第四章力学量随时间演化及对称性

4.1 力学量随时间的演化

在经典力学中，力学量A作为时间t的函数，每个时刻都有确定的值。但在量子力学中，由于叠加原理，我们能给出的是力学量的平均值和概率分布随时间的变化。

给定t时刻的状态，确定

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

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \left\langle \frac{d}{dt}\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\right\rangle + \left\langle \psi(t)|\frac{d}{dt}\hat{A}|\psi(t)\right\rangle + \left\langle \psi(t)|\hat{A}|\frac{d}{dt}\psi(t)\right\rangle$$

因为由薛定谔方程知道

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \qquad -i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = H\langle\psi(t)|$$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}\left\langle \psi(t)|\hat{H}\hat{A}-\hat{A}\hat{H}|\psi(t)\right\rangle + \left\langle \psi(t)|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}|\psi(t)\right\rangle$$

因此得到

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \begin{cases} \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\rangle & \hat{A}\text{与时间无关} \\ \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle & \hat{A}\text{与时间有关} \end{cases}$$

当$\hat{A}$不显含时间，$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}=0$，$\frac{d\langle A\rangle}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\rangle$，此即所谓的*Ehrenfest*关系。

当$\hat{A}$不显含时间，$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}=0$，且$\left[\hat{A},\hat{H}\right]=0$，则$\langle A\rangle$不随时间而变化，即测量值不随时间变化。进一步可以证明

$$\frac{d}{dt}|c_n(t)|^2 = 0$$

其中$c_n(t)=\langle\varphi_n|\psi\rangle$，$\varphi_n$是基矢，不随时间而变化，取决于所选择的表象，$\psi=\sum_n c_n(t)\varphi_n$.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|c_n(t)|^2 &= \frac{d}{dt}\left(c_n(t)c_n^*(t)\right) = c_n^*(t)\frac{dc_n(t)}{dt} + c_n(t)\frac{dc_n^*(t)}{dt} \\ &= \left(\frac{d}{dt}\langle\varphi_n|\psi\rangle\right)c_n^*(t) + c.c. = \left\langle\varphi_n|\frac{d}{dt}\psi\right\rangle\langle\psi|\varphi_n\rangle + c.c. \\ &= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\varphi_n|\hat{H}|\psi\right\rangle\langle\psi|\varphi_n\rangle + c.c. = \frac{E_n}{i\hbar}|\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 + c.c \equiv 0 \end{aligned}$$

结果表明几率分布也不随时间变化。也就是说，力学量A是个**守恒量**。

1) $\hat{A}=\hat{H}$，且$\hat{H}$不显含时间，则$d\langle H\rangle/dt=0$(Hamiltonian算符的期待值与时间无关)

——量子力学中的能量守恒律。

如$\left[\hat{\vec{p}},H\right]=0$且$\hat{\vec{p}}$不显含时间，$d\langle\vec{p}\rangle/dt=0$ —— 量子力学中的动量守恒律；

如$\left[\hat{\vec{L}},H\right]=0$且$\hat{\vec{L}}$不显含时间，$d\left\langle\vec{L}\right\rangle/dt=0$ —— 量子力学中的角动量守恒律；

注意，这些守恒律并不一定满足，要看具体情况。如对于自由粒子，动量守恒当然是满足的，但对于中心力场，我们有$H=p^2/2m+V(r)$，可以证明$[p,H]\neq0$，但$\left[\vec{L},H\right]=0$，即动量不守恒，但角动量守恒。

一些讨论：a) 量子体系的守恒量并不一定取确定值，或者说体系的状态并不一定就是某个守恒量的本征态。当然此力学量的平均值和几率分布是不变的。实际上我们可以通过表象变换，把体系变换到守恒量自己的表象中去，则体系将保持在该本征态。由于守恒量具有此特点，它的量子数称为好量子数；

b) 量子体系的各守恒量不一定都可以同时取得确定值，如角动量的三个分量，相互之间不对易，所以无法同时确定，但在中心力场中，它们确实都是守恒量。因为$\left[\vec{L},H\right]=0$.

