全同粒子

粒子的可区分性

“凡物莫不相异”　莱布尼茨

经典物理的所有物体都是可以区分的。

* “空间”是物理对象“位置”的自然沿拓，
  是由占据它的粒子来定义的。
* 粒子（或质点）具有不可入性，
  可根据物理对象的空间位置来区分它们

量子力学中“轨道”没有物理意义，

* 波函数要涵盖整个坐标空间
* 多粒子体系，态叠加原理并没有要求两个粒子出现在空间同一点的几率密度为零

两个物体是否可以在同一时刻处于同一状态?

量子化的后果

量子化将导致全同粒子

定义为所有物理属性（质量、电荷、自旋等）完全相同的粒子。

$$\text{自旋 } (s)\text{：} 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\cdots$$

$$\text{电荷 } (e)\text{：} \pm 1,\ \pm 2,\ \pm\frac{2}{3},\ \pm\frac{1}{3},\cdots$$

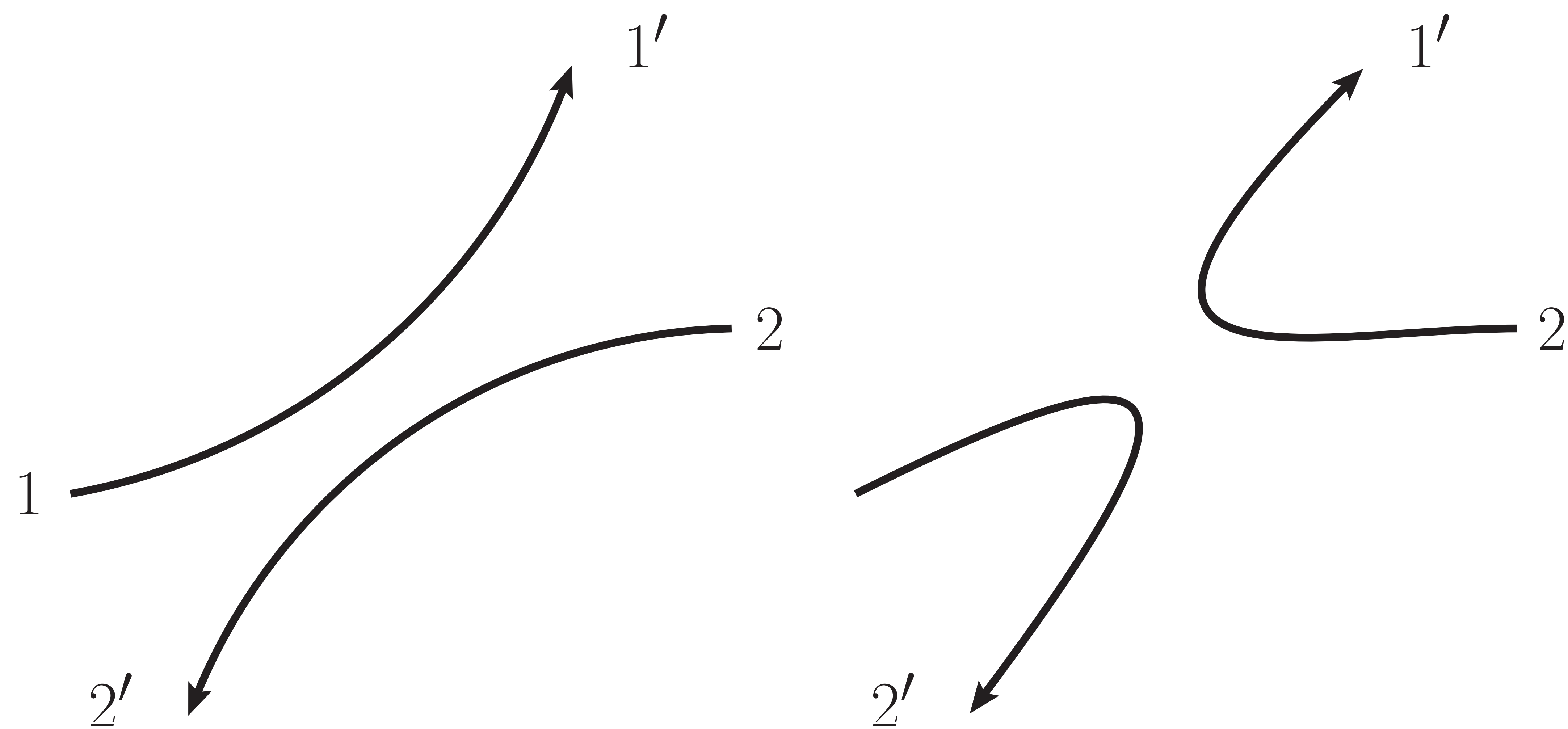
$$\text{弱荷 } (I)\text{：} \pm\frac{1}{2}$$

