第七章　　二次量子化

§30 全同粒子系统的Hilbert空间

量子力学的基本原理原理5：描写全同粒子系统的态矢量对于任意一对粒子的对调，必须是对称的或反对称的。

研究全同粒子的理论方法：二次量子化，利用产生算符和消灭算符（creation and annihilation operators）在对称化的Hilbert空间中处理全同粒子系统的一种方法。

§30-1 对称化的基矢

一、*n*粒子系统的Hilbert空间

设有一全同粒子系统由n个粒子组成。描写粒子变量的编号为**1,2,…*n*** 。若第i个粒子的**Hilbert**空间为$R^{(i)}$，则整个n粒子系统的**Hilbert**空间是n个单粒子空间的直积空间：

$$R_n' = R^{(1)} \otimes R^{(2)} \otimes \cdots \otimes R^{(n)}$$

用字母B代表单粒子的一组完备的物理量，

$b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots$ 代表这组物理量各组不同的本征值。

B的本征值可以是连续的，也可以是离散的。

设第i个粒子相应的本征矢量为$\left|b^{\alpha}\right\rangle_i, \left|b^{\beta}\right\rangle_i, \cdots, \left|b^{\nu}\right\rangle_i, \cdots$

则这些本征矢量的全体，就是$R^{(\mathrm{i})}$中的一组基矢。

整个系统的**Hilbert**空间 $R_n{}'$ 中的基矢是

各个单粒子空间基矢的直积：$\left|b^{\alpha}\right\rangle_1 \left|b^{\beta}\right\rangle_2 \cdots \left|b^{\nu}\right\rangle_n$

其中 $b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots, b^{\nu}$ 取本征值组的各种可能排列；

基矢的总数是单粒子空间基矢数目***n***次幂，比如单粒子空间有两基矢：$\left|b^{\alpha}\right\rangle, \left|b^{\beta}\right\rangle$

则两粒子空间有4个基矢，即

$$\left|b^{\alpha}\right\rangle_1 \left|b^{\beta}\right\rangle_2 \qquad \left|b^{\alpha}\right\rangle_1 \left|b^{\alpha}\right\rangle_2$$

$$\left|b^{\beta}\right\rangle_1 \left|b^{\beta}\right\rangle_2 \qquad \left|b^{\beta}\right\rangle_1 \left|b^{\alpha}\right\rangle_2$$

二、对称化基矢

构造对称（反对称）矢量组成的空间，方法如下：

$$\left|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\right\rangle_S=\frac{1}{n!}\sum_P P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_n$$

$$\left|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\right\rangle_A=\frac{1}{n!}\sum_P (-1)^p P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_n$$

其中$\boldsymbol{P}$是一个算符，作用是对粒子编号**1,2,…*n***取一种排列；取和号下面的$\boldsymbol{P}$表示对一切排列取和；$\boldsymbol{p}$表示置换次数。

例如，对于2个全同粒子的空间：

$$\left|2;b^{\alpha}b^{\beta}\right\rangle_S=\frac{1}{2!}\sum_P P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2=\frac{1}{2!}(\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2+\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_1)$$

$$\left|2;b^{\alpha}b^{\beta}\right\rangle_A=\frac{1}{2!}\sum_P (-1)^p P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2=\frac{1}{2!}(\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2-\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_1)$$

