chapter 13 (3rd edition)

Chapter 8 N-particle systems.

古典中，若有 N 個質点

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(x_1, x_2, \ldots, x_N)$$

一個自然的推廣到量子世界為：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar^2}{2m_i}\frac{d^2}{dx_i^2} + V(x_1, \ldots, x_N)$$

其波函數自然為 $x_1, x_2, \ldots x_N$ 之函數 $\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N, t)$
且滿足

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N, t)$

$$= \left\{-\hbar^2\left[\frac{1}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \cdots + \frac{1}{2m_N}\frac{\partial^2}{\partial x_N^2}\right] + V(x_1, \ldots, x_N)\right\}\Psi(x_1, \ldots, x_N, t)$$

注意，此時 $\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}$ ∴ $[p_i, x_j] = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij}$

即不同粒子之 $[p_i, x_j] = 0$，其動量與位置可以分別準確的測量！

而 $|\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N, t)|^2$ 之意義自然被推廣為

找到 particle 1 在 x_1，particle 2 在 x_2，…，particle N 在 x_N 之機率密度。

二個特例：

(i) 有平移對稱之系統：如沒有外力（外場）

此時，系統之行為 $\boxed{\text{與原點之選取無關}}$！

即 $x_i \to x_i + d$, $i = 1, 2, \ldots, N$

皆不變！

因此，$U(x_1, x_2, \ldots, x_N)$

$$= U(\underbrace{x_1 - x_2, x_1 - x_3, \ldots}_{\text{any pair } (x_n, x_m)}, x_{N-1} - x_N)$$

(ii) Pairwise potential (2-body force)

$$U(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} W(x_i)}_{\text{外力位能}} + \sum_{i>j} V(x_i - x_j)$$

如在多電子原子中之電子：外力位能 = 原子核正電荷之位能

$$V(x_i - x_j) = \text{電子－電子互斥力} \quad \frac{e^2}{|x_i - x_j|}$$

* 動量守恆為平移對稱之結果

在古典中，若 $U = U(x_1 - x_2, x_1 - x_3, \ldots, x_{N-1} - x_N)$

則 $\because \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{dP_i}{dt} = -\frac{d}{dx_i} U(x_1 - x_2, \ldots, x_{N-1} - x_N)$

由此式求和可得

$$\frac{d}{dt}\sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} V(x_1-x_2, \cdots x_{N-1}-x_N) = 0 \quad — ①$$

右因為零之原因為任何一個變數之微分 $\frac{\partial}{\partial x_i} V(\underbrace{x_1-x_2}_{u_1}, \ldots, \underbrace{x_{N-1}-x_N}_{u_{\frac{N(N-1)}{2}}})$

皆可寫為对 u_K 的微分

$\because$ 每一個 $u_K = x_i - x_j$ $\therefore$ $\frac{\partial}{\partial x_i} V + \frac{\partial V}{\partial x_j}$

$$= \underbrace{\frac{\partial V}{\partial u_K} - \frac{\partial V}{\partial u_K}}_{=0} + \cdots$$

即互相 cancel! ⇐ 其實，這就是作用力=反作用力! 的結果

例： $V = U(\underbrace{x_1-x_2}_{u}, \underbrace{x_1-x_3}_{v}, \underbrace{x_2-x_3}_{w})$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} V &= \frac{\partial U}{\partial u} + \frac{\partial U}{\partial v} \\ \frac{\partial U}{\partial x_2} &= -\frac{\partial U}{\partial u} + \frac{\partial U}{\partial w} \\ \frac{\partial U}{\partial x_3} &= -\frac{\partial U}{\partial v} - \frac{\partial V}{\partial w} \end{aligned}\right\} \therefore \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0$$

$\therefore$ ①式 $\Rightarrow$ $\sum_i m_i \frac{dx_i}{dt}$ = 常數，即總動量守恆！

在量子力學中，總動量守恆也成立，事實上，反而比較容易證明。

由 $H\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N) = E\,\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N)$ — ②

$H(x_1,\ldots,x_N)$

$x_i \to x_i+a$, $\because H(x_1,\ldots x_N) = H(x_1+a,\ldots,x_N+a)$

$\therefore$ ② 式在 $x_i \to x_i+a$ 之變換下

$$H(x_1,x_2,\ldots,x_N)\,\Psi_E(x_1+a,x_2+a,\ldots,x_N+a) = E\,\Psi_E(x_1+a,x_2+a,\ldots,x_N+a)$$ — ③