$$\text{质量 } (M)\text{：} m_e,\ m_p,\cdots$$

宇宙中所有电子的质量、自旋和电荷等诸般属性完全相同。

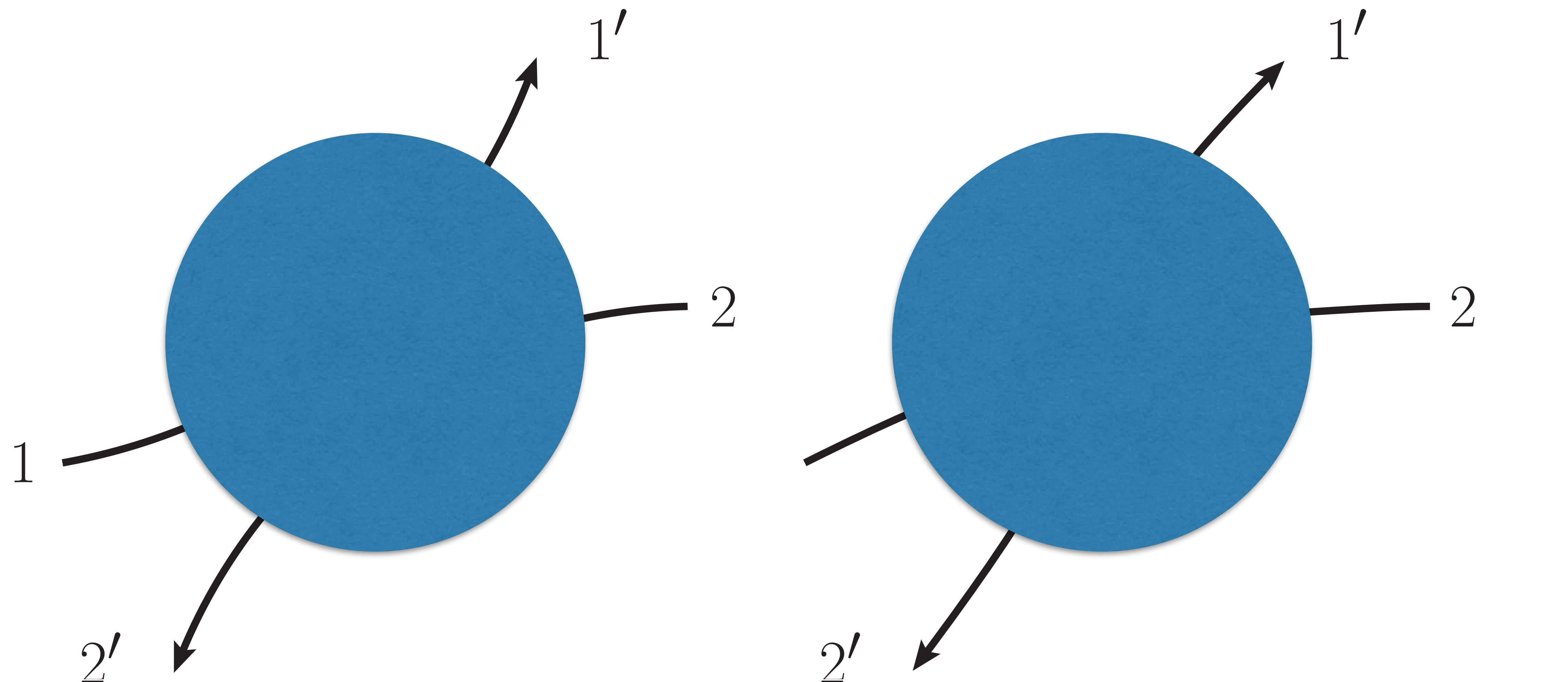
内禀属性完全相同的粒子是否可以处于相同状态?

