle\right|^2 = \left|\langle\psi_1|\psi_2\rangle\right|^2$$

  Wigner 证明了 $\hat{\mathscr{Q}}$ 只能是幺正算符或者是反幺正算符。
- 反幺正算符：U, $\langle U\psi_1|U\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle^*$。
- 幺正变换可以从单位变换连续的变化过去，$\exp\{i\alpha\Sigma\}$, $\Sigma^\dagger = \Sigma$。而反幺正变换则不能。时间反演可以表示成一个反幺正算符。任何一个反幺正算符可以写成时间反演算符和幺正算符的乘积。
- 我们这门课不涉及关于时间反演的讨论和反幺正算符的讨论。遇到的对称性算符都是幺正算符。

- 如果 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的一种对称性，则 $|\psi'\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 应当遵从相同形式的运动方程，　即 $|\psi'\rangle$ 须满足

$$i\hbar\partial_t|\psi'\rangle = \hat{H}|\psi'\rangle$$

换言之，

$$i\hbar\partial_t\Big(\hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle\Big) = \hat{H}\hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle$$

假设 $\hat{\mathscr{Q}}$ 与其逆皆不依赖于 t，　则上式可以改写为：

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{H}\hat{\mathscr{Q}}|\psi\rangle$$

所以，幺正算符 $\hat{\mathscr{Q}}$ 描写体系的对称性意味着：

$$\hat{\mathscr{Q}}^\dagger\hat{H}\hat{\mathscr{Q}} = \hat{H} \qquad \rightsquigarrow \qquad \hat{H}\hat{\mathscr{Q}} = \hat{\mathscr{Q}}\hat{H} \qquad \rightsquigarrow \qquad [\hat{\mathscr{Q}},\ \hat{H}] = 0$$

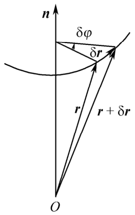
说明：

1. 对于空间反演这样的分立变换而言，$\hat{\mathscr{Q}}$ 既是幺正算符，又是厄米 (Hermitian) 算符． 如果体系具有如此分立变换对称性，则方程
$$[\hat{\mathscr{Q}},\ \hat{H}]=0$$
表明作为 Hermitian 算符的力学量 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的守恒量．

2. 对于诸如空间平移、转动这样的连续变换而言，可以考虑无穷小变换，
$$\hat{\mathscr{Q}}\approx 1+i\epsilon\hat{F}$$
这里 $\hat{F}$ 是 Hermitian 算符， 称为此连续变换的生成元． 显然，若 $\hat{\mathscr{Q}}$ 是体系的一种对称性，则 $\hat{F}$ 是与之对应的守恒量：
$$[\hat{F},\ \hat{H}]=0$$

空间转动不变性与角动量守恒：

设体系沿 z 轴转动 $\phi \to \phi' = \phi + \delta\phi$, 球坐标中 $\psi(\phi) \to \psi'(\phi') = \psi(\phi)$ (我们假设无自旋), 即

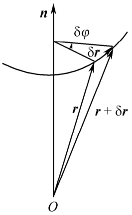


$$\psi'(\phi) = \hat{\mathscr{R}}(\delta\phi)\psi(\phi) = \psi(\phi - \delta\phi) = \psi(\phi) - \delta\phi\partial_\phi\psi + \frac{1}{2!}\delta\phi^2\partial_\phi^2\psi \ \ldots$$
$$= \exp\{-\delta\phi\partial_\phi\}\psi(\phi) \text{。}$$

绕 z 轴转动 $\delta\phi$ 操作算符：

$$\hat{\mathscr{R}}(\delta\phi) = \exp\{-\delta\phi\partial_\phi\} = \exp\{-i\delta\phi\hat{L}_z/\hbar\}, \quad \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