$\because \Psi_E(x_1+a,x_2+a,\ldots) = \Psi_E(x_1,x_2,\ldots)$

$$+\,a\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N)$$

$\therefore$ ② + ③ $\Rightarrow$ $$a\,\hat{H}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_i}\right)\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N)$$

$$= aE\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_i}\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N)$$

$$= a\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_i}\hat{H}\Psi_E(x_1,x_2,\ldots x_N)$$

若定義:
$$\hat{P} \equiv \frac{\hbar}{i}\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{N}\hat{P}_i$$

$$\therefore (\hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H})\,\Psi_E(x_1,x_2,\ldots,x_N) = 0$$ — ④

因為任一 $\Psi(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_N)$ 皆可以 $\Psi_E(x_1,\ldots x_N)$ 展開

故 ④式 implies $[\hat{H},\hat{P}]\,\Psi(x_1,\ldots,x_N) = 0$ for any Ψ

$\therefore [\hat{H},\hat{P}] = 0$ 因此 $\dfrac{d\langle P\rangle}{dt} = \dfrac{i}{\hbar}\langle [H,P]\rangle = 0$

$\therefore P$ 為 constant of motion. 在過程中是守恆的

以上的結果事實上可以被推廣為：

对稱 ⇒ Conservation law

例：平移对稱 ⇒ 動量守恒

我們將來會看到：旋轉对稱 ⇒ 角動量守恒 ‥

* The two-particle system

2個質点之系統為最簡單的多質点系統，當二個質点沒有交互作用時

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2}\right)$$

此時能量之 eigenstate $\psi_E(x_1, x_2)$ 滿足

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2}\right)\psi_E(x_1, x_2) = E\,\psi_E(x_1, x_2) \quad -①$$

⇒ separable : $\psi_E(x_1, x_2) = \phi_1(x_1)\,\phi_2(x_2)$

物理上，⇒ $P(x_1, x_2) = P(x_1)\,P(x_2)$，表示二質点彼此独立！

$$① \Rightarrow \frac{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_1^2}\phi_1(x_1)}{\phi_1(x_1)} + \frac{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_2^2}\phi_2(x_2)}{\phi_2(x_2)} = E$$

$$\therefore \left.\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_1^2}\phi_1(x_1) &= E_1\,\phi_1(x_1) \\ \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_2^2}\phi_2(x_2) &= E_2\,\phi_2(x_2) \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \phi_1(x_1) &\propto e^{ik_1x_1} \\ \phi_2(x_2) &\propto e^{ik_2x_2} \end{aligned}$$

且 $E = E_1 + E_2$ $\qquad E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m},\ E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m}$

因此, $\psi_E(x_1,x_2) = C e^{i(k_1x_1+k_2x_2)}$

以上的解，也可以用質心系統來看：

$$x = x_1 - x_2 \qquad\qquad x_1 = X_{CM} + \frac{m_2}{M}x$$

$$X_{CM} = \frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2} \qquad > \qquad x_2 = X_{CM} - \frac{m_1}{M}x$$

$$k_1x_1+k_2x_2 = k_1\left(X_{CM}+\frac{m_2}{M}x\right) + k_2\left(X_{CM}-\frac{m_1}{M}x\right)$$

$$= \underbrace{(k_1+k_2)}_{K} X_{CM} + \underbrace{\frac{1}{M}(m_2k_1-m_1k_2)}_{k}\, x.$$

$\hbar K$ = total momentum

$\hbar k = \frac{1}{M}(m_2p_1 - m_1p_2)$ 為描述 x_1-x_2 之動量

↳ $k_1 = k + \frac{m_1}{M}K$

$k_2 = -k + \frac{m_2}{M}K$

此時

$$E = \frac{\hbar^2k_1^2}{2m_1}+\frac{\hbar^2k_2^2}{2m_2}$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(k+\frac{m_1}{M}K\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(-k+\frac{m_2}{M}K\right)^2$$

$$= \frac{\hbar^2K^2}{2M} + \frac{\hbar^2k^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right) = \frac{\hbar^2K^2}{2M}+\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$$ ← reduced mass