全同粒子的不可区分性



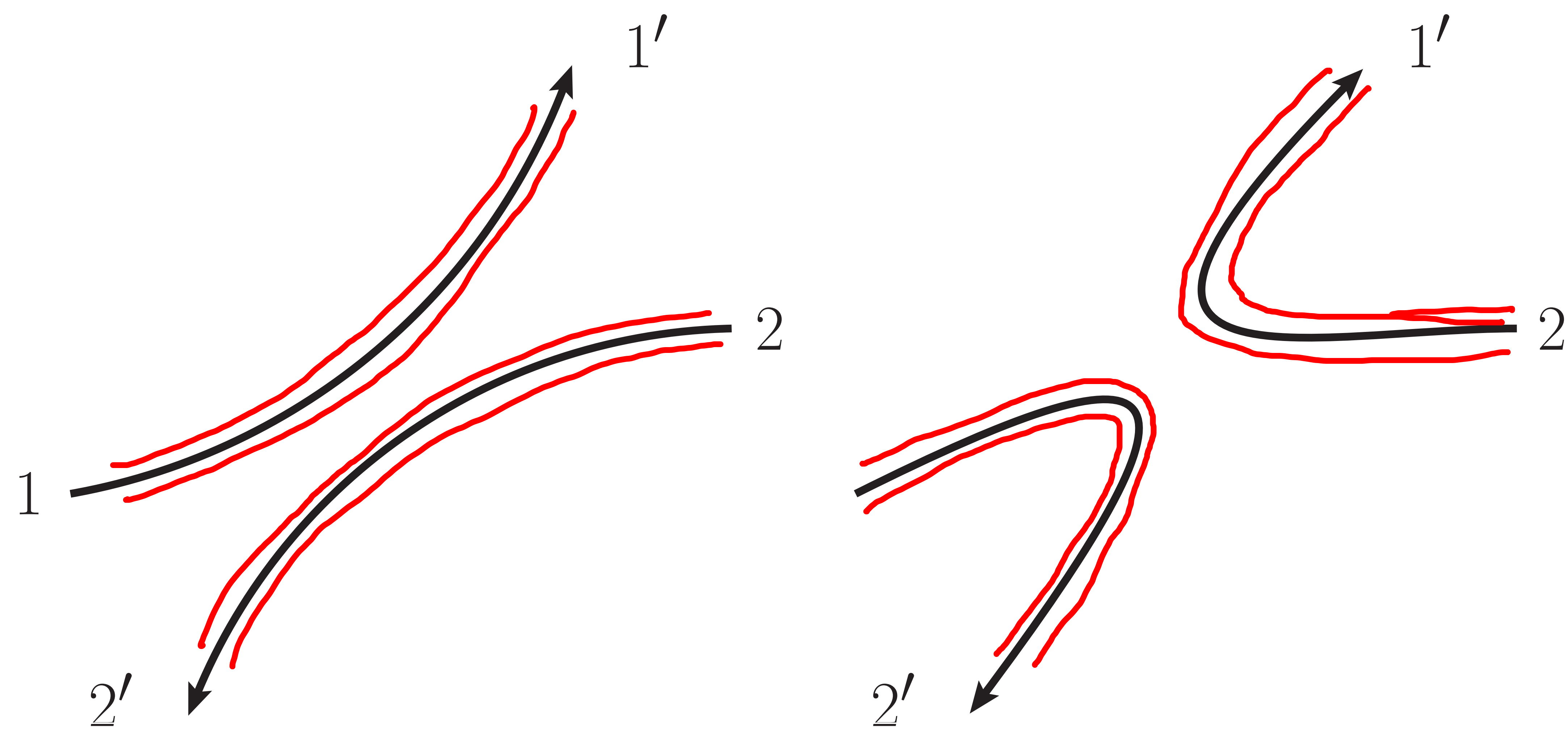
经典物理中两条不同的轨迹

全同粒子的不可区分性



两粒子的德布罗意波重叠区域，我们无法区分

全同粒子的不可区分性



两个粒子间距远大于它们各自的德布罗意波长

红线代表粒子的波包所覆盖的范围

全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

例子：一维谐振子势中运动的两个全同粒子

$$\hat{H} = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} \equiv \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_2^2$$

$$\hat{h}\phi_n(x) = \varepsilon_n(x)\phi_n(x) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\phi_n(x)$$

两粒子都处于基态时 $E_0 = \hbar\omega$

$$\Phi_0(x_1, x_2) = \phi_0(x_1)\phi_0(x_2)$$

两粒子体系处于第一激发态时 $E_1 = 2\hbar\omega$

$$\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) \text{ or } \phi_0(x_1)\phi_1(x_2).$$

全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

例子：一维谐振子势中运动的两个全同粒子

$$\hat{H} = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} \equiv \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_2^2$$

态叠加原理

$$\Phi(x_1, x_2) = \lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)$$

存在多个态函数对应于同一个物理状态，

我们无法确定何种线性组和形式

才是描述物理体系的正确形式

全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

在$\Phi_1(x_1,x_2)$波函数中测量两粒子的坐标位置$\hat{x}_1\otimes\hat{x}_2$

$$
\begin{aligned}
& \langle\hat{x_1}\otimes\hat{x}_2\rangle \\
= & \langle\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)+\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)|\hat{x}_1\hat{x}_2|\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)+\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)\rangle \\