2) 定态：

$$|\psi(t)\rangle=e^{-iEt/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

对于任意的$\hat{A}$，

$$\frac{d\bar{A}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)|\left[\hat{A},\hat{H}\right]|\psi(t)\right\rangle=\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)|\hat{A}\hat{H}|\psi(t)\right\rangle-\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)|\hat{H}\hat{A}|\psi(t)\right\rangle=0$$

力学量$\hat{A}\leftrightarrow\{\varphi_n\}$(表象) $\rightarrow$ 表示

$$C_n(t)=\langle\varphi_n|\psi(t)\rangle=e^{-iEt/\hbar}\langle\varphi_n|\psi(0)\rangle=e^{-iEt/\hbar}C_n(0)\quad\Longrightarrow\quad|C_n(t)|^2=|C_n(0)|^2$$

关于算符随时间的演化(*Heisenberg*表象)留待习题课讲，重点放在薛定谔表象中是波函数随时间变化，力学量不变，而*Heisenberg*表象中，波函数不变，力学量随时间变化。在相互作用表象中，两者同时变化。

4.2 守恒量与对称性的关系

1.对称性的含义：

狭义的对称性是指在某种操作或者变换下，系统仍然保持不变，表现为系统的*Hamiltonian*在这些变换下保持不变。研究对称性的意义：第一，构造发展理论。按*Heisenberg*的观点，"必须寻找的是基本对称性"；第二，增强物理直觉，利于迅速抓住问题要点，化简提法；第三，简化一些计算。不经求解Schrödinger 方程即可得到态及本征值的某些知识。包括能级特征、矩阵元计算、禁戒规则等。

2. 量子力学中的对称性

无论就对称性的种类和程度来说，量子力学的对称性都高于经典力学中的对称性。经典力学中存在的对称性量子力学中也都对应存在，如时间、空间的均匀、各向同性对称性；而且，量子力学还存在一些经典力学中所没有的对称性，如全同性原理、同位旋对称性。然而，个别对称性除外，弱等效原理这种对称性在经典力学中存在，但在量子力学中被破坏，只当向经典过渡时才又逐渐显现出来。这是说，弱等效原理被量子涨落所破坏。

同位旋：反映自旋和宇称相同、质量相近而电荷数不同的几种粒子归属性的量子数。如质子和中子的同位旋相同，都是$I=1/2$，但它们的第三分量不同，质子和中子同位旋的第三分量分别为$I_3=1/2$和$I_3=-1/2$

弱等效原理：观测者不能在局部的区域内分辨出由加速度所产生的惯性力或者由物体所产生的引力，而它是由引力质量与惯性质量成正比这一事实推演出来的。

量子力学中常见的对称性有一些是普遍存在的基本对称性，有一些则是特殊系统才具有的特殊对称性。从另一角度来说，有一些是严格成立的对称性，有一些则是近似成立的对称性。量子力学中的时间均匀

性、空间均匀性、空间各向同性、同类粒子的全同性原理（或交换对称性）是普适的、严格成立的基本对称性；而空间反射不变性、时间反演不变性对大部分情况都严格成立，可算是基本对称性，但毕竟不是普适的。同位旋对称性，这是一个适用范围很广的近似对称性。此外，还有各种特殊体系的各种特殊转动、反射对称性，它们属于这些体系的特殊对称性。比如中心场问题的空间旋转对称性、谐振子的空间反演不变性、各类晶体的各种特殊空间转动和反射对称性等等，这些都属于这些特殊体系的特殊对称性。

按通常说法，上面这些对称性及其相应的变换划分为两类：

第一，根据相应变换是连续还是分立的来分类。比如，空间反射变换、时间反演变换、全同粒子置换、晶体的对称变换等等均属于分立变换，其余的属于连续变换。

第二，按照对称性涉及的是体系的内禀属性还是外在属性来分类。空间平移、时间平移、空间旋转这三个对称性是体系所处的时空性质对体系运动方式提出的要求。即时空特性对孤立体系哈密顿量的要求。严格说，由此得出的对称性并不是系统的内在属性，而是时空固有属性在体系运动行为上的体现（参见下节叙述）。与此相反，全同粒子置换对称性和同位旋空间旋转对称性等，是体系的内部对称性，反映体系的内禀属性。而空间反射、时间反演对称性，也根源于体系内部的动力学性质，也应当认为反映了体系的内禀属性。

