

《高等量子力学》第 20 讲

3) 两全同粒子的态

设

$$\hat{H}(1,2)\psi(1,2) = E\psi(1,2),$$

两边用交换算符 \hat{P}_{12} 作用, 有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\hat{H}(1,2)\hat{P}_{12}^{-1}\hat{P}_{12}\psi(1,2) &= E\hat{P}_{12}\psi(1,2), \\ \hat{H}(2,1)\psi(2,1) &= E\psi(2,1),\end{aligned}$$

由 \hat{H} 满足交换对称性,

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1),$$

有

$$\hat{H}(1,2)\psi(2,1) = E\psi(2,1)。$$

所以, 如果 $\psi(1,2)$ 是 Schroedinger 方程的解, 那么 $\psi(2,1)$ 也是 Schroedinger 方程属于同一本征值 E 的解。

若 $\psi(1,2)$ 不满足交换对称性, 可以构造对称或反对称波函数:

$$\text{玻色子系统: } \psi_+(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1),$$

$$\text{费米子系统: } \psi_-(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1),$$

它们仍然是系统 \hat{H} 的属于本征值 E 的本征态

$$\hat{H}\psi_{\pm}(1,2) = E\psi_{\pm}(1,2),$$

并且满足交换对称或者反对称。

例如: 若不考虑两粒子的相互作用

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2)。$$

设

$$\hat{H}_0\varphi_n(i) = \varepsilon_n\varphi_n(i), \quad i=1,2$$

则
$$\hat{H}(1,2)\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

的解是

$$E = \varepsilon_n + \varepsilon_m, \quad \psi(1,2) = \varphi_n(1)\varphi_m(2),$$

$\psi(1,2)$ 一般不满足交换对称性。为达到交换对称性要求，对于玻色子系统：

$$\psi_+(1,2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(1)\varphi_m(2) + \varphi_n(2)\varphi_m(1)], & n \neq m \\ \varphi_n(1)\varphi_m(2) & n = m \end{cases}$$

对于费米子系统：

$$\psi_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(1)\varphi_m(2) - \varphi_n(2)\varphi_m(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_n(1) & \varphi_n(2) \\ \varphi_m(1) & \varphi_m(2) \end{vmatrix}.$$

对于费米子系统，若两粒子处于同一状态（具有相同量子数）时， $n = m$ ，

$\psi_-(1,2) = 0$ ， \rightarrow **Pauli 不相容原理**：两个全同费米子不能处于同一状态。

需要强调指出的是：交换对称化以前的多粒子波函数给出的是哪个粒子处于哪个单粒子态，交换对称化以后的多粒子波函数给出的是有多少个粒子处于哪个单粒子态，而不再关心每个粒子的状态。

关于波函数对称性的讨论可推广到多个全同粒子体系 \rightarrow 二次量子化。

4) 全同性原理的观察效应

例 1：两个自由粒子的波函数

a) 不考虑全同性：

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Ae^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1 + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2)},$$

引入质心坐标 $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ 和相对坐标 $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ，总动量 $\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ 和相对动

量 $\vec{k} = (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)/2$ ，波函数为

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = Ae^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

在以一个粒子为中心，半径为 R 的球壳内找到另一个粒子的几率为

$$P(r) = \int |\psi(\vec{R}, \vec{r})|^2 d^3 \vec{R} r^2 d\Omega = Br^2, \quad \frac{P(r)}{Br^2} = 1。$$

b) 两个全同 Bose 子:

$$\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)),$$

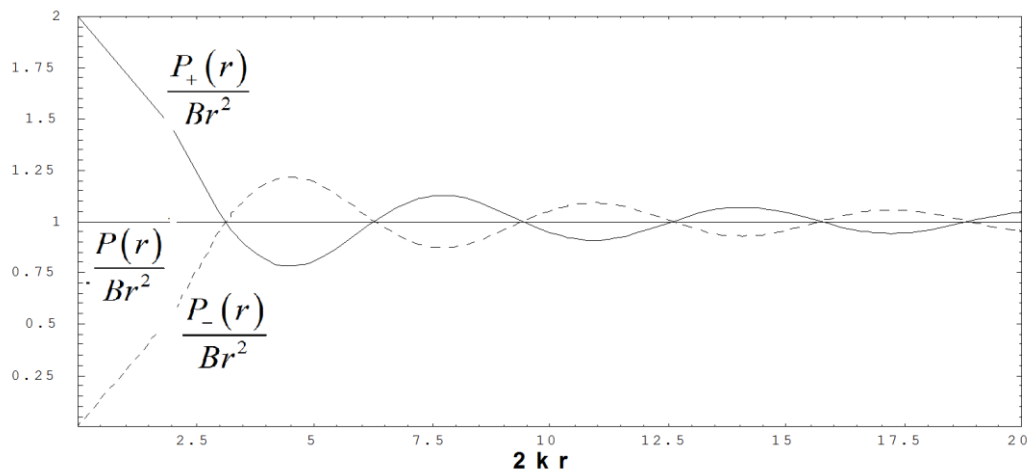
$$\psi_+(\vec{R}, \vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) = A\sqrt{2} \cos(\vec{k}\cdot\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}},$$

$$P_+(r) = \int |\psi_+(\vec{R}, \vec{r})|^2 d^3 \vec{R} r^2 d\Omega = Br^2 \left(1 + \frac{\sin 2kr}{2kr} \right), \quad \frac{P_+(r)}{Br^2} = 1 + \frac{\sin 2kr}{2kr}$$

c) 反对称波函数

$$\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)), \quad \psi_-(\vec{R}, \vec{r}) = A\sqrt{2}i \sin(\vec{k}\cdot\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}},$$

$$P_-(r) = Br^2 \left(1 - \frac{\sin 2kr}{2kr} \right), \quad \frac{P_-(r)}{Br^2} = 1 - \frac{\sin 2kr}{2kr}$$



说明: **对称空间波函数** → **两粒子靠近的几率增大**

反对称空间波函数 → **两粒子靠近的几率减小**

似乎在全同粒子间存在一种作用力，玻色子是吸引力，费米子是排斥力。这种力称为交换力，它不是一种真正意义上的力，无施力者，在 $r \rightarrow \infty$ 时，交换

力消失。

例 2：两粒子体系的力学量平均值

力学量 $\hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ 。

不考虑交换对称性，

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 ;$$

考虑交换对称性，

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_{\pm} &= \int \psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int [\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ &\quad \pm \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \pm \psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ &= \langle F \rangle_{\pm} \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{F}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

5) 两全同费米子体系的自旋波函数

总波函数

$$\psi(\vec{r}_1, s_{1z}; \vec{r}_2, s_{2z})。$$

若忽略位形空间和自旋空间的耦合，即 $\hat{L} \cdot \hat{S}$ 耦合，则

$$\psi(\vec{r}_1, s_{1z}; \vec{r}_2, s_{2z}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(s_{1z}, s_{2z})$$

(总的 Hilbert 空间是位形空间和自旋空间的直积)

总波函数交换反对称性要求：

$$\text{空间对称 } \psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \text{ 自旋反对称 } \chi_-(s_{1z}, s_{2z}),$$

$$\text{或者空间反对称 } \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \text{ 自旋对称 } \chi_+(s_{1z}, s_{2z})。$$

若进一步忽略 $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$ 耦合，总自旋波函数是单费米子自旋算符 \hat{S}_z 的本征态的直积

$$\chi(s_{1z}, s_{2z}) = \chi(s_{1z})\chi(s_{2z}) = \begin{cases} \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) \\ \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2), \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) \end{cases}$$

可以构成 4 个独立的对称或反对称自旋态：

$$\chi_+^1(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)$$

$$\chi_+^2(s_{1z}, s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\uparrow}(2)\chi_{\downarrow}(1)),$$

$$\chi_+^3(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2)$$

$$\chi_-(s_{1z}, s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\uparrow}(2)\chi_{\downarrow}(1))$$

容易证明，它们是总自旋角动量

$$\hat{s}^2 = \left(\hat{s}_1 + \hat{s}_2\right)^2, \quad \hat{s}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$$

的本征态：

	本征态	本征值
对称三重态	χ_+^1	$s = 1, , S_z = \begin{cases} \hbar \\ 0 \\ -\hbar \end{cases}$
	χ_+^2	
	χ_+^3	
反对称单态	χ_-	$s = 0, , S_z = 0,$