= & \langle\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)|\hat{x}_1\hat{x}_2|\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)\rangle+\langle\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)|\hat{x}_1\hat{x}_2|\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)\rangle \\
+ & \langle\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)|\hat{x}_1\hat{x}_2|\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)\rangle+\langle\mu\phi_0(x_1)\phi_1(x_2)|\hat{x}_1\hat{x}_2|\lambda\phi_1(x_1)\phi_0(x_2)\rangle \\
= & \quad\lambda^*\mu\langle\phi_1(x_1)|\hat{x}_1|\phi_0(x_1)\rangle\langle\phi_0(x_2)|\hat{x}_2|\phi_1(x_2)\rangle \\
& +\lambda\mu^*\langle\phi_0(x_1)|\hat{x}_1|\phi_1(x_1)\rangle\langle\phi_1(x_2)|\hat{x}_2|\phi_0(x_2)\rangle
\end{aligned}
$$

$$\hat{x}\phi_n(x)=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n}\phi_{n-1}+\sqrt{n+1}\phi_{n+1}\right)$$

$$\langle\hat{x}_1\otimes\hat{x}_2\rangle=\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\lambda^*\mu+\lambda\mu^*\right)=\frac{\hbar}{m\omega}\Re(\lambda^*\mu)$$

λ和μ
可观测
物理量
并非
任意

全同粒子体系的波函数

量子理论预言的不确定性

在$\Phi_1(x_1, x_2)$波函数中测量两粒子的坐标位置$\hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2$

$$\langle \hat{x}_1 \otimes \hat{x}_2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(\lambda^* \mu + \lambda \mu^*) = \frac{\hbar}{m\omega}\Re(\lambda^* \mu)$$

