

# 量子力學

## 第五章：全同粒子

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

*hyang@ustc.edu.cn*

December 1, 2018

# 双粒子体系:

单粒子量子力学体系的状态用波函数  $\psi(\vec{r}, s_3, t)$  描写:

- $\psi(\vec{r}, s_3, t)$  是粒子空间位置坐标  $\vec{r}$ , 自旋角动量  $s_3$  以及时间参数  $t$  的函数.
- $\psi(\vec{r}, s_3, t)$  随时间的演化遵从薛定谔方程:

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

式中,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, \vec{s}, t)$$

- 波函数的统计诠释要求:

$$\sum_{s_z} \int d^3x \left\| \psi(\vec{r}, s_3, t) \right\|^2 = 1$$

若量子力学体系包含两个粒子，则体系的状态应使用如下波函数描写：

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}, t)$$

此处  $\vec{r}_i$  与  $s_{i3}$  分别是第  $i$  个粒子的位置矢量和自旋角动量第三分量 ( $i = 1, 2$ )<sup>1</sup>.

- 波函数  $\Psi$  随时间的演化仍遵从薛定谔方程：

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

但是，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2, t)$$

---

<sup>1</sup>这里的讨论可以平庸地推广到任意多个粒子构成的量子力学体系。

- 按照波函数的统计诠释,

$$\left\| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}, t) \right\|_{d^3x_1 d^3x_2}^2$$

是在体积元  $d^3x_1$  中发现具有自旋  $s_{13}$  的粒子 1 并在  $d^3x_2$  中发现具有自旋  $s_{23}$  的粒子 2 的概率. 归一化条件因此为:

$$\sum_{s_{13}, s_{23}} \int d^3x_1 d^3x_2 \left\| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}, t) \right\|^2 = 1$$

- 以下仅考虑有效势能不显含时间的情形. 此时, 通过分离变量可求得薛定谔方程一组完备的特解:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}, t) = \psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{13}, s_{23}) \exp(-iEt/\hbar)$$

这里,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \right] \psi_E = E \psi_E$$

## 什么是全同粒子？

- 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。自然界里存在着大量的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。
- 涉及相互作用时，还须进一步要求具有上述性质的体系中各个粒子受力情况完全相同。所以，对于由两个粒子构成的全同粒子体系：

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \sum_{i=1}^2 U(\vec{r}_i, \vec{s}_i) + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, |\vec{s}_1 - \vec{s}_2|)$$

即有效势能项关于体系内两个粒子的交换完全是对称的<sup>2</sup>。

---

<sup>2</sup>从而体系完整的 Hamilton 算符也是关于两个粒子的交换具有对称性。

## 全同粒子系的交换对称性：

- 量子力学中全同粒子体系的基本特征是：任何客观测量，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。

### Example:

以氦原子中两个电子组成的体系为例，其 Hamilton 算符为：

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

当交换两个电子的位置坐标、动量与自旋， $\hat{H}$  明显不变。

量子力学理论中，常引入所谓交换算符  $\hat{P}_{ij}$  描写全同粒子系的交换对称性。

- $\hat{P}_{ij}$  是 Hilbert 空间中的线性么正算符：

$$\hat{P}_{ij}^\dagger = \hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ji}$$

但注意到  $\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ji}$ ，我们又有： $\hat{P}_{ij}^\dagger = \hat{P}_{ij}$ ，即交换算符  $\hat{P}_{ij}$  既是么正算符，又是 Hermite 算符。

- 对于  $N$ -粒子体系的波函数  $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$  而言，

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

- 对于由  $N$  个粒子构成的全同粒子系而言，其 Hamilton 算符对于任意两个粒子自由度交换的对称性意味着：

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

亦即  $\hat{P}_{ij}$  是全同粒子系的守恒量算符：

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

全同粒子体系的交换对称性，反映到描写其量子态的波函数上，具有极深刻的物理内涵，据此归纳出了量子力学的第五条基本原理。

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：

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

粒子的全同性意味着  $\Psi$  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:

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

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:

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

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  $\hbar$  之整数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 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.
- ② 凡由自旋角动量的测量值为  $\hbar$  之半奇数倍的粒子组成的全同多粒子体系, 称之为 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.

下面将讨论在忽略粒子间相互作用的情况下如何构造具有完全交换对称性或反对称性的多粒子体系波函数.

## 两个全同粒子组成的体系:

二全同粒子体系的 Hamilton 算符写为:

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2)$$

这里描写两粒子相互作用的 Hamilton 量被忽略了,  $\hat{h}(q)$  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  $\hat{h}(q)$  的本征值方程为:

$$\hat{h}(q)\varphi_k(q) = \epsilon_k\varphi_k(q)$$

$\epsilon_k$  为单粒子能量,  $\varphi_k(q)$  为相应的归一化单粒子波函数,  $k$  代表一组完备的量子数.

现在的问题是：若两个粒子中有一个处在  $\varphi_{k_1}$  态，另一个处在  $\varphi_{k_2}$  态，那么体系的波函数是什么？

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。

于是，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  $k_1 \neq k_2$ ，体系的归一化波函数为：

$$\psi_{k_1 k_2}^S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1) \right]$$

## 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：

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2}^A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

若  $k_1 = k_2 = k$ ，则  $\psi_{kk}^A = 0$ ，即这样的状态是不存在的。这就是著名的泡利不相容原理：

不允许有两个全同的 Fermi 子处于同一单粒子态。

泡利原理是理解原子结构与元素周期表不可缺少的理论基础。

$N$  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  $\varphi_{k_1}$ ， $\varphi_{k_2}$  和  $\varphi_{k_3}$ ，则体系的波函数应表为：

$$\psi_{k_1 k_2 k_3}^A(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_1}(q_3) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_3) \\ \varphi_{k_3}(q_1) & \varphi_{k_3}(q_2) & \varphi_{k_3}(q_3) \end{vmatrix}$$

根据行列式的性质，这样的波函数对于三个粒子中任意两个粒子的交换具有反对称性。

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 子组成的体系是直截了当的.