3. 对称性与守恒律及守恒量

ψ经过一个线性变换变成ψ'，即$\psi \to \psi' = \hat{U}\psi$，其中$\hat{U}$是线性算符，不依赖于时间，存在逆变换$\hat{U}^{-1}$，对于薛定谔运动方程

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

线性变换不变，则要求

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}\psi'$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{U}\psi'}{\partial t} = \hat{H}\hat{U}\psi' \Rightarrow \ i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U}\psi$$

此即

$$\hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U} = \hat{H} \Rightarrow \ \left[\hat{U},\hat{H}\right] = 0$$

又

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \left\langle\hat{U}\psi|\hat{U}\psi\right\rangle = \left\langle\psi|\hat{U}^{+}\hat{U}|\psi\right\rangle = \langle\psi|\psi\rangle \Rightarrow \ \hat{U}^{+}\hat{U} = 1$$

即$\hat{U}$是幺正算符，此变换是个幺正变换。如果$\hat{U}$是连续变化的(注：$\hat{U}$也可能是一个分立变换，如对于时间反演和空间反射，这里我们不作讨论)，总可以表示为

$$\hat{U} = e^{i\varepsilon\hat{F}}$$

$$\hat{U} = \hat{I} + i\varepsilon\hat{F} \quad (\varepsilon \to 0^{+}，\text{是刻画无穷小变换的参量})$$

则

$$\hat{U}^{+}\hat{U} = \hat{I} = \left(\hat{I} - i\varepsilon\hat{F}^{+}\right)\left(\hat{I} + i\varepsilon\hat{F}\right) = \hat{I} + i\varepsilon\left(\hat{F} - \hat{F}^{+}\right) + O\left(\varepsilon^{2}\right)$$

因此知道$\hat{F}^{+} = \hat{F}$，即$\hat{F}$是厄米算符。又由$\left[\hat{U},\hat{H}\right] = 0$知道$\left[\hat{F},\hat{H}\right] = 0$，可见F就是**与对称变换$\hat{U}$相应的守恒量**。

于是得到结论：如果连续变换$\hat{U}$是量子体系的对称变换，则$\hat{U}$ 的生成元(厄密算子$\hat{F}$)是个守恒量。或者说，当量子体系存在一种(连续变化的)对称性，就相应地存在一个守恒律和守恒量。

1) 空间均匀性(平移不变性) —— 动量守恒定律

$$x \to x' = x + \delta x \qquad |\psi(x)\rangle \to |\psi'(x)\rangle = \hat{D}\,|\psi(x)\rangle$$

其中$\hat{D}$是平移操作算符，显然由平移不变性知道$|\psi'(x')\rangle = |\psi(x)\rangle$，即

$$\hat{D}\,|\psi(x+\delta x)\rangle = |\psi(x)\rangle \;\;\Rightarrow\;\; \hat{D}\,|\psi(x)\rangle = |\psi(x-\delta x)\rangle$$

作$Taylor$展开

$$\begin{aligned}
|\psi(x-\delta x)\rangle &= |\psi(x)\rangle + (-\delta x)\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial x} + \frac{1}{2}(-\delta x)^2\frac{\partial^2|\psi\rangle}{\partial x^2} + ... \\
&= \left[1 - \delta x\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2!}\left(\delta x\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 - ...\right]|\psi(x)\rangle \\
&= \exp\left(-\delta x\frac{\partial}{\partial x}\right)|\psi(x)\rangle = \exp\left(-i\delta x\hat{p}_x/\hbar\right)|\psi(x)\rangle
\end{aligned}$$

可见

$$\hat{D}(\delta x) = \exp\left(-i\delta x\hat{p}_x/\hbar\right) \quad \left(\hat{D}(\delta\vec{r}) = \exp\left(-i\delta\vec{r}\cdot\hat{\vec{p}}/\hbar\right) \quad \text{三维情况}\right)$$

这里的生成元就是$\hat{p}_x$。由$[D,H]=0$知道$[\hat{p}_x,H]=0$，此即动量守恒。

按上面所说，如果体系具有空间平移不变性(孤立系必定如此)，这个幺正变换将是体系的对称变换，它的的生成元——动量算符$\hat{\vec{p}}$就是个守恒量，即体系的动量守恒。动量守恒，并不等于体系一定得处在动量的本征态上，要看初条件如何而定，但动量的平均值和分布都将一直不变。比如，自由运动波包动量是个守恒量，波包的初条件是一系列动量本征态的某种叠加，其后动量的平均值和分布都将一直不变，尽管波包在位形空间中弥散着、变形着。