但量子理论没有提供λ和μ的任何信息

理论具有不确定性或不完备，

我们只有在固定 λ和 μ 后才能做理论预言。

非常幸运地是，自然界仅仅允许$\lambda = \pm\mu$，

这里正负号取决于粒子的属性

置换算符

为了描述两粒子体系，即使它们是不可区分的全同粒子，我们仍然需要对粒子进行编号，例如称之为粒子1和粒子2。当然这个编号没有任何物理意义，任何可观测物理量都不应该依赖于粒子编号。

定义 $\{|k\rangle\}$ 为 $\mathcal{H}_1$ 空间基矢，$\{|n\rangle\}$是 $\mathcal{H}_2$ 空间基矢，

双粒子体系的希尔伯特空间是$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

两粒子波函数是

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |k\rangle \otimes |n\rangle \equiv \sum_{k,n} C_{k,n} |1:k;2:n\rangle$$

置换算符

定义交换算符$\hat{P}_{12}$，它作用在全同粒子体系波函数上会将粒子编号1和2交换（$1 \leftrightarrow 2$）

$$\hat{P}_{12}\,|1:k;2:n\rangle = |2:k;1:n\rangle$$

因为任何实验结果都不依赖于具体粒子编号，
交换操作后的波函数应该和交换之前波函数等价，
最多仅仅差一个相位因子

$$|2:k;1:n\rangle = e^{i\delta}\,|1:k;2:n\rangle$$

态叠加原理要求这个相位因子和具体波函数无关，对物理体系进行两次连续置换操作后就会回到物理体系原始状态

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{I} \qquad e^{i\delta} = \pm 1$$

$$\hat{P}_{12}\,|1:k;2:n\rangle = \pm\,|1:k;2:n\rangle$$

置换算符是运动常数

$$\hat P_{12}\hat H(\vec r_1,\vec r_2)\psi(\vec r_1,\vec r_2,t)=\hat H(\vec r_2,\vec r_1,t)\psi(\vec r_2,\vec r_1,t)$$

$$=\hat H(\vec r_2,\vec r_1,t)\hat P_{12}\psi(\vec r_1,\vec r_2,t)$$

$$\Rightarrow\quad \hat P_{12}\hat H(\vec r_1,\vec r_2,t)=\hat H(\vec r_2,\vec r_1,t)\hat P_{12}$$

如果

$$\hat H(\vec r_1,\vec r_2,t)=\hat H(\vec r_2,\vec r_1,t)\quad\Rightarrow\quad\left[\hat P_{12},\hat H(\vec r_1,\vec r_2,t)\right]=0$$

在初始时刻全同粒子构成的物理体系处于某个置换对称态，在此后任意时刻，物理体系都将处于此置换对称态中——量子动力学遵从全同原理

对称或反对称的波函数

含有两个全同粒子的系统，当置换两全同粒子时，
系统的波函数是对称的或反对称的，

$$|\psi\rangle = \sum_{k,n} C_{k,n} |1:k;2:n\rangle, \qquad C_{k,n} = \pm C_{n,k}$$

对称波函数：

$$|\psi_S\rangle \propto \sum_{k,n} C_{k,n} \left(|1:k;2:n\rangle + |2:k;1:n\rangle\right),$$

$$\hat{P}_{12} |\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle$$

反对称波函数：

$$|\psi_A\rangle \propto \sum_{k,n} C_{k,n} \left(|1:k;2:n\rangle - |2:k;1:n\rangle\right),$$

$$\hat{P}_{12} |\psi_S\rangle = - |\psi_S\rangle$$

泡利不相容原理

为了解释原子周期结构，泡利提出“不相容原理”