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:

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

## $N$ 个全同 Bose 子组成的体系：

Bose 子体系不受泡利不相容原理的制约，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  $\varphi_{k_i}$  上 ( $i = 1, 2, \dots, N$ )， $\sum_{i=1}^N n_i = N$ 。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：

$$\psi_{n_1 n_2 \dots n_N}^S \sim \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \left[ \varphi_{k_1}(q_1) \cdots \varphi_{k_1}(q_{n_1}) \varphi_{k_2}(q_{n_1+1}) \cdots \varphi_{k_2}(q_{n_1+n_2}) \cdots \right]$$

这里的  $\mathcal{P}$  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:

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



## 自旋单态与三重态:

中性氦原子有两个电子，研究氦原子的状态涉及到构造两个电子构成体系的自旋态。

设两个电子的自旋角动量算符为  $\hat{S}_1$  和  $\hat{S}_2$ ，则二电子构成的全同粒子体系的总自旋角动量算符定义为：

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$$

由于  $\hat{S}_1$  与  $\hat{S}_2$  分属两个电子，

$$[\hat{S}_{1i}, \hat{S}_{2j}] = 0$$

式中  $i, j = 1, 2, 3$  代表普通 Cartesian 空间的三个直角分量。

由此知， $\hat{S}$  的三个直角分量算符服从角动量算符必须满足的对易关系：

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

令：

$$\hat{S}^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^2$$

则显然有：

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

两个电子构成的全同粒子体系的自旋自由度数目是 2. 既可以选择  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  作为自旋力学量算符完全集合，也可以选择  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  作为自旋力学量算符完全集合。

下面我们求解自旋力学量算符完全集合的共同本征态：

- 选择  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  作为自旋力学量完全集.

$\hat{S}_{13}$  算符在其自身表象中的矩阵表示是

$$\hat{S}_{13} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

显然,  $\hat{S}_{13}$  属于其本征值  $\hbar/2$  的本征矢量是

$$\alpha(1) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

而属于其本征值  $-\hbar/2$  的本征矢量是

$$\beta(1) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

同理,  $\hat{S}_{23}$  也有两个本征值  $\pm\hbar/2$ . 在其自身表象中, 属于这两个本征值的本征矢量分别为  $\alpha(2)$  和  $\beta(2)$ :

$$\alpha(2) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta(2) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

① 朴素地讲,  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  的共同本征态有四个候选者, 即:

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \alpha(1) \otimes \beta(2); \quad \beta(1) \otimes \alpha(2); \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

但是，两个电子构成的体系是全同粒子体系，物理上可接受的波函数必须对于交换电子具有对称性或反对称性。显然，满足全同性原理的自旋态矢量是：

$$\alpha(1) \otimes \alpha(2); \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \quad \beta(1) \otimes \beta(2).$$

和

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$

前者关于交换两个电子对称，后者关于交换两个电子反对称。但其中的两个纠缠态矢量并不是  $(\hat{S}_{13}, \hat{S}_{23})$  的本征矢量：

$$\hat{S}_{13} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) \pm \beta(1) \otimes \alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) \mp \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$

**纠缠态：**

若多粒子体系的波函数不能表达为各单粒子波函数的直积，则这样的波函数描写的状态称为纠缠态。

- 选择  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  作为自旋力学量完全集.

下面证明, 前页所示的满足全同性原理要求的波函数是自旋力学量完全集  $(\hat{S}^2, \hat{S}_3)$  的共同本征态. 显然,

$$\hat{S}_3 \alpha(1) \otimes \alpha(2) = \hbar \alpha(1) \otimes \alpha(2)$$

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

$$\hat{S}_3 \beta(1) \otimes \beta(2) = -\hbar \beta(1) \otimes \beta(2)$$

以及

$$\hat{S}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0$$

验证这四个波函数是  $\hat{S}^2$  的本征态略微繁琐些. 注意到:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$$

以及

$$\sigma_1 \alpha = \beta, \quad \sigma_1 \beta = \alpha, \quad \sigma_2 \alpha = i\beta, \quad \sigma_2 \beta = -i\alpha, \quad \sigma_3 \alpha = \alpha, \quad \sigma_3 \beta = -\beta.$$

我们得到：

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2) &= 2\hbar^2 \alpha(1) \otimes \alpha(2); \\ \hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ &= 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)]; \\ \hat{S}^2 \beta(1) \otimes \beta(2) &= 2\hbar^2 \beta(1) \otimes \beta(2);\end{aligned}$$

和

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)] = 0.$$

所以，对称波函数形成了两电子体系的自旋三重态  $\chi_{1m_s}$ ，

$$\begin{aligned}\chi_{11} &= \alpha(1) \otimes \alpha(2) \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)] \\ \chi_{1,-1} &= \beta(1) \otimes \beta(2)\end{aligned}$$

而反对称波函数形成了自旋单态  $\chi_{00}$ :

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)]$$