设体系沿任意 $\mathbf{n}$ 方向发生一无穷小转动，$\mathbf{r} \to \mathbf{r}\,' = \mathbf{r} + \delta\phi \mathbf{n} \times \mathbf{r}$， 用 $\hat{\mathscr{R}}\psi$ 代表波函数本身的变化：



$$\psi \rightsquigarrow \quad \psi\,' := \hat{\mathscr{R}}\psi$$

不考虑自旋粒子，$\psi(\mathbf{r})$ 是空间转动变换下的标量，

$$\psi'(\mathbf{r}\,') = \psi(\mathbf{r})$$

即：

$$\begin{aligned}
\hat{\mathscr{R}}\psi(\mathbf{r}) &= \psi\,'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\phi\ \mathbf{n} \times \mathbf{r}) \approx \psi(\mathbf{r}) - \delta\phi(\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) \\
&= \psi(\mathbf{r}) - \delta\phi\epsilon_{ijk}\mathbf{n}_i\mathbf{r}_j\nabla_k\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\phi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \times \nabla\psi(\mathbf{r}) \\
&= \psi(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar}\delta\phi\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

从而，对于无穷小转动：

$$\hat{\mathscr{R}} \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\phi\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \quad \hat{\mathbf{L}} = -i\hbar\ \mathbf{r} \times \nabla = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

$\hat{\mathbf{L}}$ 角动量，是转动操作的生成元。

对于有限大转动 ϕ,

$$\hat{\mathscr{R}} = \lim_{N\to\infty}(1 - \frac{i}{\hbar}\frac{\phi}{N}\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{L}})^N = \exp\{-\frac{i}{\hbar}\phi\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{L}}\}$$

所以，若体系的 Schrödinger 方程对于空间转动变换具有不变性，则体系的角动量守恒：$[\hat{\mathbf{L}},\ \hat{H}] = 0$.

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P95: 4.6, 4.7, 4.9.

补充. 一维谐振子 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$, 考虑显含时间算符
$x_0(t) = x\cos(\omega t) - \frac{p}{m\omega}\sin(\omega t)$, 和
$p_0(t) = p\cos(\omega t) + m\omega x\sin(\omega t)$, 求他们平均值随时间的演化
$d\langle x_0\rangle/dt$, $d\langle p_0\rangle/dt$。

全同粒子交换对称性

全同粒子系的交换对称性：

- 在量子力学中，我们把具有完全相同的静止质量、电荷、自旋、磁矩和寿命等内禀属性的同一类粒子称为“全同粒子”。微观粒子的全同性与粒子运动的非轨道性有着本质的联系。

  例如：两个电子散射，碰撞过程中，我们无法跟踪其中任何一个。
- 在自然界里经常会遭遇由全同粒子组成的多粒子体系. 如多电子原子和金属中的电子气。
- 量子力学中全同粒子体系的基本特征是：任何可观测量，特别是 Hamilton 量，对于任意两个粒子的交换是不变的。这一特征称为“全同粒子系的交换对称性”。

例：

以氦原子中两个电子组成的体系为例，其 Hamilton 算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

当两个电子交换时，$\hat{H}$ 明显不变，即

$$\hat{P}_{12}\ \hat{H}\ \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{H}$$

这里 $\hat{P}_{12}$ 是交换两个电子所有自由度的幺正算符.

两粒子交换操作：

考虑 N 个全同粒子组成的多粒子体系，设其量子态用波函数

$$\Psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N)$$

描写， q_i（$i=1$，2， $\cdots, N$）代表标记第 i 个粒子的全部坐标（例如包括空间坐标与自旋）.
设 $\hat{P}_{ij}$ 表示交换第 i 个粒子与第 j 个粒子的全部坐标的线性算符：

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N) = \Psi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N)$$

$\hat{P}_{ij}$ 性质：

- 厄米：

$$\int d^3x_1\, d^3x_2\, \chi^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\hat{P}_{12}\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \int d^3x_1\, d^3x_2\, \chi^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$$
$$= \int d^3x_2\, d^3x_1\, \chi^*(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$
$$= \int d^3x_1\, d^3x_2\, (\hat{P}_{12}\chi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2))^*\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

$$\hat{P}_{12}^\dagger = P_{12}$$

- 幺正：

$$\hat{P}_{12}^\dagger\hat{P}_{12}\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \hat{P}_{12}\phi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1) = \phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \quad \Rightarrow \quad \hat{P}_{12}^\dagger\hat{P}_{12} = 1\,.$$