（物理学中最简单、最基本的物理规律）

“没有两个电子可以占据同一个量子态”。

费米和狄拉克进而给出了更一般的形式：

自然界中所有粒子都可以归于如下两类粒子：

（1）自旋为整数的玻色子，
其波函数在置换操作下是对称的；

（2）自旋为半整数的费米子，
其波函数在置换操作下是反对称的。

考虑两个全同粒子构成的量子系统。忽略两者之间的相互作用，则此两粒子系统的哈密顿算符为

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

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

设一个粒子处于 ϕ_{k_1} 而另一个粒子处于 ϕ_{k_2}，则 $\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$ 和 $\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)$ 两种波函数组会都对应于能量 $\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}$。

I）玻色子情况：波函数是对称的

$k_1 \neq k_2$ 时，

$$\begin{aligned}
\psi^{(S)}_{k_1 k_2}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) + \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \hat{P}_{12}\right)\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)
\end{aligned}$$

$k_1 = k_2 = k$ 时，$\phi^{(S)}_{kk}(q_1, q_2) = \phi_k(q_1)\phi_k(q_2)$

考虑两个全同粒子构成的量子系统。忽略两者之间的相互作用，则此两粒子系统的哈密顿算符为

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

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

设一个粒子处于 ϕ_{k_1} 而另一个粒子处于 ϕ_{k_2}，则 $\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)$ 和 $\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)$ 两种波函数组会都对应于能量 $\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}$。

2）费米子情况：波函数是反对称的

$k_1 \neq k_2$ 时，

$$\begin{aligned}
\psi^{(A)}_{k_1 k_2}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2) - \phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) \\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \hat{P}_{12}\right)\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)
\end{aligned}$$

$k_1 = k_2 = k$ 时， $\psi^{(A)}_{kk} = 0$

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\ \psi(\xi_1,\ \xi_2) + \psi(\xi_2,\ \xi_1)\right]$$

$$\psi_a(\xi_1,\ \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\ \psi(\xi_1,\ \xi_2) - \psi(\xi_2,\ \xi_1)\right]$$

$$\begin{aligned}
\psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \quad &= \quad \frac{1}{\sqrt{6}}\Big[\ \psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \\
&\qquad + \ \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)\Big], \\
\psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \quad &= \quad \frac{1}{\sqrt{6}}\Big[\ \psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \\
&\qquad - \ \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1)\Big].
\end{aligned}$$

示例 1

两个全同自由粒子，令其动量分别为 $\hbar\vec{k}_\alpha$ 和 $\hbar\vec{k}_\beta$ 下面讨论它们的空间相对位置的几率分布。

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

a) 没有置换对称性（非全同粒子）

在一个粒子周围，半径在 $(r, r+dr)$ 的球壳内找到另一个粒子的几率为

$$r^2 dr \int |\phi_k(\vec{r})|^2 d\Omega = \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3} = 4\pi r^2 P(r) dr$$

$P(r)$ → 常数

示例 1

(b) 交换反对称：当粒子 $1 \leftrightarrow 2$ 交换时，$\vec{r} \to -\vec{r}$，反对称波函数为

$$\phi_k^{(A)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \hat{P}_{12})\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{i\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r}),$$

由此计算可得

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 P^{(A)}(r)dr &= r^2 dr \int |\phi_k^{(A)}(r)|^2 d\Omega = \frac{2r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\int \sin^2(\vec{k}\cdot\vec{r})d\Omega \\ &= \frac{2r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin^2(kr\cos\theta)\sin\theta d\theta \\ &= \frac{4\pi r^2 dr}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right], \end{aligned}$$

即

$$P^{(A)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right].$$

示例 1

a) 无置换对称性（非全同粒子）

$$P_k(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$$

b) 置换反对称（全同费米子）

$$P_k^{(A)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 - \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

c) 置换对称（全同玻色子）

$$P_k^{(s)}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left[1 + \frac{\sin(2kr)}{2kr}\right]$$