问题：两全同费米子体系的自旋波函数是否一定是上述 4 个态之一呢？

回答：若体系取反对称自旋态，必为 χ_- ；若取对称自旋态，可以是 $\chi_+^1, \chi_+^2, \chi_+^3$ 的线形组合，不再是自旋的本征态。

4. 简单全同粒子体系

1) 氦原子

忽略原子核的运动，两电子体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)},$$

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}, \quad \hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

$\hat{H}^{(0)}$ 包含电子动能和电子-原子核相互作用， $\hat{H}^{(1)}$ 是两电子之间相互作用。

由于没考虑 $\hat{L} \cdot \hat{S}$ 耦合，原子态为

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(s_{1z}, s_{2z}).$$

由于没有 $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ 耦合，对称或反对称的自旋态上面已给出。

若不考虑两电子之间相互作用 $\hat{H}^{(1)}$ ，Schrodinger 方程的解为

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1) \psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2), \quad E^{(0)} = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'}, \quad \varepsilon_n = -\frac{m(2e^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

对称或反对称的电子空间波函数为

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \psi^{(0)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)),$$

全反对称的电子总波函数为

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) = \psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{\mp}(s_{1z}, s_{2z}).$$

对于基态，只有对称的空间波函数 $\psi_+^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2)$ ，没有反对称的空间波函数。由于基态不简并，可用微扰论求解 $\hat{H}^{(1)}$ 引起的能量修正，

$$E_+^{(1)} = \int (\psi_+^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2))^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_+^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2.$$

也可用变分法求解。

2) 原子的角动量

考虑激发态。系统的行为由价电子决定，可以看成是由全同价电子构成的

体系。考虑有 2 个价电子的原子。

$$\text{自旋角动量: } \hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$$

$$\text{量子数: } s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, S = 0, 1$$

$$\text{轨道角动量: } \hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2$$

$$\text{量子数: } l_1 = l, l_2 = l, L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 0, \dots, 2l$$

$$\text{总角动量: } \hat{J} = \hat{L} + \hat{S},$$

$$\text{量子数 } J = |L - S|, \dots, L + S = \begin{cases} L & S = 0, \text{自旋反对称} \\ L - 1, L, L + 1 & S = 1, \text{自旋对称} \end{cases}$$

问题：交换对称性对于总角动量的量子数 L, S 有无限制？

两电子体系的总波函数应该是反对称的。空间波函数可分成质心与相对两部分， $\Phi(\vec{R})\Psi(\vec{r})$ 。质心部分 $\Phi(\vec{R})$ ， $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$ ，交换两个电子时， $\vec{R} \rightarrow \vec{R}$ ，是交换对称的。相对部分 $\Psi(\vec{r}) = R_{NL}(r)Y_{LM}(\theta, \varphi)$ ， $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ，交换两个电子时， $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ，交换算符等价于宇称算符，故

$$\hat{P}_{12}Y_{LM}(\theta, \varphi) = \hat{I}Y_{LM}(\theta, \varphi) = (-1)^L Y_{LM}(\theta, \varphi),$$

L 为偶数时，空间波函数是对称的； L 为奇数时，空间波函数是反对称的。故考虑总波函数的反对称要求导致

空间对称，自旋反对称，此时 L 为偶数， $S = 0$ ；

或空间反对称，自旋对称，此时 L 为奇数， $S = 1$ 。

不论何种情形，都有 $L + S$ 为偶数。表明受波函数交换对称性的限制， L 和 S 不能任意组合。

3) Pauli 效应导致的压强

固体中的电子可近似看成是自由费米气体。费米粒子的相空间分布是

Fermi-Dirac 分布:

$$f(k) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$$

$T=0$ 时,

$$f(k) = \theta(\mu - E), \quad k < k_F = \sqrt{2m\mu}, \text{ 费米动量}$$

电子数密度

$$n = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f(k) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

上式中因子 2 是电子有两个自旋态。

能量密度

$$\varepsilon = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} E f(k) = \frac{k_F^5}{10m\pi^2}$$

由热力学关系

$$\varepsilon = -P + \mu n,$$

压强

$$P = \frac{2}{3} \varepsilon.$$

注意: 经典系统的压强在 $T=0$ 时 $P=0$ 。自由量子系统的压强不是由于电子间的相互作用引起的, 也不是由于热运动引起的, 而完全是由于全同粒子效应, 即 *Pauli* 不相容原理引起的, 是量子效应。