



# 量子力学与统计物理

Quantum mechanics and  
statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

# 第七章：自旋与全同粒子

## 第二讲：全同粒子

# 引入：

前面我们主要研究的是单粒子和双粒子体系问题，对于三体问题，我们采用**微扰**和**变分**的方法进行处理。

实际体系所含粒子数目众多，一般应要采用**统计物理的方法**。本堂课主要目的让大家了解**多体量子体系**的特点。下堂课开始学习统计物理

为了使问题变得简明，我们着重研究同类粒子构成的**全同粒子体系**



# 一. 全同性原理

## 1. 全同粒子体系

所有固有属性（例如静质量、电荷、自旋）都相同的粒子称为一种全同粒子

例如：

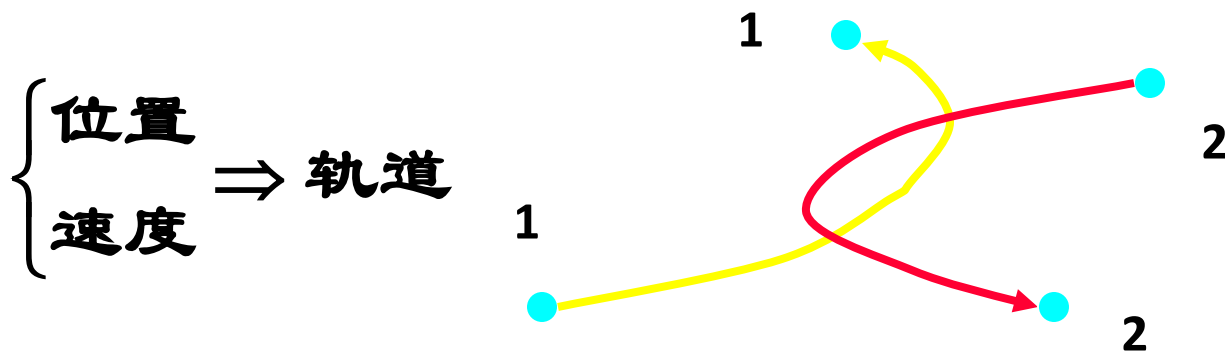
所包含的粒子都是电子的体系，就是一种全同粒子体系

又如：

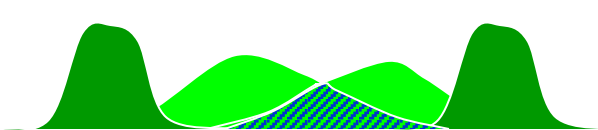
光场所包含的都是光子，也是一种全同粒子体系

## 2. 不可区分性

经典力学中，全同粒子体系中的粒子虽然固有属性完全相同，仍可通过位置和运动轨迹等加以区分。



微观粒子，具有**波粒二象性**，没有确定的运动轨道，在**波函数重叠区域**的两全同粒子完全无法区分。



在波函数重叠区  
粒子是不可区分的

例如：在电子双缝衍射实验中，形成干涉条纹的电子，你无法判别是从通哪条缝过来的……

### 3. 全同性原理

由于全同粒子的不可区分性，在全同粒子所组成的多粒子系统中，任意选取两个粒子进行交换（位置等），应不引起系统状态的改变。称为全同性原理

因此，态函数的概率分布不变：

$$\left| \psi(q_1 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N \cdots t) \right|^2 = \left| \psi(q_1 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N \cdots t) \right|^2$$

全同性原理是量子力学中的基本原理之一，不能推导，只能用实验验证。



## 二. 全同粒子波函数的特性

### 1. 波函数要么是对称的，要么是反对称的

设体系由 $N$ 个全同粒子组成

以 $q_i$ 表示第 $i$ 个粒子的坐标和自旋 $q_i(r_i, s_i)$

$U(q_i, t)$  表示第 $i$ 个粒子在外场中的势能

$W(q_i, q_j)$  表示第 $i$ 个粒子和第 $j$ 个粒子之间的相互作用能

**哈密顿量**（对两个粒子之间的相互作用求和时，要避免重复计算）：

$$\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + U(q_i, t) \right] + \sum_{i < j}^N W(q_i, q_j)$$

很明显：两粒子互换，哈密顿量不变

薛定谔方程：

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) \\ &= \hat{H}(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) \phi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) \end{aligned}$$

交换 $q_i$ 与 $q_j$

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t) \\ &= \hat{H}(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t) \phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t) \\ &= \hat{H}(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) \phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t) \end{aligned}$$

交换前后的两波函数是同一方程的解

根据全同性原理，它们描述的是同一个态，因此它们可能相差一常数因子，以 $\lambda$ 表示：

$$\phi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \lambda \phi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