对于3个全同粒子空间：

$$\begin{aligned}\left|3;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\right\rangle_S=\frac{1}{3!}\sum_P P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_3=\frac{1}{3!}(&\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_3+\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_3\left|b^{\gamma}\right\rangle_2+\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_1\left|b^{\gamma}\right\rangle_3\\&+\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_3\left|b^{\gamma}\right\rangle_1+\left|b^{\alpha}\right\rangle_3\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_1+\left|b^{\alpha}\right\rangle_3\left|b^{\beta}\right\rangle_1\left|b^{\gamma}\right\rangle_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left|3;b^{\alpha}b^{\beta}b^{\gamma}\right\rangle_A=\frac{1}{3!}\sum_P (-1)^p P\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_3=\frac{1}{3!}(&\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_3-\left|b^{\alpha}\right\rangle_1\left|b^{\beta}\right\rangle_3\left|b^{\gamma}\right\rangle_2-\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_1\left|b^{\gamma}\right\rangle_3\\&+\left|b^{\alpha}\right\rangle_2\left|b^{\beta}\right\rangle_3\left|b^{\gamma}\right\rangle_1-\left|b^{\alpha}\right\rangle_3\left|b^{\beta}\right\rangle_2\left|b^{\gamma}\right\rangle_1+\left|b^{\alpha}\right\rangle_3\left|b^{\beta}\right\rangle_1\left|b^{\gamma}\right\rangle_2)\end{aligned}$$

写成一个统一的形式，称之为对称化基矢：

$$\left|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\right\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{P}\varepsilon^{p}P\left|b^{\alpha}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_{n}$$

对**Bose**子取 $\varepsilon=1$ ，对**Fermi**子 $\varepsilon=-1$

描写的是在***n***个粒子中，有一个粒子处于 b^{α} 态，

一个处于 b^{β},一个处于态 b^{ν} ……，的状态。

三、说明

1. 对称化基矢（**30.4**）没有进行归一化。**1/n!**表示求和共有**n!**项。

2. 对于**Bose**子系统，$b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 中可以有几个相等，它们在（**30.4**）式左边基矢符号内的次序可以任意；对于**Fermi**子系统，由于 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 之间每对调一次，基矢要改变符号，故这些***b***中不能有相同的，这正是**Pauli**不相容原理。

3. 并不是在基矢中 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 分别取一切值的都是不同的基矢，其中有不少基矢实际上是相同的，例如对三粒子系统，对称的 $|3;b^1b^2b^3>$和$|3;b^1b^3b^2>$是相同的基矢，而反对称的$|3;b^1b^2b^3>$和$|3;b^1b^3b^2>$则相差一个负号，用其中一个做基矢就不必用第二个了。因此可以说，在基矢 $\left|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\right\rangle$ 中，$\boldsymbol{n}$ 个$\boldsymbol{b}$值的每一种组合（而不是排列）代表一个基矢。

4. 对整个系统的态矢量而言，**Bose** 子系统用对称的态矢量描写，**Fermi**子系统用反对称的态矢量描写。但常有这种情况，电子系统的整个**Hilbert**空间可以写成位形**Hilbert**空间$\boldsymbol{R_C}$和自旋**Hilbert**空间$\boldsymbol{R_S}$的直积：

$$R = R_C \otimes R_S$$

使整个态矢量反对称可有两种情况：$\boldsymbol{R_C}$对称，$\boldsymbol{R_S}$反对称；$\boldsymbol{R_C}$反对称，$\boldsymbol{R_S}$对称，所以尽管电子是**Fermi**子，研究对称的自旋空间仍是必要的。

§30-2 正交归一化关系和完全性关系

在系统的直积空间中所确定的对称化基矢为

$$\left|n;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\right\rangle=\frac{1}{n!}\sum_{P}\varepsilon^{p}P\left|b^{\alpha}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_{n}$$

由于这些***b***值是单粒子算符***B***的本征值，而***b***可以有离散谱，亦可以有连续谱。约定写成连续谱的积分形式，若***b***有离散谱，将各式中的积分理解为取和即可。

一、正交归一化关系

取任一基左矢 $\left\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} \cdots b^{\nu'} \right| = \frac{1}{n!} \sum_{P'} \varepsilon^{p'} P' {}_1\left\langle b^{\alpha'} \right| {}_2\left\langle b^{\beta'} \right| \cdots {}_n\left\langle b^{\nu'} \right|$

这个基矢与上述基右矢的内积可以写为

$$\left\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} \cdots b^{\nu'} \middle| n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu} \right\rangle$$
$$= \frac{1}{(n!)^2} \sum_{P'} \sum_{P} \varepsilon^{p'} \varepsilon^{p} P' P \; {}_1\left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle_1 \, {}_2\left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\beta} \right\rangle_2 \cdots {}_n\left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle_n$$