- 对于全同粒子体系，$\hat{H}(q_i, q_j) = \hat{H}(q_j, q_i)$，即 $\hat{P}_{ij}\hat{H}(q_i, q_j) = \hat{H}(q_i, q_j)\hat{P}_{ij}$，$[\hat{H}(q_i, q_j), \hat{P}_{ij}] = 0$，$\hat{P}_{ij}$ 是守恒量。

全同粒子体系的交换对称性

粒子的全同性意味着Ψ 与 $\hat{P}_{ij}\Psi$ 描写的是同一个量子态，它们最多可以相差一个非零的常数因子 c，

$$\hat{P}_{ij}\Psi = c\ \Psi$$

两端再作用一次 $\hat{P}_{ij}$，得：

$$\Psi = \hat{P}_{ij}^2\Psi = c\ \hat{P}_{ij}\Psi = c^2\ \Psi, \qquad \rightsquigarrow \quad c^2 = 1, \qquad c = \pm 1$$

所以，全同粒子体系的波函数必须满足下列关系之一：

- 或者关于交换任意两个粒子对称：

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \Psi$$

- 或者关于交换任意两个粒子反对称：

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi$$

说明：

- 多粒子体系的张量积空间一般的波函数，对于不同的 ij 的 P_{ij} 作用上去不一定是对易的，例如 P_{12}, P_{23}, 对于一般的 $\psi(x_1, x_2, x_3)$,
  $[P_{12}, P_{23}]\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_2, x_3, x_1) - \psi(x_3, x_1, x_2) \neq 0.$
- 但是 P_{ij} 可以具有共同的本征函数，而且对所有 P_{ij} 全对称的态构成一个子空间；全反对称的态构成另一个子空间。当然，这两个子空间的直和并不是总的张量积空间。
- 前面说过，存在守恒量并不意味着体系一定处在守恒量的本征态。但是 P_{ij} 则不同，现实世界的全同粒子系统所处的态，我们交换任意 ij 都不能区分，都是同一个态，所以都是所有 P_{ij} 的共同本征态。
  要么处在全反对称的空间中，要么处在全对称的空间中。

迄今一切实验表明，全同粒子体系的波函数的交换对称性与粒子的自旋角动量有密切的关系：

1. 凡由自旋角动量的测量值为$n\hbar$ $(n \in \mathbb{Z})$的粒子组成的全同多粒子体系，称之为玻色（Bose）子体系，波函数对于两个粒子的交换总是对称的. 在统计方法上，它们遵从Bose-Einstein 统计.

   例如：光子，自旋 1; π 介子，自旋 0。

2. 凡由自旋角动量的测量值为$\frac{n}{2}\hbar$, $(n \in$ **奇数**$)$的粒子组成的全同多粒子体系，称之为费米（Fermi）子体系，波函数对于两个粒子的交换总是反对称的. 在统计方法上，它们遵从Fermi-Dirac 统计。

   例如：电子，质子，中子，自旋 1/2。

3. 由基本粒子组成的复合粒子：
   玻色子 + 玻色子 $\rightarrow$ 玻色子;
   玻色子 + 费米子 $\rightarrow$ 费米子;
   费米子 + 费米子 $\rightarrow$ 玻色子;

   偶数个费米子 $\rightarrow$ 玻色子，氘，${}_1^2\mathrm{H}_1$，α 粒子 ${}_2^4\mathrm{He}_2$;
   奇数个费米子 $\rightarrow$ 费米子，氚 ${}_1^3\mathrm{H}_2$，${}_2^3\mathrm{He}_1$。

