

第六章 全同粒子

6.1 Bose子和Fermi子

- 考虑两个粒子，假定粒子 1 处在单粒子态 $|k\rangle$ ，粒子 2 处在单粒子态 $|k'\rangle$ ，则两粒子态可以写为直积形式 $|k\rangle \otimes |k'\rangle$ ，简写为 $|k\rangle|k'\rangle$
- 还可以写出两粒子态 $|k'\rangle|k\rangle$ ，它表示粒子 1 处在 $|k'\rangle$ ，而粒子 2 处在 $|k\rangle$
- 当 $k \neq k'$ 时， $|k\rangle|k'\rangle$ 和 $|k'\rangle|k\rangle$ 不能描写全同粒子，只能用来描写非全同粒子
- 对于全同粒子，无法区分粒子 1 处在 $|k\rangle$ 态还是粒子 2 处在 $|k\rangle$ 态，也就是说，无法区分 $|k\rangle|k'\rangle$ 和 $|k'\rangle|k\rangle$ ，因此两粒子态应该是它们的叠加，即

$$|\psi\rangle = c_1|k\rangle|k'\rangle + c_2|k'\rangle|k\rangle$$

- 定义两个粒子的交换算符 \hat{P} ：

$$\hat{P}|k\rangle|k'\rangle = |k'\rangle|k\rangle$$

- 全同粒子态要满足在 \hat{P} 的作用下不变，即

$$\hat{P}|\psi\rangle = e^{i\theta}|\psi\rangle \Rightarrow c_1|k'\rangle|k\rangle + c_2|k\rangle|k'\rangle = e^{i\theta}(c_1|k\rangle|k'\rangle + c_2|k'\rangle|k\rangle)$$

- 可以解得 $\theta = 0$ 或 π ，相应地 $c_1 = c_2$ 或 $c_1 = -c_2$ 。

6.1 Bose子和Fermi子

- 我们有两种方式通过两个单粒子态的直积来构造满足全同性的两粒子态：

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k\rangle|k'\rangle \pm |k'\rangle|k\rangle)$$

- ❖ 它们都是交换算符 \hat{P} 的本征态，本征值为 ± 1 ，它们在交换作用下分别满足对称（本征值 +1）和反对称（本征值 -1）
- 两类全同粒子：**Bose子**，满足交换对称；**Fermi子**，满足交换反对称。
 - ❖ 具有**整数自旋**的粒子为Bose子，具有**半整数自旋**的粒子为Fermi子。
- 由于全同性，交换两个粒子，多粒子Hamiltonian保持不变，因此

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

- ❖ \hat{P} 和 \hat{H} 有共同本征态，即 \hat{H} 的本征态具有确定的交换对称性。
- **Pauli不相容原理**：两个全同费米子不能占据同一个单粒子态。

如果 $k = k'$ ，则

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k\rangle|k\rangle - |k\rangle|k\rangle) = 0$$

6.1 Bose子和Fermi子

Fermi子多粒子态的表示

- 根据Pauli不相容原理， N 个Fermi子必须占据 N 个单粒子态。在坐标表象下。我们选择如下的 N 粒子的基矢，

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle |\mathbf{r}_2\rangle \cdots |\mathbf{r}_N\rangle$$

多粒子态可以写为

$$|\psi\rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N\rangle$$

量子态的交换对称性可以通过波函数的交换对称性来体现。我们用 k_1, k_2, \cdots, k_N 来标记 N 个单粒子态，由于 Fermi子要满足交换反对称，因此， N 个Fermi子系统的波函数可以写为Slater行列式的形式，

$$\psi_{k_1, k_2, \cdots, k_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{k_1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k_N}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

6.1 Bose子和Fermi子

Bose子多粒子态的表示

- Bose子不受Pauli原理的限制，因此可以有任意多个Bose子占据同一个单粒子态。考虑 N 个Bose子占据 m 个单粒子态，单粒子态上的粒子数分别为 n_1, n_2, \dots, n_m ，满足 $n_1 + n_2 + \dots + n_m = N$ ，多粒子态为

$$|\psi\rangle = \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^m n_i!}{N!}} \sum_P \hat{P}(|1\rangle \cdots |m\rangle)$$

- ❖ 例如，考虑三个全同的 Bose 子占据两个单粒子态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ ，则多粒子态为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sqrt{\frac{2! \times 1!}{3!}} (|1\rangle|1\rangle|2\rangle + |1\rangle|2\rangle|1\rangle + |2\rangle|1\rangle|1\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|1\rangle|1\rangle|2\rangle + |1\rangle|2\rangle|1\rangle + |2\rangle|1\rangle|1\rangle). \end{aligned}$$

6.2 两电子系统

- 两个电子分别用它们的坐标 \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 和自旋量子数 s_{1z} , s_{2z} 来标记。两电子系统的态为

$$|\Psi\rangle = \sum_{s_{1z}, s_{2z}} \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi(\mathbf{r}_1, s_{1z}, \mathbf{r}_2, s_{2z}) |\mathbf{r}_1, s_{1z}\rangle |\mathbf{r}_2, s_{2z}\rangle$$

