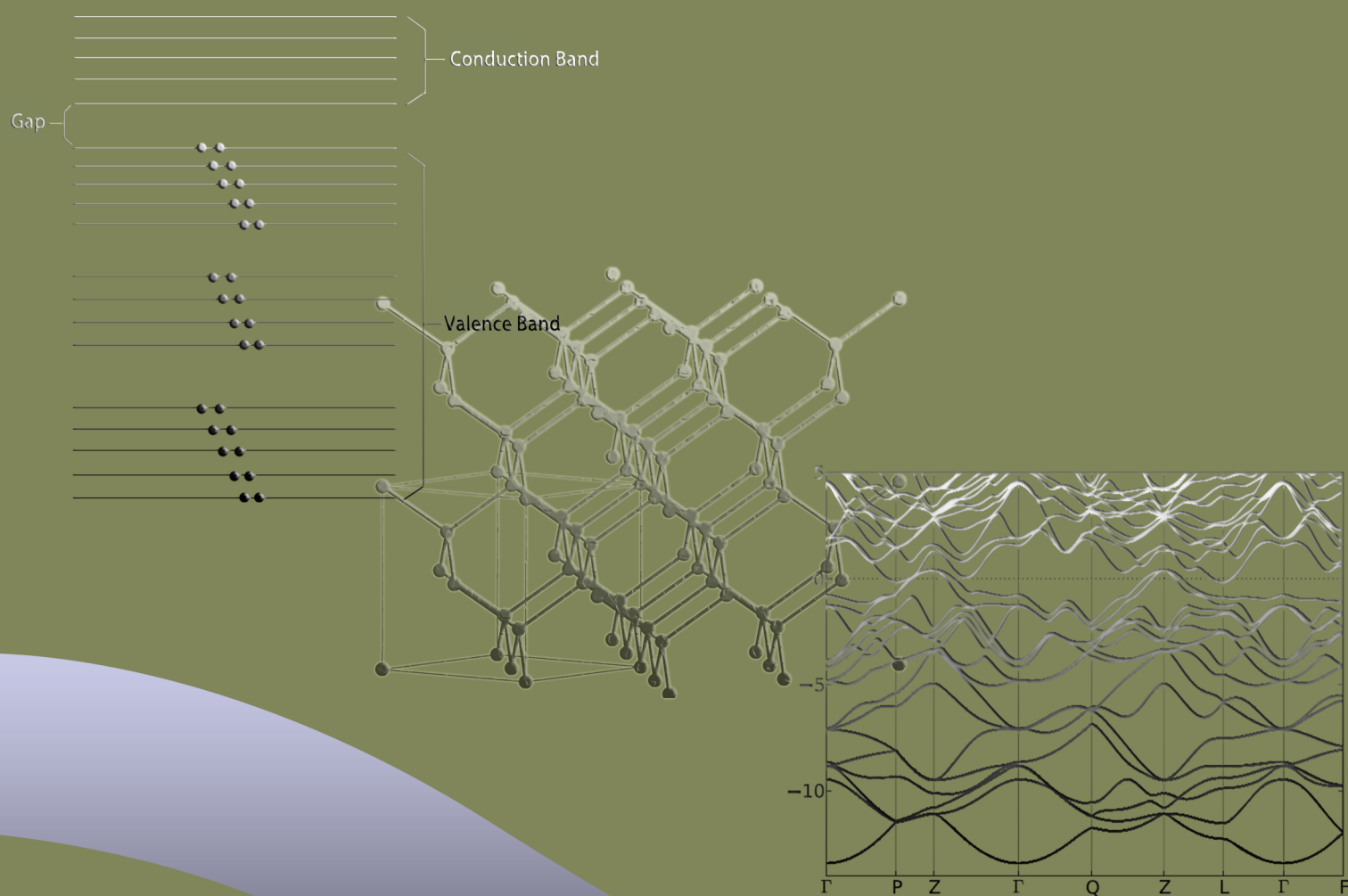


# Queen Mary, University of London

## School of Physics and Astronomy

### 粒子全同性与交换相互作用



## 一、 微观粒子全同性

微观粒子的全同性是量子力学体系的基本原则之一，在量子体系中，观测全同的微观粒子得到相应的实验结果，如果微观粒子是不可分辨的，那么量子力学体系对微观粒子的描述就不允许将微观粒子彼此区分，否则就与实际的实验结果相违背，这就是量子力学描述微观粒子的一个基本原则，考虑两个粒子的情况（下同），如果量子力学描述该体系时将两个粒子分开描述，分别给出两个粒子A、B的波函数： $\phi_A(\mathbf{r}_1)$ 与 $\phi_B(\mathbf{r}_2)$ ，则意味着人为地给出了粒子A位于 $\mathbf{r}_1$ ，同时粒子B位于 $\mathbf{r}_2$ 的概率，也就是说粒子A与B被人为地区分开了，而这是与真实的实验结果相违背的。