Note that $\frac{\hbar k}{\mu} = \frac{p_1}{m_1}-\frac{p_2}{m_2} = v_1 - v_2$

以上質心与相对座標 x_1-x_2 之 decomposition 在二質點間有位能 $V(x_1-x_2)$ 時仍成立：

$$\frac{d}{dx_1} = \frac{m_1}{M}\frac{d}{dX_{CM}} + \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d}{dx_2} = \frac{m_2}{M}\frac{d}{dX_{CM}} - \frac{d}{dx}$$

$$\frac{1}{2m_1}\frac{d^2}{dx_1^2}+\frac{1}{2m_2}\frac{d^2}{dx_2^2}$$

$$=\frac{1}{2m_1}\left[\left(\frac{m_1}{M}\right)^2\frac{d^2}{dX_{CM}^2}+\frac{d^2}{dx^2}+\frac{2m_1}{M}\frac{d^2}{dX_{CM}dx}\right]$$

$$+\frac{1}{2m_2}\left[\left(\frac{m_2}{M}\right)^2\frac{d^2}{dX_{CM}^2}+\frac{d^2}{dx^2}-\frac{2m_2}{M}\frac{d^2}{dX_{CM}dx}\right]$$

$$=\frac{1}{2M}\frac{d^2}{dX_{CM}^2}+\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\therefore \quad \hat{H}\,\Psi_E(x_1,x_2)=E\,\Psi_E(x_1,x_2)$$

$$\Rightarrow\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dX_{CM}^2}}_{H(X_{CM})}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)}_{H(x)}\right]\Psi_E(X_{CM},x)=E\,\Psi_E(X_{CM},x)$$

$$\therefore \Psi_E=e^{iKX_{CM}}\phi_E(x)\rightarrow\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\frac{P_{CM}}{\hbar}X_{CM}}\phi_E(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\phi_E(x)=\underbrace{\left(E-\frac{\hbar^2K^2}{2M}\right)}_{\varepsilon}\phi_E(x)$$

<u>Identical particles</u>:

所謂的 identical particles，是指實驗上無法測出其中之區別的 particles
內在
(intrinsic difference)

在古典中，沒有所謂的 indistinguishable 之特性，因為我們

總是可以追蹤每一個質點，由其位置，動量定出每一個質點。

所以，雖然同一種質點(如電子)都長的一樣，在古典上，它們仍是可以被區分的！

(i) observable 層次

在量子物理中，質點的可分辨性表現在 labelling：

首先在 Hamiltonian 中要無法區分 1 和 2，即 1 和 2 的角色一樣。

如：two-particle system 中

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(x_1, x_2)$$

identical particle，$m_1 = m_2 = m$，且 $V(x_1,x_2) = V(x_2,x_1)$

即 $P_{12}H = H(x_2,x_1)P_{12} = H(x_1,x_2)P_{12}$，$\underline{[P_{12},H]=0}$ ⇐ 任何可測之量 $\hat{O}$ 也必須 $[P_{12},\hat{O}]=0$

$P_{12} \equiv$ exchange operator，exchange 1 和 2 之 label.

(ii) wave function 層次

其次，若以 1 和 2 來標示二個 identical particle (且不可分辨)，則那一個 particle 是 1 (或 2) 並沒有意義！

(這和古典不同，古典中，我們仍可以想像 1 和 2 各走各的而指定這個質點為 1，那個質點為 2)

例如：若 $\psi(x_1,x_2) = e^{-x_1^2}\sin x_2$，$x_1$ 所描述之質點以 $e^{-x_1^2}$ 描述

而 x_2 ...... 以 $\sin x_2$ 〃〃

這種情況下，x_1 和 x_2 是可被區分的！

所以，若 x_1, x_2 要不被區分，最單 Schrödinger 方程式之解就必須再處理。

例如： $H=\frac{p_1^2}{2m}+V(x_1)+\frac{p_2^2}{2m}+V(x_2)$ $V(x)=$ 無限位能井 $0<x<a$

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2+\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\right]$$

如若 $\psi(1,2)=\psi(2,1)$

若簡單的寫，$\psi=A\sin\frac{n\pi}{a}x_1\sin\frac{n\pi}{a}x_2$ 則顯然的 x_1 與 x_2 有不同的行為可以被區分！ ∵ $[H, P_{12}]=0$ ∴ 可以取 H 及 P_{12} 之共同eigenstate $P_{12}\psi=\lambda\psi$

那麼如何讓 x_1 與 x_2 無法被區分？ $P(x_1,x_2)=P(x_2,x_1)$ ⇒ $\psi(x_1,x_2)=e^{i\theta}\psi(x_2,x_1)$

自然界是很奇妙的，結果是： ∵ $P_{12}^2=\mathbb{1}$, ∴ P_{12} 之eigenvalues $=\pm1$ (才使得)

給定一個波函數，$\psi(x_1,x_2)$，$\psi_S=\frac{1}{N_S}(\psi(x_1,x_2)+\psi(x_2,x_1))$

⇒ $P_{12}=\mathbb{1}$ (對稱)

(機率不變)