此式可进一步化简：先令 $b^{\alpha'}, b^{\beta'}, \cdots$

等按原次序不动，进行**P**操作，即取 $b^{\alpha}, b^{\beta}, \cdots, b^{\nu}$

的一切排列，得出**n!**项，这些项之和称为第**1**组，是

$$\sum_{P} \varepsilon^{p} P \; {}_1\left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle_1 \, {}_2\left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\beta} \right\rangle_2 \cdots {}_n\left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle_n$$

其次，进行一次*p*’操作，取 $b^{\alpha'},b^{\beta'},\cdots b^{\nu'}$ 的另一个排列后固定不动，再全部取 $b^{\alpha},b^{\beta},\cdots,b^{\nu}$ 的一切排列各项之和，称为第2组（n!项），依次类推，共有n!组（每组n!项，所以一共有(n!)²项）。

例如：2个全同粒子

第一组：$\sum_P \varepsilon^p P_1\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_2 = {}_1\underline{\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_2} + \varepsilon^1{}_1\underline{\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_2}$

第二组：

$$\sum_P \varepsilon^1\varepsilon^p P_1\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_2 = \varepsilon^1{}_1\underline{\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_2} + \varepsilon^1\varepsilon^1{}_1\underline{\left\langle b^{\beta'}\middle|b^{\beta}\right\rangle_{12}\left\langle b^{\alpha'}\middle|b^{\alpha}\right\rangle_2}$$

这样，第1组中的任何一项都能在第2组中找到相等的一项，由此得出结论，第2组和第1组完全相等。同样，第3、4组等与第1组完全相等。这样（30.5）式右边双取和号下的值等于第一组（30.6）式的$n!$倍，（30.5）式变为

$$
\begin{aligned}
&\left\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} \cdots b^{\nu'} \middle| n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&= \frac{1}{n!} \sum_{P} \varepsilon^{p} P \, {}_1\left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle_1 \, {}_2\left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\beta} \right\rangle_2 \cdots {}_n\left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle_n
\end{aligned}
$$

由于对单粒子来说，$\langle b^{\alpha'} | b^{\alpha} \rangle = \delta\left(b^{\alpha'} - b^{\alpha}\right), \cdots$

则 $$\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} \cdots b^{\nu'} | n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu} \rangle$$
$$= \frac{1}{n!} \sum_{P} \varepsilon^{p} P \delta\left(b^{\alpha'} - b^{\alpha}\right) \delta\left(b^{\beta'} - b^{\beta'}\right) \delta\left(b^{\nu'} - b^{\nu}\right)$$

这就是对称化基矢的正交归一化关系。

二、内积定理

一个***n***粒子系统两基矢内积与**(*n*-1)**粒子系统两基矢内积的关系。

$$
\begin{aligned}
&\left\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n; b^{\alpha} b^{\beta} b^{\gamma} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&= \frac{1}{n}\Big(\left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \left\langle n-1; b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n-1; b^{\beta} b^{\gamma} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&\quad + \varepsilon \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \left\langle n-1; b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n-1; b^{\alpha} b^{\gamma} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&\quad + \varepsilon^{2} \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\gamma} \right\rangle \left\langle n-1; b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n-1; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&\quad + \cdots + \varepsilon^{n-1} \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\nu} \right\rangle \left\langle n-1; b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n-1; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\mu} \right\rangle \Big)
\end{aligned}
$$