所以，描述两个粒子体系的波函数必须同时包含两个粒子的信息——即体系的波函数需具有 $\phi_{A,B}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的形式，而不能像上面叙述的那样分开描述，此时可以给出体系的薛定谔方程：

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) \right] \phi_{A,B}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \phi_{A,B}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1-1)$$

现在问题的关键就是如何从两个单独的波函数出发得到一个整体的体系波函数表达式，这需要给出进一步的约束条件。

## 二、 合适的波函数

第一部分给出了不能分别描述两个粒子这一约束条件，从而体系的波函数必须同时包含两个粒子的信息，但是并不是所有形式的波函数整合都能够作为合适的波函数，譬如选择最简单的形式：

$$\phi_{A,B}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (2-1)$$

将式（2-1）代入（1-1）可得：

$$\left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1) \right] + \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) = E \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (2-2)$$

将式（2-2）展开并重新整理可得：

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1) \right] \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) + \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_2) \right] \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) = E \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (2-3)$$

$\Rightarrow$

$$E_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) + E_2 \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) = E \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (2-4)$$

因此有 $E = E_1 + E_2$ ，也就是说体系的总能量等于两个粒子单独存在时的能量之和，换言之，两个粒子还是被人为区分开了，式（2-1）的整合并不能满足全同粒子不可区分的约束条件。

为给出体系总波函数的合适形式，需要明确全同粒子体系对波函数的一个最重要的约束条件——交换两个粒子的坐标，体系的概率密度不改变，即：

$$|\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 = |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (2-5)$$

$\Rightarrow$

$$|\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\rangle = \pm |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle \quad (2-6)$$



引入宇称算符 (exchange operator)  $\mathcal{P}_{12}$ , 作用是交换两个粒子的坐标, 则式 (2-6) 可以写成:

$$\mathcal{P}_{12}|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = \pm|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle \quad (2-7)$$

也就是说有意义的体系总波函数必须是宇称算符的本征函数, 相应的本征值或为+1 (交换对称), 或为-1 (交换反对称), 将体系波函数 (乘积形式) 的所有全排列 (交换坐标) 进行线性组合可以满足上述的所有要求, 这里给出交换对称与交换反对称的体系波函数形式:

$$|\phi^+\rangle = |\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)\rangle + |\phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2-8)$$

$$|\phi^-\rangle = |\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)\rangle - |\phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (2-9)$$

这里给出的波函数形式还未考虑粒子的自旋, 式 (2-8) 与 (2-9) 给出的只是空间部分波函数形式, 在进一步考虑自旋之后, 可以给出一般性的结论。

### 三、关于自旋

粒子的自旋可进行独立的测量, 也就是说粒子的自旋量子态是与每一个单独的粒子一一对应的, 因此与空间部分的波函数相同, 多电子 (这里仅以电子为例说明) 体系的自旋波函数同样不能人为地区分开描述, 即不能人为地赋予每一个电子确定的自旋 “坐标”, 描述体系自旋的总波函数同样需要同时包含多个电子的信息 (这里以两个电子的体系为例说明)。

给定两个电子单独的自旋波函数的形式:  $\chi_\alpha$  与  $\chi_\beta$ , 满足上述约束条件的体系总自旋波函数有如下四种形式:

$$\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) \quad (3-1)$$

$$\chi_\beta(1)\chi_\beta(2) \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)] \quad (3-3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)] \quad (3-4)$$

将宇称算符分别作用于每一个波函数上很容易得到宇称算符的本征值分别为: 1、1、1、-1, 即式 (3-1) 至 (3-4) 的形式都是满足体系总自旋波函数所必须满足的交换对称性的, 进一步还可以给出四种形式的自旋平方算符与自旋z轴投影算符的本征值, 这里需要给出自旋相关算符的运算规律, 首先  $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ , 所以有:

$$\hat{s}_x = \hat{s}_{1x} + \hat{s}_{2x} \quad (3-5)$$

$$\hat{s}_y = \hat{s}_{1y} + \hat{s}_{2y} \quad (3-6)$$

$$\hat{s}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} \quad (3-7)$$

同时对于自旋平方算符应有:

$$\hat{s}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 \quad (3-8)$$

$$= \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (3-9)$$



并且,

$$\hat{s}_1^2 = s_1(s_1 + 1) = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{3\hbar}{2} = \frac{3}{4}\hbar^2 \quad (3-10)$$

$$\hat{s}_2^2 = s_2(s_2 + 1) = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{3\hbar}{2} = \frac{3}{4}\hbar^2 \quad (3-11)$$

$$2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = 2(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}) \quad (3-12)$$