$\psi_A=\frac{1}{N_A}(\psi(x_1,x_2)-\psi(x_2,x_1))$ ⇒ $P_{12}=-\mathbb{1}$ (反對稱)

N_A, N_S = normalization factor

換句話說，大自然中之粒子 (identical particle) 不是反對稱的
同種 全同粒子

就是對稱的！

仔細的想一想：由於全同粒子之 $[\hat{H}, P_{12}]=0$

∴若 $\psi(x_1,x_2)$ 為解

$$\hat{H}(x_1,x_2)\psi(x_1,x_2)=E\psi(x_1,x_2)$$

則 ∵ $\hat{H}(x_2,x_1)\psi(x_2,x_1)=E\psi(x_2,x_1)$

⇒ $\hat{H}(x_1,x_2)\psi(x_2,x_1)=E\psi(x_2,x_1)$

所以 $\psi(x_2,x_1)$ 也是解 (exchange degeneracy)

因此，這裏有新的 degeneracy，即固定的 E 下，$\psi(x_1,x_2)$, $\psi(x_2,x_1)$ 皆為解，構成二個選擇 (alternative)！

正如双狭縫干涉實驗一般，真正的解為二者之組合！實驗告訴我們只有二種：

交換 $1 \leftrightarrow 2$

相加 $\psi_S(x_1,x_2) \propto \psi(x_1,x_2)+\psi(x_2,x_1)$, $+$

相減 $\psi_A(x_1,x_2) \propto \psi(x_1,x_2)-\psi(x_2,x_1)$ $-$

這就是所謂的交換干涉，可由實驗驗証(見圖8-1)

交換任二個質點下之对稱(symmetry)或反对稱(antisymmetry)的特性為質點之内在特性！(intrinsic)

它和粒子的一個内在量子數 spin (s) 有密切的關係，為自然界的一個重要的定律，Pauli principle

(i) spin $= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots$ antisymmetry ⇒ fermions，交換任二粒 ⇒ (-1)

導至所謂的 Fermi-Dirac statistics

如：电子, proton, neutron, ...

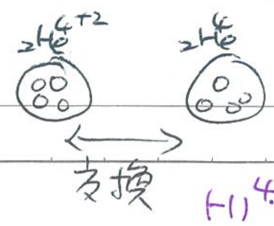
(ii) spin $= 0, 1, 2, 3 \ldots$ symmetry ⇒ bosons ⇒ ... $(+1)$

如：光子，聲子，pion 等.

註：spin是一個粒子的内在角動量，它的簡介 ⇒ 下學期

⇒ 只能為 $\frac{1}{2} \times$ integer.

Composite object：由組成之粒子的個数決定



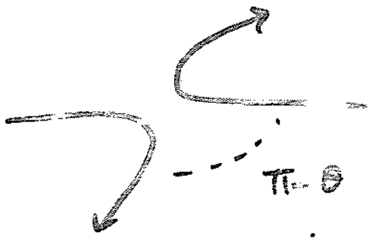
如 $_2He^4$ 有2個 proton 及2個 neutron

偶數個 Fermion ⇒ ∴ $_2He^4$ 為 Boson.