现在把 $q_i$ 和 $q_j$ 再交换一次，即

$$\begin{aligned} \phi(\dots q_i \dots q_j \dots) &= \lambda \phi(\dots q_j \dots q_i \dots) \\ &= \lambda^2 \phi(\dots q_i \dots q_j \dots) \Rightarrow \lambda^2 = 1 \end{aligned}$$

$$\therefore \lambda = \pm 1$$

当 $\lambda=1$ 时

$$\phi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) = \phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t)$$

交换后波函数不变，称为**对称**波函数

当 $\lambda=-1$ 时

$$\phi(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) = -\phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t)$$

交换后波函数反号，称为**反对称**波函数

因此，描述全同粒子体系的波函数要么是对称的，要么是反对称的。

## 2. 波函数的对称性不随时间变化

证明：

设 $t$ 时刻波函数**对称**： $\phi(t) = \phi_s(t)$

它满足薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_s(t) = \hat{H}(t) \phi_s(t)$$

由于  $\hat{H}(t)\phi_s(t)$  对称， $\frac{\partial}{\partial t}\phi_s(t)$  也对称

在 $t+dt$ 时刻，波函数为  $\phi(t+dt) = \phi_s(t) + \frac{\partial \phi_s(t)}{\partial t} dt$

它是两个对称函数之和，故也是对称的。

同样可证明**反对称函数**在以后任何时刻都是反对称的。

## 方法 II

定义交换算符：

$$\hat{P}_{ij}\Phi(i, j) = \Phi(j, i) = \lambda\Phi(i, j) \Rightarrow$$

$$1) \hat{P}_{ij}^2\Phi(i, j) = \hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\Phi(i, j) = \lambda\hat{P}_{ij}\Phi(i, j) = \lambda^2\Phi(i, j)$$

$$2) \hat{P}_{ij}^2\Phi(i, j) = \hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\Phi(i, j) = \hat{P}_{ij}\Phi(j, i) = \Phi(i, j)$$

$$\Rightarrow \lambda^2\Phi(i, j) = \Phi(i, j) \Rightarrow \lambda = \pm 1$$

$\therefore$  算符 $\hat{P}_{ij}$ 不包含时空坐标,  $[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$ ,  $\therefore \hat{P}_{ij}$ 是守恒量,  
即交换对称性不随时间改变。

**结论：**描写全同粒子系统状态的波函数，只能是交换对称的或反对称的，且这种对称性不随时间变化。

### 3. 费米子与玻色子

波函数对称的粒子称为**玻色子**，服从玻色-爱因斯坦统计；波函数反对称的粒子称为**费米子**，服从费米-狄拉克统计

**费米子**：自旋投影大小为 $\hbar/2$ 的奇数倍的粒子称为费米子。如电子、夸克等粒子，自旋投影大小均为 $\hbar/2$ ，它们均为费米子。  
(或者说：费米子的自旋量子数为 $1/2$ 的奇数倍)

注：质子和中子不是基本粒子，其自旋近似为 $1/2$ ，视为费米子，服从费米-狄拉克统计

**玻色子**：自旋投影大小为 $\hbar$ 的整数倍的粒子称为玻色子。如介子和光子的自旋投影大小分别为 $0$ 或 $\hbar$ ，它们均为玻色子。  
(或者说：玻色子的自旋量子数为 $1$ 的整数倍)

#### 复合费米子和玻色子

例如： ${}^2_1\text{H}_1$  (氘核) 和  ${}^4_2\text{He}_2$  ( $\alpha$ 粒子) 是Bose子

${}^3_1\text{H}_1$  (氚核) 和  ${}^3_2\text{He}_1$  是Fermi子

### 三 全同粒子体系的波函数

#### 1、两粒子体系

哈密顿量： $\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + U(q_1, q_2)$

以 $\varepsilon_i$ 和 $\phi_i$ 表示 $\hat{H}_0$ 的单个粒子第 $i$ 个本征值和本征函数，则单粒子的本征值方程为：

$$\begin{cases} \hat{H}_0(q_1)\phi_i(q_1) = \varepsilon_i\phi_i(q_1) \\ \hat{H}_0(q_2)\phi_j(q_2) = \varepsilon_j\phi_j(q_2) \end{cases}$$

当两粒子间的相互作用很小，可以忽略时，称**近独立粒子体系**，哈密顿量为：

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + U(q_1, q_2) = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)$$