进一步的计算还需要给出泡利矩阵, 即在自旋自身表象下自旋算符的矩阵形式:

$$\hat{s}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3-13)$$

$$\hat{s}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (3-14)$$

$$\hat{s}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3-15)$$

同时自旋向上与自旋向下的向量形式为:

$$\chi_\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \chi_\beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3-16)$$

在式 (3-13) 至 (3-16) 基础上可以给出下面的结果, 这些结果是进一步给出自旋平方算符本征值以及自旋在z轴投影本征值的基本运算单元:

$$\hat{s}_x \chi_\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_\beta \quad (3-17)$$

$$\hat{s}_x \chi_\beta = \frac{\hbar}{2} \chi_\alpha \quad (3-18)$$

$$\hat{s}_y \chi_\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ i \end{bmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \chi_\beta \quad (3-19)$$

$$\hat{s}_y \chi_\beta = \frac{-i\hbar}{2} \chi_\alpha \quad (3-20)$$

$$\hat{s}_z \chi_\alpha = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_\alpha \quad (3-21)$$

$$\hat{s}_z \chi_\beta = -\frac{\hbar}{2} \chi_\beta \quad (3-22)$$

在式 (3-17) 至 (3-22) 的基础上, 可以计算自旋在z轴投影的本征值 (即 $\hat{s}_z$ 作用在3-1至3-4上得到的本征值):

$$\begin{aligned} \hat{s}_z [\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] &= (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) + \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) \\ &= \hbar[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] \end{aligned} \quad (3-23)$$



同理可得：

$$\hat{s}_z[\chi_\beta(1)\chi_\beta(2)] = -\hbar[\chi_\beta(1)\chi_\beta(2)] \quad (3-24)$$

对于自旋不同向的情况，以式 (3-3) 对应的波函数形式为例：

$$\begin{aligned} \hat{s}_z\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} &= (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(2)\chi_\beta(1) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha(2)\chi_\beta(1) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3-25)$$

同样可以得到：

$$\hat{s}_z\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} = 0 \quad (3-26)$$

于是对于体系总自旋波函数的四种可能的形式，自旋在z轴投影算符作用得到本征值分别为：1、-1、0、0。

下面给出自旋平方算符的本征值（结合式3-10至3-12）：

$$(\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] = \left[\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z})\right][\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] \quad (3-27)$$

式中关键的步骤是计算 $\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x}$ 、 $\hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y}$ 以及 $\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}$ 的本征值，应有：

$$\begin{aligned} \hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x}[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] &= \frac{\hbar}{2}\chi_\beta(1) \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\beta(2) \\ &= \frac{\hbar^2}{4}\chi_\beta(1)\chi_\beta(2) \end{aligned} \quad (3-28)$$

同时有：

$$\begin{aligned} \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y}[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] &= \frac{i\hbar}{2}\chi_\beta \cdot \frac{i\hbar}{2}\chi_\beta \\ &= -\frac{\hbar^2}{4}\chi_\beta(1)\chi_\beta(2) \end{aligned} \quad (3-29)$$

$$\begin{aligned} \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] &= \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha \cdot \frac{\hbar}{2}\chi_\alpha \\ &= \frac{\hbar^2}{4}\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) \end{aligned} \quad (3-30)$$

将式 (3-28) 至 (3-30) 带入式 (3-27) 可得：

$$\hat{s}^2[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] = 2\hbar^2[\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2)] \quad (3-31)$$

经历与式 (3-27) 至 (3-31) 同样的过程，可以得到其他三个总自旋波函数形式对应的 $\hat{s}^2$ 本征值：

$$\hat{s}^2[\chi_\beta(1)\chi_\beta(2)] = 2\hbar^2[\chi_\beta(1)\chi_\beta(2)] \quad (3-32)$$

$$\hat{s}^2\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} = 2\hbar^2\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} \quad (3-33)$$

$$\hat{s}^2\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)]\right\} = 0[\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)] \quad (3-34)$$



由此得到了与式(3-1)至(3-4)四种总自旋波函数形式对应的 $\hat{s}^2$ 算符的本征值分别为：2、2、2、0，由于自旋平方算符本征值为： $\hat{s}^2 = s(s+1)$ ，因此四种自旋波函数的自旋算符本征值应分别为：1、1、1、0，结合自旋在 $z$ 轴投影算符( $\hat{s}_z$ )的本征值，可以得到一个结论，考虑粒子的全同性对自旋波函数的耦合作用，两电子体系的自旋波函数耦合成全态或三态，分别对应总自旋本征值为0或1的情况，前者在 $z$ 轴的投影只有一个值0，因此称为单态，而后者在 $z$ 轴的投影本征值可以有三个（分别对应三种不同的波函数形式——式3-1至3-3），因此称为三态。