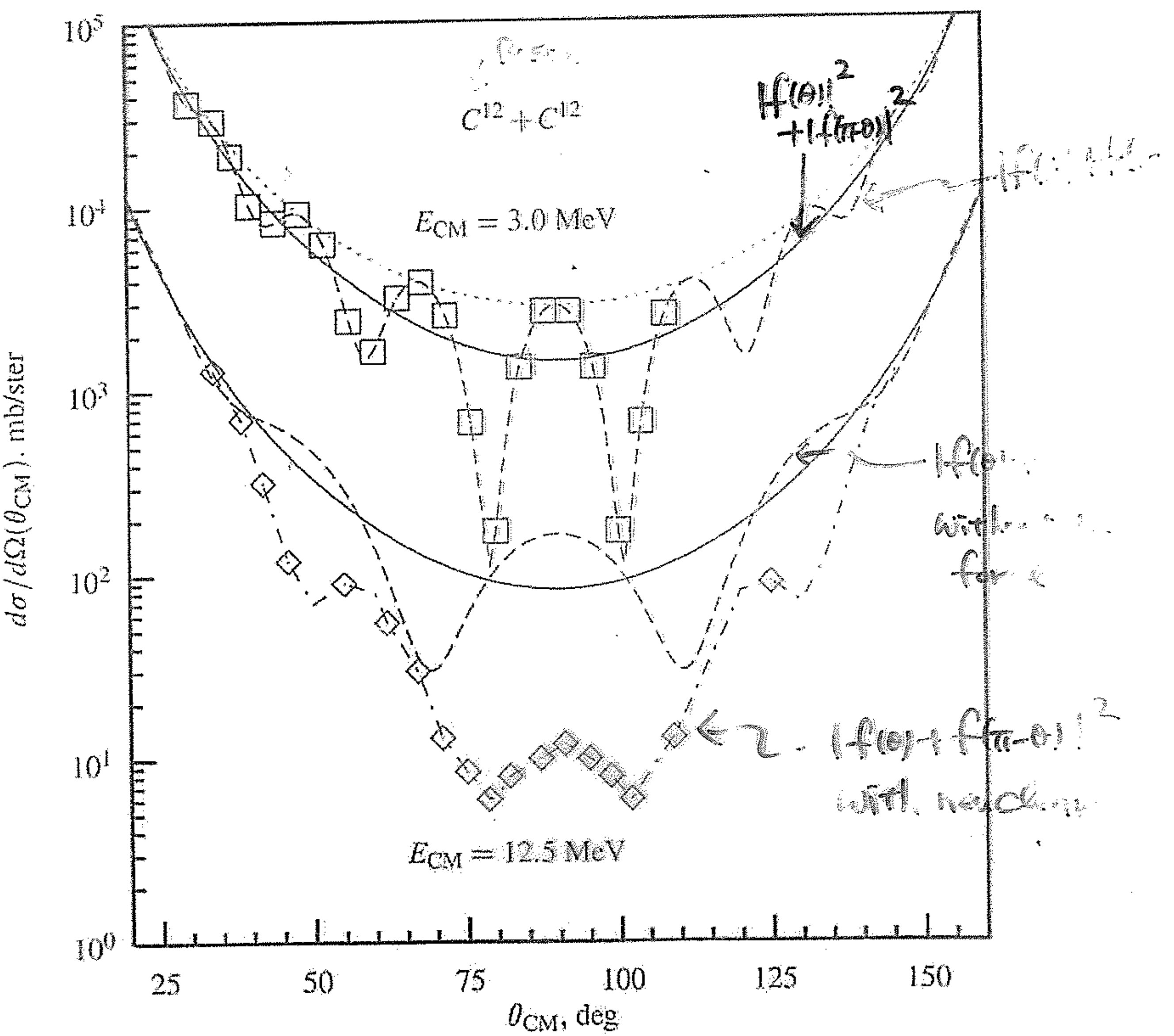
$(-1)^4 = 1$ ⇒ bosons！

Exchange Interference

$= f(\theta)$



$= f(\pi-\theta)$



以上的考慮對於3個或3個以上之質点系統也成立。

例：3個 fermions.
$$\psi_A = \frac{1}{N_A}\left[\psi(1,2,3) - \psi(2,1,3) + \psi(2,3,1) - \psi(3,2,1) + \psi(3,1,2) - \psi(1,3,2)\right]$$

3個 bosons：
$$\psi_S = \frac{1}{N_S}\left[\psi(1,2,3) + \psi(2,1,3) + \psi(2,3,1) + \psi(3,2,1) + \psi(3,1,2) + \psi(1,3,2)\right]$$

當 identical particle. 間沒有交互作用時，ψ_S / ψ_A 會有比較漂亮的 form.

N Fermions in a Potential well

← 以 potential well 中之 fermion 為例.

N Fermions ⇒ no interaction

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i , \qquad H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$$

$$H_k \, \phi_{E,\sigma_k}(x_k) = E_k \, \phi_{E\sigma_k}(x_k)$$

σ_k ⇑ label for spin direction ↑ 或 ↓

$$H \psi_E = E \psi_E$$

在 antisymmetrize 前

$$\psi_E(1,2,\ldots,N) = \phi_{E_1\sigma_1}(x_1)\, \phi_{E_2\sigma_2}(x_2) \cdots \phi_{E_N\sigma_N}(x_N)$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N , \qquad E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \quad (\text{無限位能井})$$