- 不考虑自旋和空间自由度的耦合，自旋和空间自由度可以分离

$$|\Psi\rangle = \sum_{s_{1z}, s_{2z}} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(s_{1z}, s_{2z}) |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle |s_{1z}, s_{2z}\rangle$$

- 将自旋部分用总自旋 $\hat{s}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2$ 和 $\hat{s}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$ 的共同本征态表示

$$|\Psi\rangle = \sum_{s, s_z} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle |s, s_z\rangle$$

其中 $|s, s_z\rangle$ 包括自旋单重态和自旋三重态。

6.2 两电子系统

- 假定两个电子占据两个自旋无关的单粒子态 $|k_1\rangle, |k_2\rangle$ 。

$$|\Psi\rangle = \sum_{s,s_z} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle |s, s_z\rangle$$

- ❖ 对于自旋单重态，自旋部分交换反对称，则空间部分必须交换对称

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k_1\rangle|k_2\rangle + |k_2\rangle|k_1\rangle)|00\rangle$$

在坐标表象，空间部分 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) + \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1)\phi_{k_1}(\mathbf{r}_2)]$

- ❖ 对于自旋三重态，空间部分必须交换反对称

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|k_1\rangle|k_2\rangle - |k_2\rangle|k_1\rangle) \begin{cases} |11\rangle; \\ |10\rangle; \\ |1, -1\rangle. \end{cases}$$

在坐标表象，空间部分 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) - \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1)\phi_{k_1}(\mathbf{r}_2)]$

6.2 两电子系统

➤ 例题：考虑如下一维势井，

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a; \\ \infty, & x < 0, x > a. \end{cases}$$

势井中有两个全同粒子，粒子间无相互作用。

(1) 如果自旋 $s = 0$ ，写出体系最低两个能级，指出简并度，并给出相应的波函数；

(2) 如果自旋 $s = 1/2$ ，写出体系最低两个能级，指出简并度，并给出相应的波函数。

6.3 交换相互作用

- 交换相互作用是由粒子的全同性所导致的一个量子力学效应
- 以两个电子占据原子内部两个正交的轨道为例，将这两个正交的轨道分别标记为 $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ 和 $\phi_\beta(\mathbf{r})$ ，系统的Hamiltonian为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \hat{H}_{int}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1) + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} + V(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\end{aligned}$$

其中 $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ 和 $\phi_\beta(\mathbf{r})$ 分别为 $\hat{H}_0(\mathbf{r})$ 的本征值为 \mathcal{E}_α 和 \mathcal{E}_β 的两个本征态。

- 两种情况：（1）自旋单重态

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) + \phi_\beta(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)]$$

（2）自旋三重态

$$\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_\beta(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)]$$

这两种量子态都不是系统Hamiltonian 的本征态

6.3 交换相互作用

➤ 我们通过期待值来比较两种量子态能量的高低（相当于将两个电子之间的相互作用看作微扰，做了一阶微扰近似）

❖ 对于轨道对称态（即自旋单重态） $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) + \phi_\beta(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)]$

$$\langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle = \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} + J_{\alpha\beta}$$

❖ 对于轨道反对称态（即自旋三重态） $\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) - \phi_\beta(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)]$

$$\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}$$

其中

$$U_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_\beta(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$
$$J_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_1)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$J_{\alpha\beta}$ 称为交换能，它完全是由电子的全同性所导致的结果

6.3 交换相互作用

- 能量差别是由交换能引起的，可以将交换能看做是自旋空间有效交换作用的本征值。根据

$$\begin{aligned}\langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle &= \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} + J_{\alpha\beta} \\ \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle &= \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}\end{aligned}$$

$$(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = \hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

有效交换作用可以用 $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ 来表示，即

$$\langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle = \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}J_{\alpha\beta} - 2J_{\alpha\beta} \langle \psi_s | \frac{1}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \psi_s \rangle$$

$$\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta + U_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}J_{\alpha\beta} - 2J_{\alpha\beta} \langle \psi_a | \frac{1}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \psi_a \rangle$$

- 因此，可以将交换相互作用写为

$$\hat{H}_{ex} = -2J \left(\frac{1}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{1}{4} \right)$$

- 如果 $J > 0$ ，称为铁磁交换作用，如果 $J < 0$ ，称为反铁磁交换作用

6.3 交换相互作用

➤ 下面我们计算处于原子中两个正交轨道上的电子之间交换相互作用的类型

令 $\Psi(\mathbf{r}) = \phi_\alpha(\mathbf{r})\phi_\beta^*(\mathbf{r})$, 我们有

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\Psi^*(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} d^3r_1 \Psi^*(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{k}) \int d^3r_2 \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \frac{4\pi}{k^2} \Psi(\mathbf{k}) \int d^3r_1 \Psi^*(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{k^2} |\Psi(\mathbf{k})|^2 > 0 \end{aligned}$$

❖ 原子中不同轨道上的电子自旋之间存在铁磁交换作用, 因此在能量简并的轨道之间电子自旋倾向于形成总自旋最大的状态