#### 四、 费米子、玻色子与泡利不相容原理

对于一个真实的体系，总体波函数当然要同时考虑空间与自旋部分，对于自旋部分而言，按照自旋为整数还是半整数可以将粒子分为玻色子（自旋整数）或者费米子（自旋半整数），而从总体波函数的角度看，费米子与玻色子的总体波函数对称性有本质区别，前者为交换反对称，后者为交换对称，交换对称性的不同，使得费米子与玻色子的排布规律有着本质区别，其中起到关键作用的就是泡利不相容原理。

对于费米子而言，总体波函数的交换反对称性要求波函数具有如下的形式：

$$|\psi^-\rangle = |\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (4-1)$$

这里的波函数 $\psi$ 即同时包含了空间与自旋部分，从式(4-1)可以看出，若要获得非零的波函数形式，不允许两个粒子的波函数完全相同（ $\psi_A \neq \psi_B$ ），也就是说，对于费米子而言，不允许两个（或两个以上）粒子处于完全相同的量子态上，这就是泡利不相容原理，特殊情况，如果两个粒子的空间波函数完全相同，则不允许两个粒子的自旋同向，也正是由于泡利不相容原理的作用，费米子才不会出现玻色子独有的现象——玻色-爱因斯坦凝聚。对于玻色子而言，情况完全不同，总体波函数的交换对称性使得波函数具有如下的形式：

$$|\psi^+\rangle = |\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2)\rangle + |\psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (4-2)$$

因此对于两个粒子的波函数没有任何限制，即体系允许两个粒子处于完全相同的量子态上。

#### 五、 交换相互作用

如前所述，给出两粒子体系的总波函数形式：

$$|\psi^\pm\rangle = |\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2)\rangle \pm |\psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (5-1)$$

给定两粒子体系的哈密顿量 $\hat{H}$ ，结合式(5-1)给出的波函数形式，可以给出体系能量平均值的表达式：

$$\begin{aligned} \langle \psi^\pm | \hat{H} | \psi^\pm \rangle &= \langle \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) \rangle \pm \langle \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &\quad \pm \langle \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &= 2(\langle \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) \rangle \pm \langle \psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1) \rangle) \end{aligned} \quad (5-2)$$



从式5-2中可以看出，前一项两粒子坐标未经交换，因此是与经典的库伦力作用相对应的体系能量，而后一项中两粒子的坐标进行了交换，所对应的能量与经典作用没有对应关系，正是这一项被定义为**交换相互作用**，通过交换相互作用，全同粒子体系的总能量在经典作用的基础上有一定的附加值，这一部分附加值就是量子体系与经典体系的区别所在，需要指出的是，由于总体波函数对交换对称性的要求（交换对称或者交换反对称），因此虽然Hamilton算符并不直接作用在自旋上，能量平均值还是会受到自旋状态的影响，具体地说，以式-（5-2）为例，如果式中的两个波函数是针对电子的，那么由第三部分的讨论知道，两个电子体系的自旋波函数有交换对称（三态）与交换反对称（单态）的区别，如果是前者（三态，交换对称），那么空间部分波函数就应该是交换反对称的，此时按照式-（5-2）给出的计算式计算能量平均值时应该取负号，反之如果自旋部分波函数是交换反对称的（单态），那么空间部分波函数就应该是交换对称的，式-（5-2）应取正号，从这里的讨论可以看出，自旋三态的体系能量比自旋单态的能量低（轨道角动量与自旋角动量耦合的Hund定则）！简而言之，体系波函数交换对称性的要求，使得自旋间接地对体系的能量有所贡献，这部分贡献反映在计算上，就引出了交换相互作用的概念。

另外还有一点需要指出，三态给出的两个电子的三种状态中，有两种是自旋同向的，从另一个角度看，两个电子自旋同向一定是交换对称的（属于三态），因此自旋同向有使体系的能量的降低的趋势，但是这并不意味着自旋同向是更稳定的，相反这恰恰意味着自旋同向的状态本身是能量高的（不稳定的），从经典的等效效果来看，这意味着两个电子在空间上彼此的远离（由于库仑力的作用，远离的两个电子当然是具有更低能量的），这就从能量的角度给出了对于Pauli不相容原理的理解！