当 $r \to \infty$ 时，三者没有差别。

示例 2

元素周期表

H^{1} $1s^{1}$ $^{2}S_{1/2}$																	He^{2} $1s^{2}$ $^{1}S_{0}$
Li^{3} $2s^{1}$ $^{2}S_{1/2}$	Be^{4} $2s^{2}$ $^{1}S_{0}$											B^{5} $2p^{1}$ $^{2}P_{1/2}$	C^{6} $2p^{2}$ $^{3}P_{0}$	N^{7} $2p^{3}$ $^{4}S_{3/2}$	O^{8} $2p^{4}$ $^{3}P_{2}$	F^{9} $2p^{5}$ $^{2}P_{3/2}$	Ne^{10} $2p^{6}$ $^{1}S_{0}$
Na^{11} $3s^{1}$ $^{2}S_{1/2}$	Mg^{12} $3s^{2}$ $^{1}S_{0}$											Al^{13} $3p^{1}$ $^{2}P_{1/2}$	Si^{14} $3p^{2}$ $^{3}P_{0}$	P^{15} $3p^{3}$ $^{4}S_{3/2}$	S^{16} $3p^{4}$ $^{3}P_{2}$	Cl^{17} $3p^{5}$ $^{2}P_{3/2}$	Ar^{18} $3p^{6}$ $^{1}S_{0}$
K^{19} $4s^{1}$ $^{2}S_{1/2}$	Ca^{20} $4s^{2}$ $^{1}S_{0}$	Sc^{21} $3d^{1}$ $^{2}D_{3/2}$	Ti^{22} $3d^{2}$ $^{3}F_{2}$	V^{23} $3d^{3}$ $^{4}F_{3/2}$	Cr^{24} $4s^{1}3d^{5}$ $^{7}S_{3}$	Mn^{25} $3d^{5}$ $^{6}S_{5/2}$	Fe^{26} $3d^{6}$ $^{5}D_{4}$	Co^{27} $3d^{7}$ $^{4}F_{9/2}$	Ni^{28} $3d^{8}$ $^{3}F_{4}$	Cu^{29} $4s^{1}3d^{10}$ $^{2}S_{1/2}$	Zn^{30} $3d^{10}$ $^{1}S_{0}$	Ga^{31} $4p^{1}$ $^{2}P_{1/2}$	Ge^{32} $4p^{2}$ $^{3}P_{0}$	As^{33} $4p^{3}$ $^{4}S_{3/2}$	Se^{34} $4p^{4}$ $^{3}P_{2}$	Br^{35} $4p^{5}$ $^{2}P_{3/2}$	Kr^{36} $4p^{6}$ $^{1}S_{0}$
Rb^{37} $5s^{1}$ $^{2}S_{1/2}$	Sr^{38} $5s^{2}$ $^{1}S_{0}$	Y^{39} $4d^{1}$ $^{2}D_{3/2}$	Zr^{40} $4d^{2}$ $^{3}F_{2}$	Nb^{41} $5s^{1}4d^{4}$ $^{6}D_{1/2}$	Mo^{42} $5s^{1}4d^{5}$ $^{7}S_{3}$	Tc^{43} $5s^{1}4d^{6}$ $^{6}D_{9/2}$	Ru^{44} $5s^{1}4d^{7}$ $^{5}F_{5}$	Rh^{45} $5s^{1}4d^{8}$ $^{4}F_{9/2}$	Pd^{46} $5s^{0}4d^{10}$ $^{1}S_{0}$	Ag^{47} $5s^{1}4d^{10}$ $^{2}S_{1/2}$	Cd^{48} $4d^{10}$ $^{1}S_{0}$	In^{49} $5p^{1}$ $^{2}P_{1/2}$	Sn^{50} $5p^{2}$ $^{3}P_{0}$	Sb^{51} $5p^{3}$ $^{4}S_{3/2}$	Te^{52} $5p^{4}$ $^{3}P_{2}$	I^{53} $5p^{5}$ $^{2}P_{3/2}$	Xe^{54} $5p^{6}$ $^{1}S_{0}$