* $N=2$,
$$\psi_E^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\underset{n}{\phi_{E_1}}(x_1)\,\underset{m}{\phi_{E_2}}(x_2) - \underset{m}{\phi_{E_2}}(x_1)\,\underset{n}{\phi_{E_1}}(x_2)\right) \quad \text{—⑥}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ ⇒ normalization. check

$$\int dx_1 \int dx_2 \, |\psi_E^A(x_1,x_2)|^2 = \frac{1}{2}\underbrace{\int dx_1 |\phi_{E_1}(x_1)|^2 \int dx_2 |\phi_{E_2}(x_2)|^2}_{1}$$
$$+ \frac{1}{2}\underbrace{\int dx_1 |\phi_{E_2}(x_1)|^2 \int dx_2 |\phi_{E_1}(x_2)|^2}_{1} = 1$$
$$-\frac{1}{2}\int dx_1\, \phi_{E_1}(x_1)\phi_{E_2}^*(x_1) \int dx_2\, \cancel{\phi_{E_2}(x_2)\phi_{E_1}^*(x_2)} \to 0 \ \text{正交}$$
$$-\frac{1}{2}\int dx_1\, \phi_{E_1}^*(x_1)\phi_{E_2}(x_1) \int dx_2\, \cancel{\phi_{E_2}^*(x_2)\phi_{E_1}(x_2)}$$

在(6)式中 $n \neq m$, 否則 $\psi^A \equiv 0$

* 此為 Pauli exclusion principle 之特例!

no two fermions can be in the same quantum state!

除了 $n \neq m$ 之外, 就算 $n \neq m$, 在(6)式中 $x_1 = x_2$ 時
(对 ψ_E^S 而言反而加強)

$\psi_E^A = 0$, 即就算在沒有 potential 之交互作用下,

fermion 之特性也會使得二個 particle 好似有一作用力 (exchange force) 而(傾向)分得遠遠的! 這個 force 完全是由於量子力學的結果, 沒有古典之對應!

* $N \geq 3$ 之 antisymmetrization,

⇒ Slater determinant

$E_1 \cdot \sigma_1$ (此處略去 σ_1 不寫)

$$\psi^A(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{E_1}(x_1) & \phi_{E_1}(x_2) & \cdots & \phi_{E_1}(x_N) \\ \phi_{E_2}(x_1) & \phi_{E_2}(x_2) & \cdots & \phi_{E_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \\ \phi_{E_N}(x_1) & \phi_{E_N}(x_2) & \cdots & \phi_{E_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

∴ 沒有二個電子(fermions) 可以佔據相同之 quantum state!

∵ 若 $E_i, \sigma_i = E_j, \sigma_j$, 則行列式中有二行一樣, $= 0$!

通常以下面之敘述陳述: 每一個 quantum state (E_i) 最多能容納二個 electrons

* When does one need to consider symmetrization/antisymmetrization?

Symmetrization/antisymmetrization 一個重要的含意為

在 x_1 處之電子(或其他粒子)和 其他處之電子 是有關聯的!(correlated) entangled!

但這顯然和經驗不合:在地球上之電子似乎和在月球上之電子無關?

這也顯示並不是所有情況都一定要作 symmetrization/antisymmetrization 之處理!

讓我們進一步分析何時需要?

首先,二個不相干(uncorrelated)之電子,其波函數 unentangled!

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\,\phi_b(x_2) \qquad \int dx\, |\phi_a(x)|^2 = 1,\ \int dx\, |\phi_b(x)|^2 = 1$$

a代表在地球之狀態,b代表在月球的狀態

如此,機率密度 $P(x_1, x_2) = |\phi_a(x_1)|^2 |\phi_b(x_2)|^2$

即測得第一個電子在 x_1 之机率和第二個電子在作什麼完全無關:(我們此時不在乎第二個電子在那)

$$P(x_1) = \int dx_2\, P(x_1, x_2) = |\phi_a(x_1)|^2$$

某区域R

∴ 在地球上找到电子之机率 $P_a(R) = \int_R dx\, |\phi_a(x)|^2$ —— ⑦

讓我們來看 antisymmetrized 後的波函數

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{N}\left(\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) - \phi_a(x_2)\,\phi_b(x_1)\right)$$

N = normalization factor

$$\frac{1}{N^2} \int dx_1 \int dx_2\, |\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) - \phi_a(x_2)\,\phi_b(x_1)|^2 = 1$$

$$\therefore N^2 = \int dx_1 \int dx_2 \ |\phi_a(x_1)|^2 |\phi_b(x_2)|^2 + |\phi_a(x_2)|^2 |\phi_b(x_1)|^2$$
$$- \int dx_1 \int dx_2 \ \phi_a(x_1)\phi_b(x_2)\phi_a^*(x_2)\phi_b^*(x_1)$$
$$- \int dx_1 \int dx_2 \ \phi_a^*(x_1)\phi_b^*(x_2)\phi_a(x_2)\phi_b(x_1)$$

$$= 2\left(1 - \left|\underline{\int dx \ \phi_a^*(x)\phi_b(x)}\right|^2\right) \quad \text{—⑧}$$