非全同两粒子无相互作用系统波函数

先考虑两个无相互作用的非全同粒子：$(H_{12} = 0)$

- Hamilton 量：$\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{H}_2$;
  $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$ 分别为粒子 1 和 2 单粒子哈密顿算符。
  $\hat{I}_1$, $\hat{I}_2$ 分别为 $\mathcal{H}_1$ 和 $\mathcal{H}_2$ 的单位算符。
- 总的 Hilbert 空间为对应两个单粒子 Hilbert 空间的张量积空间 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$，由基 $|\psi_n\rangle \otimes |\chi_m\rangle$ 张成。
- 能量本征态矢：$|E_1, \alpha_1\rangle \otimes |E_2, \alpha_2\rangle$，我们用 $k_i = \{E_i, \alpha_i\}$ 表示一组完备量子数，唯一标记一个量子态基矢。
  $\epsilon_{\{k\}} = E_1 + E_2$ 是这个态的能量本征值。
- 坐标表象哈密顿算符：$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_1(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_2(\mathbf{r}_2)$
- 坐标表象能量本征态波函数：

$$(\langle \mathbf{r}_1| \otimes \langle \mathbf{r}_2|)(|k_1\rangle \otimes |k_2\rangle) = \langle \mathbf{r}_1|k_1\rangle \langle \mathbf{r}_2|k_2\rangle = \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\chi_{k_2}(\mathbf{r}_2)$$

两个全同粒子组成的体系：

考虑无相互作用的全同粒子：

- 二全同粒子体系的 Hamilton 算符写为：
$$\hat{H}=\hat{h}(q_1)+\hat{h}(q_2)$$
同样忽略两粒子之间的相互作用的 Hamilton 量。
- $\hat{h}(q)$ 表示单粒子 Hamilton 算符。 $\hat{h}(q_1)$ 与 $\hat{h}(q_2)$ 在形式上完全相同，只不过 $q_{1,2}$ 互换而已.
- 显然，
$$[\hat{P}_{12},\ \hat{H}\,]=0$$

- 设单粒子哈密顿算符 $\hat{h}(q)$ 的本征值方程为：
$$\hat{h}(q)\varphi_k(q)=\epsilon_k\varphi_k(q)$$
ϵ_k 为单粒子能量，k 同前，一组完备的量子数，$\varphi_k(q)$ 为相应的归一化单粒子波函数，构成单粒子态的一组完备基。两个粒子对应的单粒子能谱一样，具有同样的 Hilbert 空间。
- $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$,$\varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2)$ 都是能量为 $\epsilon_{k_1}+\epsilon_{k_2}$ 的本征波函数,交换简并，但显然不满足交换对称性。

玻色子体系：

对于 Bose 子组成的全同粒子体系，体系的波函数对于两个粒子的交换必须是对称的.

两个粒子中有一个处在 φ_{k_1} 态，另一个处在 φ_{k_2} 态，

- 若 $k_1 = k_2 = k$，体系的归一化波函数为：

$$\psi_{kk}^S(q_1, q_2) = \varphi_k(q_1)\varphi_k(q_2)$$

- 若 $k_1 \neq k_2$（一组完备量子数中只要有一个量子数不一样），体系的归一化波函数为：

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2}^S(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)\Big] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[1 + \hat{P}_{12}\Big]\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\end{aligned}$$

- Dirac 符号表示: 能量表象本征态:
  - 对于 $k_1 \neq k_2$:
    $|\psi_{k_1 k_2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\hat{P}_{12})|k_1\rangle \otimes |k_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k_1\rangle \otimes |k_2\rangle + |k_2\rangle \otimes |k_1\rangle)$
  - 对于 $k_1 = k_2 = k$: $|\psi_{kk}\rangle = |k\rangle \otimes |k\rangle$
- 坐标表象下波函数：$k_1 \neq k_2$ 时

$$
\begin{aligned}
&(\langle \mathbf{r}_1| \otimes \langle \mathbf{r}_2|)|\psi_{k_1 k_2}\rangle \\
&\qquad = \Big(\langle \mathbf{r}_1| \otimes \langle \mathbf{r}_2|\Big)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|k_1\rangle \otimes |k_2\rangle + |k_2\rangle \otimes |k_1\rangle\Big) \\
&\qquad = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\psi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{k_2}(\mathbf{r}_2)\Big)
\end{aligned}
$$