证明：根据（30.7）有

$$
\begin{aligned}
&\left\langle n; b^{\alpha'} b^{\beta'} b^{\gamma'} \cdots b^{\nu'} \middle| n; b^{\alpha} b^{\beta} b^{\gamma} \cdots b^{\nu} \right\rangle \\
&= \frac{1}{n!} \sum_P \varepsilon^p P \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \cdots \left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle \\
&= \frac{1}{n} \Bigg[\left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \frac{1}{(n-1)!} \sum_P \varepsilon^p P \left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \left\langle b^{\gamma'} \middle| b^{\gamma} \right\rangle \cdots \left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle \\
&\quad + \varepsilon \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \frac{1}{(n-1)!} \sum_P \varepsilon^p P \left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \left\langle b^{\gamma'} \middle| b^{\gamma} \right\rangle \cdots \left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle \\
&\quad + \varepsilon^2 \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\gamma} \right\rangle \frac{1}{(n-1)!} \sum_P \varepsilon^p P \left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \left\langle b^{\gamma'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \cdots \left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\nu} \right\rangle + \cdots \\
&\quad + \varepsilon^{n-1} \left\langle b^{\alpha'} \middle| b^{\nu} \right\rangle \frac{1}{(n-1)!} \sum_P \varepsilon^p P \left\langle b^{\beta'} \middle| b^{\alpha} \right\rangle \left\langle b^{\gamma'} \middle| b^{\beta} \right\rangle \cdots \left\langle b^{\nu'} \middle| b^{\mu} \right\rangle \Bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=\frac{1}{n}\Big(&\langle b^{\alpha'}|b^{\alpha}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\beta}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&+\varepsilon\langle b^{\alpha'}|b^{\beta}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\gamma}\cdots b^{\nu}\rangle\\
&+\varepsilon^{2}\langle b^{\alpha'}|b^{\gamma}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\nu}\rangle+\cdots\\
&+\varepsilon^{n-1}\langle b^{\alpha'}|b^{\nu}\rangle\langle n-1;b^{\beta'}b^{\gamma'}\cdots b^{\nu'}|n-1;b^{\alpha}b^{\beta}\cdots b^{\mu}\rangle\Big)
\end{aligned}
$$

三、完全性关系

设 $|\Psi\rangle$ 是$\boldsymbol{n}$粒子直积空间$\boldsymbol{R}_{\mathbf{n}}$中的一个对称化矢量，

其对称化特点可以表现为 $P|\Psi\rangle=\varepsilon^{p}|\Psi\rangle$

按全部基矢进行展开，有

$$|\Psi\rangle=\left|b^{\alpha}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_{n}c_{1}+\left|b^{\alpha'}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta'}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu'}\right\rangle_{n}c_{2}+\cdots$$

把上式两边对粒子编号取排列$\boldsymbol{P}$，并对全部不同排列取和，同时加上符号因子 ε^{p} ，即

$$\sum_{P}\varepsilon^{p}P|\Psi\rangle=\sum_{P}\varepsilon^{p}P\left|b^{\alpha}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu}\right\rangle_{n}c_{1}+\sum_{P}\varepsilon^{p}P\left|b^{\alpha'}\right\rangle_{1}\left|b^{\beta'}\right\rangle_{2}\cdots\left|b^{\nu'}\right\rangle_{n}c_{2}+\cdots$$

根据对称化基矢的定义，等号右边每一项都是对称化基矢的n!倍，而左边则是$|\Psi\rangle$的n!倍，

$$|\Psi\rangle = \left|n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu}\right\rangle c_1 + \left|n; b^{\alpha'} b^{\beta'} \cdots b^{\nu'}\right\rangle c_2 + \cdots$$

说明直积空间R'_n中的任何一个对称化矢量都是对称化基矢的叠加，即在直积空间中取出了对称和反对称的两个子空间后，在这子空间外再没有对称的或反对称的矢量存在，所取的对称化基矢$\left|n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu}\right\rangle$对$n$粒子系统（全同粒子）是完全的。

完全性关系：

$$\iint \cdots \int db^{\alpha} db^{\beta} \cdots db^{\nu} \left|n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu}\right\rangle \left\langle n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu}\right| = 1$$

这样，就以单粒子算符**B**为基础建立了一个***n***粒子系统的对称化的**Hilbert**空间，其中的对称化基矢为

$$\left| n; b^{\alpha} b^{\beta} \cdots b^{\nu} \right\rangle$$

以这组基矢上的分量描写对称化的矢量，称为对称化的**B**表象。