↑ 課本"+"是錯的

↳ 不一定 =0，∵ ϕ_a, ϕ_b 不一定正交！

現在∵

$$|\psi_A|^2 = \frac{1}{N^2}\Big[|\phi_a(x_1)|^2 |\phi_b(x_2)|^2 + |\phi_a(x_2)|^2 |\phi_b(x_1)|^2$$
$$- \phi_a(x_1)\phi_a^*(x_2)\phi_b(x_2)\phi_b^*(x_1)$$
$$- \phi_a^*(x_1)\phi_a(x_2)\phi_b^*(x_2)\phi_b(x_1)\Big]$$

而 a 為在地球之狀態，b 為 在月球之狀態

∴ 在地球上 R 區域中，找到电子之机率 ⇐ 積掉月球的电子 (if possible)

⇓

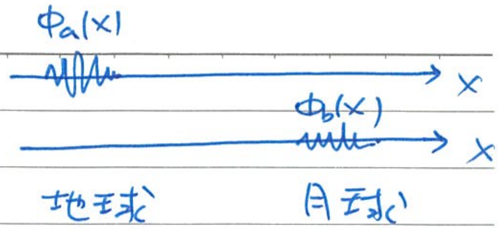
即積掉 與 b 相連之座標

↙ 如

$$P(R) = \frac{1}{N^2}\Big[\int_R dx_1 \ |\phi_a(x_1)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_b(x_2)|^2 dx_2$$
$$+ \int_R dx_2 |\phi_a(x_2)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_b(x_1)|^2 dx_1$$
$$- \int_R dx_1 \ \phi_a(x_1)\phi_b^*(x_1) \int_R dx_2 \ \phi_a^*(x_2)\phi_b(x_2)$$
$$- \int_R dx_1 \ \phi_a^*(x_1)\phi_b(x_1) \int_R dx_2 \ \phi_a(x_2)\phi_b^*(x_2)\Big]$$

$$= \frac{2}{N^2}\int_R dx \, |\phi_a(x)|^2 - \frac{2}{N^2}\underbrace{\int_R dx \int_R dy \ \phi_a^*(x)\phi_b(x)\phi_b^*(y)\phi_a(y)}_{\left|\int_R dx \ \phi_a^*(x)\phi_b(x)\right|^2} \quad \text{—⑨}$$

Now, $\phi_a(x)$ 是比較侷限在 地球之狀態
$\phi_b(x)$ 〃 月球 〃〃



∴ $\phi_a^*(x)\phi_b(x) \simeq 0$

∵ ϕ_a 有值時 $\phi_b = 0$, ϕ_b 有值時, $\phi_a = 0$

∴ $N^2 \simeq 2$

$P(R) \simeq \int_R dx\, |\phi_a(x)|^2$ = ⑦式之結果!

由此可見，只要分得夠開，兩個電子可視為 uncorrelated (不相干)，因此，不須要求 symmetrization/antisymmetrization!

由⑧及⑨式可知，二電子之相干程度，與其重疊的程度有關，而決定重疊的程度，則由 $\int dx\, \phi_a^*(x)\phi_b(x)$ (overlap integral) 決定之!

註：以上只是在地球找到電子之機率，所謂的 "entanglement" 事實上仍存在

* Ground state for free particles in a Box

當我們將 N 個 identical free particles 放入一個 Box 時，
其能量 eigenstate 滿足

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \hat{H} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx_i^2} + V(x_i)$$

$$V(x_i) = \infty \quad x<0,\ x>b$$
$$= 0 \quad 0<x<b$$

如前所述

此問題為 separable，∴ $\Psi_E(x_1,\dots,x_N) \propto \phi_{\varepsilon_1}(x_1)\cdots\phi_{\varepsilon_N}(x_N)$ —⑩

$$E=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\dots+\varepsilon_N$$

其中 $\hat{h}\phi_E = E\phi_E$

∴ $\phi_E=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n\pi x}{b}$ ， $\varepsilon_i=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2$ ∴ 以 n 來 label 較適當

ϕ_n

⑩式是 Schrödinger 之解中一種可能，尚未放入 symmetrization/antisymmetrization 之要求。

bosons：此時最低能量態（基態）(Ground state) 是所有的粒子皆在 n=1

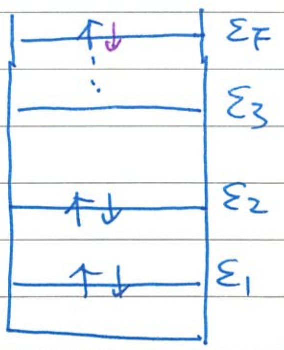
∴ $\Psi_0(x_1,\dots,x_N)=\phi_1(x_1)\phi_1(x_2)\cdots\phi_1(x_N)$

$$E_0=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{b}\right)^2\times N$$

$$\bar{\varepsilon}_b=\frac{E_0}{N}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{b}\right)^2$$