或者 $k_1 = k_2 = k$ 时：$\langle \mathbf{r}_1| \otimes \langle \mathbf{r}_2|)|\psi_{kk}\rangle = \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2)$

费米子体系：

对于 Fermi 子组成的全同粒子体系，体系的波函数对于两个粒子的交换必须是反对称的.

- 于是，若 $k_1 \neq k_2$，体系的归一化波函数为：

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

- 若 $k_1 = k_2 = k$，则 $\psi^A_{kk} = 0$，即这样的状态是不存在的. 这就是著名的 Pauli 不相容原理：

  不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态.

  Pauli 原理是理解原子结构与元素周期表不可缺少的理论基础。

例: 两个自由粒子，($m_1 = m_2$) 处于动量本征态，讨论概率分布随两粒子相对距离的变化：分三种情况
(1) 非全同粒子，不考虑交换对称性时，

- 两粒子波函数

$$\psi_{k_\alpha k_\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_\beta \cdot \mathbf{r}_2)}$$

$\hbar \mathbf{k}_\alpha$ 和 $\hbar \mathbf{k}_\beta$ 分别是粒子 1 和 2 的动量，定义

$$\text{相对位移: } \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \text{质心位移: } \mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$$

$$\text{相对动量: } \hbar \mathbf{k} = \frac{\hbar}{2}(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_\beta), \quad \text{总动量: } \hbar \mathbf{K} = \hbar \mathbf{k}_\alpha + \hbar \mathbf{k}_\beta$$

$$\psi_{k_\alpha k_\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{K}\cdot\mathbf{R})} = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \phi_{\mathbf{k}}\,; \quad \phi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

- 在距离一个粒子半径 $(r, r + dr)$ 找到另一粒子的概率：

$$r^2 dr \int |\phi_{\mathbf{k}}|^2 d\Omega = \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi)^3} = 4\pi r^2 P(r)\, dr; \quad P(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

$$\phi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

- 全同费米子:

$$\phi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-P_{12})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})-\phi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})) = \frac{i\sqrt{2}}{(2\pi)^{3/2}}\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

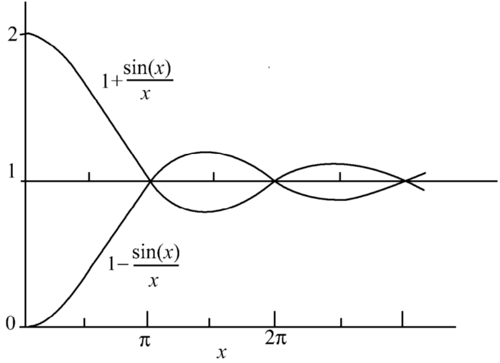
$$\begin{aligned}
4\pi r^2 P^A(r)\,dr \equiv r^2\,dr \int |\phi^A_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2\,d\Omega &= \frac{2r^2\,dr}{(2\pi)^3}\int \sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\,d\Omega \\
&= \frac{2r^2\,dr}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2(k\,r\cos\theta)\sin\theta\,d\theta \\
&= \frac{4\pi r^2\,dr}{(2\pi)^3}\left[1-\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]
\end{aligned}$$

$$P^A(r) = \frac{1}{2\pi^3}\left[1-\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

- 全同玻色子：交换对称, 类似前面,

$$\phi_{\mathbf{k}}^{S}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+P_{12})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})+\phi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})) = \frac{\sqrt{2}}{(2\pi)^{3/2}}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

$$P^{S}(r) = \frac{1}{2\pi^{3}}\left[1+\frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$



N 个全同 Fermi 子组成的体系：

先考虑三个全同 Fermi 子组成的体系，忽略粒子之间的相互作用.