Element	1s	2s	2p			Configuration
H	↑					$(1s)^1$
He	↑↓					$(1s)^2$
Li	↑↓	↑				$(1s)^2(2s)^1$
Be	↑↓	↑↓				$(1s)^2(2s)^2$
B	↑↓	↑↓	↑			$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

示例 2

不相容原理和元素周期表

示例 3

一维无限深势阱（长度为L）中的多个电子

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

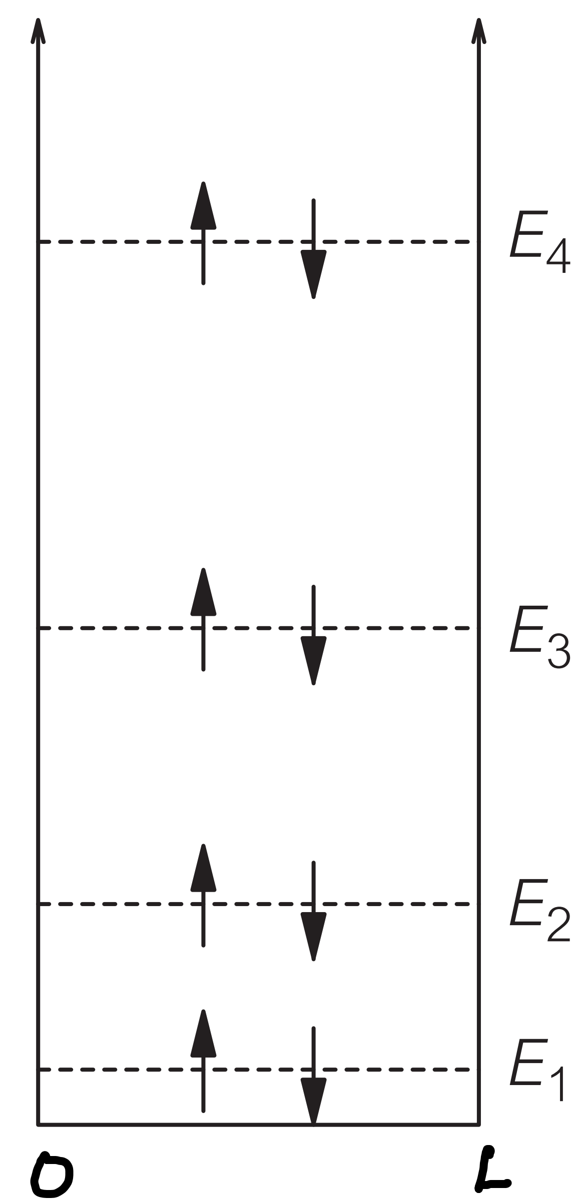
$$E_{\text{tot}} = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\right) N_e \quad \text{(without exclusion principle)}$$

$$E_{\text{tot}} = 2 \sum_{n=1}^{N_{\max}} E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \sum_{n=1}^{N_{\max}} n^2$$

$$N_{\max} = N_e/2$$

$$\sum_{n=1}^{N_{\max}} n^2 = \frac{N_{\max}(N_{\max}+1)(2N_{\max}+1)}{6} \approx \frac{N_{\max}^3}{3}$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \left(\frac{N_{\max}^3}{3}\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{24mL^2} N_e^3 \quad \text{(with exclusion principle)}$$



示例 3

一维无限深势阱（长度为L）中的多个电子

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$E_{\text{tot}} = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\right) N_e \quad \text{(without exclusion principle)}$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \left(\frac{N_{\text{max}}^3}{3}\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{24mL^2} N_{\text{e}}^3 \quad \text{(with exclusion principle)}$$

$$\frac{E_{\text{tot}}(\text{with exclusion})}{E_{\text{tot}}(\text{without exclusion})} \approx \frac{N_e^2}{12}$$