⟷ 平均每一個粒子分到的能量

fermions：對 N 個 fermion (non-interacting) 則不同



∵每一個 ε_i 階可以填 2 個電子 ↑↓

∴最高可填到 ε_K　　N=2K, 或 2K−1

此 ε_K 通常記為 ε_F 為 Fermi energy

為 fermion 系統特有的一個能量尺度

此時 $E_0 = \underbrace{2}_{\text{spin }\uparrow\downarrow}\sum_{n=1}^{K}\frac{\hbar^2\pi^2}{2mb^2}n^2=\frac{\hbar^2\pi^2}{mb^2}\frac{1}{6}K(K+1)(2K+1)$

N很大時(如 10^{23}), K也很大 $K \doteq N/2$

$$E_0 \sim \frac{\hbar^2\pi^2}{6mb^2}\times 2K^3 \sim \frac{\hbar^2\pi^2}{3mb^2}\left(\frac{N}{2}\right)^3$$

⟸ 此結果與將 $\sum_{n=1}^{K} n^2 \sim \int_1^K n^2\,dn = \frac{N^3}{24}$ 一樣!

$$= \frac{\hbar^2\pi^2}{24mb^2}N^3$$

$$\therefore \frac{E_0}{N} = \frac{\hbar^2\pi^2}{24mb^2}N^2 \quad \propto N^2 !$$

另一個表示法: $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{K\pi}{b}\right)^2 \sim \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N\pi}{2b}\right)^2 = \frac{\hbar^2\pi^2N^2}{8mb^2}$

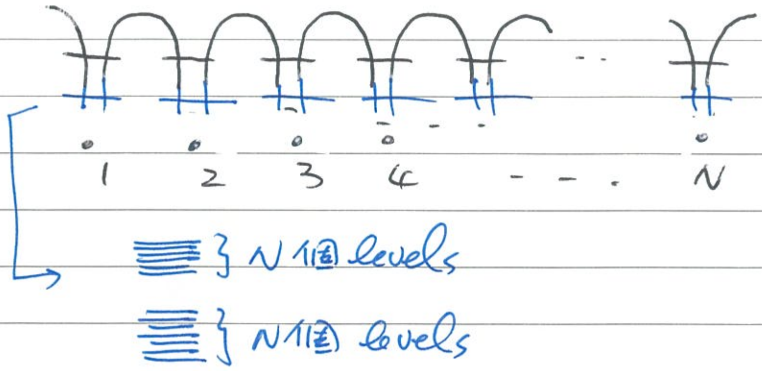
$$= \frac{\hbar^2\pi^2}{8m}\rho^2$$

$\rho = \frac{N}{b}$ = 密度

$$\therefore \underset{\displaystyle \bar{\varepsilon}_f}{\underset{\shortparallel}{\frac{E_0}{N}}} = \frac{\varepsilon_F}{3}$$

* 金屬、絕緣體與 Mott insulator.

以上是一個無限位能井之情形, 若有 N 個等距排列的位能井, 則結果呢? 這個問題是凝體物理中之一個重要基礎問題, 因為它模擬了晶體中電子所處的情形。



如圖所示, 我們說過當 N個位能井放在一起時, 會形成能帶且每一能帶中有 $\boxed{N個\ level}$

因此, 一個能帶最多能有 2N個電子.

而每一個位能井中心皆放了一個原子/離子，這些原子為提供電子的來源，

⇒∵有N個原子（真實的晶體中，每個位能井中可以有2個或2個以上之原子）

若每個原子提供1個（或奇數個）電子，若沒有能帶重疊，如 

則共有 N個（或3N...）的電子，能量中一定有沒被填滿者 ⇒ 金屬！

反之，若每個原子提供2個（或偶數個）電子

則所有能帶都可能被填滿 ⇒ insulator！

當能帶有可能重疊時，則只能確定，奇數個電子一定不會是絕緣體！

以上簡單的規則在大多數情形都對，但有例外，最著名的就是由Mott最先指出：

可以每個原子只提供奇數電子，但仍為insulator，這時候上面之分析之所以不對，是在於其忽略電子－電子之間的交互作用！一旦將交互作用引入，就可能有所謂的Mott insulator（由庫倫作用引起之insulator），著名的高溫超導體在沒有加電子/電洞之前即為一例。