2) 空间各向同性(旋转不变性) —— 角动量守恒定律

由于我们所处的空间是各向同性的，本无特殊方向可言(若存在有向外场，如重力场，就将破坏这种各向同性。和前面论述一样，这里是讨论未遭任何外来破坏的空间本身的内禀性质)。设想一个孤立体系绕任何轴旋转一个任意角度，这种操作不应当影响体系的任何物理性质。设该体系绕$\vec{e}_n$轴转过一个很小角度$\Delta\varphi$的转动算符为$\hat{R}(\Delta\varphi\vec{e}_n)$，则有

$$\left|\psi^{(\Delta\vec{\rho})}(\vec{r})\right\rangle = \hat{R}(\Delta\varphi\vec{e}_n)\,|\psi(\vec{r})\rangle = |\psi(\vec{r}-\Delta\vec{\rho})\rangle$$

其中$\Delta\vec{\rho} = (\vec{e}_n\times\vec{r})\,\Delta\varphi$。因为

$$\begin{aligned}
|\psi(\vec{r}-\Delta\vec{\rho})\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\Delta\vec{\rho}\cdot\vec{\nabla}\right)^n|\psi(\vec{r})\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(-\Delta\varphi)^n\left((\vec{e}_n\times\vec{r})\cdot\vec{\nabla}\right)^n|\psi(\vec{\rho})\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(-\Delta\varphi)^n\left(\vec{e}_n\cdot\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right)\right)^n|\psi(\vec{r})\rangle \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Delta\varphi\vec{e}_n\cdot\vec{L}\right)|\psi(\vec{r})\rangle
\end{aligned}$$

这里利用了基本公式

$$\left(\vec{A}\times\vec{B}\right)\cdot\vec{C}=\vec{A}\cdot\left(\vec{B}\times\vec{C}\right)\qquad \vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}=-i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla}$$

即

$$\hat{R}(\Delta\varphi\vec{e}_n)=e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\varphi\vec{e}_n\cdot\vec{L}}=e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\varphi L_n}$$

这里的生成元就是L_n，因此$[L_n,H]=0$，即角动量守恒。

3) 时间的均匀性—— 能量守恒定律

时间轴是均匀的，就是说，时间轴上不存在绝对的与众不同的点，因此一个孤立量子体系(孤立经典力学体系也一样)的哈密顿量中不可能显含时间，从而沿时轴平移这个孤立量子体系是不会造成任何物理上可察觉的变化。

当H不显含t时，可求得时间平移算符$U(\tau)$，它把体系在时间轴上向前平移，这相当于把体系t时刻发生的事件推迟到$t+\tau$时刻发生。因此

$$U\left(\tau\right)\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\left|\psi\left(t-\tau\right)\right\rangle$$

由薛定谔方程知道

$$\frac{d}{dt}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\frac{H}{i\hbar}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle\Longrightarrow\left(\frac{d}{dt}\right)^2\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\left(\frac{H}{i\hbar}\right)^2\left|\psi\left(t\right)\right\rangle\Longrightarrow\left(\frac{d}{dt}\right)^n\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\left(\frac{H}{i\hbar}\right)^n\left|\psi\left(t\right)\right\rangle$$

所以

$$\begin{aligned}e^{\frac{i\tau H}{\hbar}}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i\tau H}{\hbar}\right)^n\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\tau)^n}{n!}\left(\frac{H}{i\hbar}\right)^n\left|\psi\left(t\right)\right\rangle\\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\tau)^n}{n!}\left(\frac{d}{dt}\right)^n\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\left|\psi\left(t-\tau\right)\right\rangle\end{aligned}$$

即

$$e^{\frac{i\tau H}{\hbar}}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle=\left|\psi\left(t-\tau\right)\right\rangle\Longrightarrow U\left(\tau\right)=e^{\frac{i\tau H}{\hbar}}$$