设三个粒子处于三个不同的单粒子态 φ_{k_1}，φ_{k_2} 和 φ_{k_3}，则体系的波函数应交换任意两个粒子下反对称，表为：

$$\begin{aligned}
\psi^A_{k_1k_2k_3}(q_1,q_2,q_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_3) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_3) \\ \varphi_{k_3}(q_1) & \varphi_{k_3}(q_2) & \varphi_{k_3}(q_3) \end{vmatrix} \\
&= \mathscr{A}_3\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\varphi_{k_3}(q_3) \\
\mathscr{A}_3 &= \frac{1}{\sqrt{3!}}[I+P_{23}P_{31}+P_{12}P_{23}-P_{23}-P_{31}-P_{12}].
\end{aligned}$$

$\mathscr{A}_3$, 对三个 q_i反对称化的算符。根据行列式的性质，这样的波函数对于三个粒子中交换任意两个 q_i 具有反对称性。

显然，没有两个 Fermi 子可以处于同一单粒子态。

推广到 $N(\geq 4)$ 个全同 Fermi 子组成的体系：

设 N 个 Fermi 子分别处于 $k_1 < k_2 < \cdots < k_N$ 的单粒子态下，则体系的归一化波函数是：

$$
\begin{aligned}
&\psi^A_{k_1 k_2 \cdots k_N}(q_1, q_2, \cdots, q_N) \\
&\qquad = \frac{1}{\sqrt{N\,!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix} \\
&\qquad = \mathscr{A}_N \varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)\ldots\varphi_{k_N}(q_N)
\end{aligned}
$$

$$
\mathscr{A}_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P P.
$$

P 代表对 N 个粒子的一个置换。总共有 $N!$ 个置换 (包括恒等变换 I)。每一个置换可以表示成对换的乘积，分成奇置换和偶置换，对于奇置换 $\delta_P = -1$，偶置换 $\delta_P = +1$。上面行列式称为 Slater 行列式。

N 个全同 Bose 子组成的体系：

Bose 子体系不受 Pauli 原理的制约，可以有任意数目的 Bose 子同处于某一特定的单粒子态.

考虑粒子总数为N的全同 Bose 子体系，设有n_i个 Bose 子处在单粒子态φ_{k_i}上（$i = 1,\ 2,\ \cdots,\ N$），$\sum_{i=1}^{N} n_i = N$. 这些 n_i 取非负整数，它们中有些可以等于零，有些可以大于 1. 于是，体系的符合交换对称性的波函数可以写为：

$$\psi^S_{n_1 n_2 \cdots n_N} \sim \sum_P P\Big[\varphi_{k_1}(q_1)\cdots\varphi_{k_1}(q_{n_1})\,\varphi_{k_2}(q_{n_1+1})\cdots\varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2})\cdots\Big]$$

这里的 P 是指那些只对处于不同单粒子态上的粒子进行对换而构成的置换，只有这样才能保证式中诸项彼此正交.

这样的置换总数为：

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_N!} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

因此，N 个全同 Bose 子所组成的体系的归一化波函数是：

$$\psi^{A}_{n_1 n_2 \cdots n_N}(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}} \sum_P P[\varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_N}(q_N)]$$

总结

我们讨论了力学量随时间的演化和对称性：

- 力学量平均值随时间的演化：

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = \langle[\hat{A},\ \hat{H}]\rangle$$

- 图像：Schrödinger 图像，Heisenberg 图像。
- 维里定理。定态下 $2\langle\hat{T}\rangle = \langle\mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$, n 次齐次势 $2\langle\hat{T}\rangle = n\langle V\rangle$.
- 守恒量与对称性:
  平移 $\rightarrow$ 动量守恒，转动 $\rightarrow$ 角动量守恒, 空间反演 $\rightarrow$ 宇称。
- 全同粒子的交换对称性— 玻色子，费米子。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):
P96:　4.2,　4.3.