这里的生成元是H，显然$[H,H]=0$，即能量守恒。意味着H的平均值不随时间变化；H取各个本征值的几率分布不随时间变化。

4) 空间反射不变性—— 宇称守恒定律

在经典力学(CM)中，空间反射变换为

$$\vec{r}\longrightarrow-\vec{r}\qquad\vec{p}\longrightarrow-\vec{p}$$

在量子力学中引入宇称算符$\hat{P}$，定义为

$$\hat{P}\left|\vec{r}\right\rangle=\left|-\vec{r}\right\rangle$$

对于任意态

$$\hat{P}\left|\psi\right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\hat{P}\left|\vec{r}\right\rangle\left\langle\vec{r}|\psi\right\rangle d\vec{r}=\int_{-\infty}^{\infty}\left|-\vec{r}\right\rangle\left\langle\vec{r}|\psi\right\rangle d\vec{r}$$

所以

$$\left\langle\vec{r}|\hat{P}|\psi\right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle\vec{r}|-\vec{r}'\right\rangle\left\langle\vec{r}'|\psi\right\rangle d\vec{r}'=\left|\psi\left(-\vec{r}\right)\right\rangle$$

就是说，经$\hat{P}$变换后的态的波函数$|\psi\left(-\vec{r}\right)\rangle$是原先$|\psi\left(\vec{r}\right)\rangle$对于原点的镜像反射。还可以得到$\hat{P}$对动量表象基矢的作用(自己完成这个推导，我们没有直接定义$\hat{P}\left|\vec{p}\right\rangle = \left|-\vec{p}\right\rangle$)

$$\hat{P}\left|\vec{p}\right\rangle = \left|-\vec{p}\right\rangle$$

显然，两次相继的空间反射变换等于一个恒等变换，

$$\hat{P}^2\left|\vec{r}\right\rangle = \left|\vec{r}\right\rangle \Longrightarrow \hat{P}^2 = \mathbf{I} \Longrightarrow \hat{P} = \hat{P}^{-1}$$

即宇称算符是自逆的，我们还可以进一步证明宇称算符还是厄米、幺正的，

$$\hat{P}^{+}\hat{P} = \mathbf{I} \Longrightarrow \hat{P} = \hat{P}^{-1} = \hat{P}^{+}$$

所以宇称算符有两个本征值± 1，并且可取它的本征态矢构成完备集，用于展开任意态矢。如在坐标表象中，一个任意的波函数可以分解成两部分

$$\begin{cases} \text{对称部分} \quad \left|\psi_s\left(\vec{r}\right)\right\rangle = \frac{1}{2}\left(\left|\psi\left(\vec{r}\right)\right\rangle + \left|\psi\left(-\vec{r}\right)\right\rangle\right)) \\ \text{反对称部分} \quad \psi_a\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{2}\left(\left|\psi\left(\vec{r}\right)\right\rangle - \left|\psi\left(-\vec{r}\right)\right\rangle\right) \end{cases}$$

此时

$$\begin{aligned} |\psi\left(\vec{r}\right)\rangle &= |\psi_s\left(\vec{r}\right)\rangle + |\psi_a\left(\vec{r}\right)\rangle \\ \hat{P}|\psi_s\left(\vec{r}\right)\rangle &= |\psi_s\left(\vec{r}\right)\rangle, \qquad \hat{P}|\psi_a\left(\vec{r}\right)\rangle = -|\psi_a\left(\vec{r}\right)\rangle \end{aligned}$$

宇称算符是个纯量子力学算符，它不能用经典的形式表示出来，无法用$\vec{r}, \vec{p}$等有经典对应力学量的算符的任意函数来表示。

证明$\hat{P}|\vec{p}\rangle = |-\vec{p}\rangle$

$$\hat{P}\left|\vec{p}\right\rangle = \int \hat{P}\left|\vec{r}\right\rangle\left\langle\vec{r}|\vec{p}\right\rangle d\vec{r} = \int \left|-\vec{r}\right\rangle \frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}}{\left(2\pi\hbar\right)^{3/2}} d\vec{r} = \int -\left|-\vec{r}\right\rangle \frac{e^{-i\vec{p}\cdot\left(-\vec{r}\right)/\hbar}}{\left(2\pi\hbar\right)^{3/2}} d\left(-\vec{r}\right) = \left|-\vec{p}\right\rangle$$

5) 时间反演对称性

6) 内禀对称性

同位旋空间旋转对称性和同位旋守恒、全同粒子置换对称性与全同性原理