$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)$$

这时，体系的态函数可以变量分离，表示成单粒子态函数的哈特里（Hartree）积：

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2)$$

称这样态为**可分离态**（separable state）。反之是不可分离态，也称为**纠缠态**（entangled state）。体系哈密顿算符的本征值方程为

$$\hat{H}\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_1, q_2)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\Phi(q_1, q_2) &= [\hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)]\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) \\ \hat{H}_0(q_1)\phi_i(q_1) &= \varepsilon_i\phi_i(q_1), \quad \hat{H}_0(q_2)\phi_j(q_2) = \varepsilon_j\phi_j(q_2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$[\hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)]\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) = (\varepsilon_i + \varepsilon_j)\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) \Rightarrow$$

$$\hat{H}\Phi(q_1, q_2) = (\varepsilon_i + \varepsilon_j)\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_1, q_2) \Rightarrow E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$$

当体系处于可分离态时，

本征波函数  $\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2), \quad (1)$

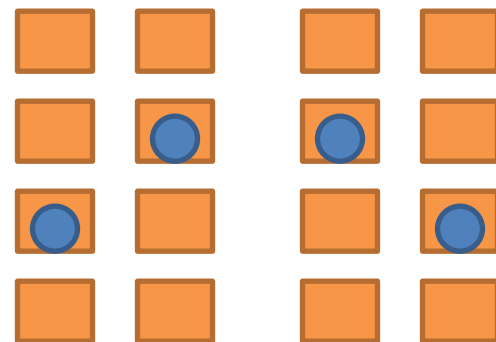
本征能量  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$

若第一个粒子处于*j*态，  
第二个粒子处于*i*态，则  $\Phi(q_2, q_1) = \phi_i(q_2)\phi_j(q_1), \quad (2)$

能量值仍为  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$ ，因而是简并的，称为**交换简并**。

若两粒子处于不同状态，即： $i \neq j$ ，两粒子交换前后的两波函数：

$$\begin{aligned} \phi_i(q_1)\phi_j(q_2) &\neq \pm \phi_i(q_2)\phi_j(q_1) \\ \Rightarrow \Phi(q_1, q_2) &\neq \pm \Phi(q_2, q_1) \end{aligned}$$



即交换前后按Hartree积构成的两波函数既不对称，也不反对称。**不符合要求！因此要改！**

**FOCK** 发现：由Hartree积的和（差）构成的两个函数，一个是对称的，一个是反对称的，因此可以用这种方式构造体系波函数

玻色系统  
(对称)

$$\Phi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) + \phi_i(q_2)\phi_j(q_1)]$$

$$\Phi_s(q_1, q_2) = \Phi_s(q_2, q_1)$$

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2) \Rightarrow$$

费米系统  
(反对称)

$$\Phi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) - \phi_i(q_2)\phi_j(q_1)]$$

$$\Phi_A(q_1, q_2) = -\Phi_A(q_2, q_1)$$

## • 泡利不相容原理

对玻色子系统，波函数取形式  $\Phi_s(q_1, q_2)$ ，当两个玻色子处于同一个状态时，即  $i=j$ ，

$$\Phi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_i(q_2) + \phi_i(q_2)\phi_i(q_1)] \neq 0$$

这时  $\Phi_s(q_1, q_2) \neq 0$ ，故几率密度  $|\Phi_s(q_1, q_2)|^2 \neq 0$ ，允许！

对于费米系统，波函数取  $\Phi_A(q_1, q_2)$  形式，当两费米子处于同一个状态时，即  $i=j$ ，

$$\Phi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_i(q_2) - \phi_i(q_2)\phi_i(q_1)] = 0$$

$\Phi_A(q_1, q_2) = 0$ ，故几率密度  $|\Phi_A(q_1, q_2)|^2 = 0$ ，不允许！

两费米子不能处于同一态！

## 2、构造 $N$ 粒子体系的波函数

将两粒子体系推广到 $N$ 近独立全同粒子体系（忽略粒子间相互作用）

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2) + \cdots + \hat{H}_0(q_N) = \sum_{n=1}^N \hat{H}_0(q_n)$$

体系的薛定谔方程：

$$\left[ \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(q_i) \right] \Phi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = E \Phi(q_1, q_2, \cdots, q_N)$$

单粒子的本征值方程： $\hat{H}_0(q_n) \phi_k(q_n) = \varepsilon_k \phi_k(q_n)$

总本征能量  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N$

可见，近独立全同粒子体系的能量等于各单粒子能量之和，而哈密顿算符的本征函数应是各单粒子的本征函数的Hartree积按Fock方式构成。

下面用Fock方法分别构成费米和玻色系统的波函数。

### 3、费米子体系波函数

费米系统  
(反对称)

$$\Phi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) - \phi_i(q_2)\phi_j(q_1)]$$

$$\Phi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) \\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) \end{vmatrix}$$

由  $N$  个费米子组成的体系的本征函数：

$$\Phi_A(q_1, q_2, \dots, q_N) = C \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N) \end{vmatrix}$$

称为斯莱  
特(Slater)  
行列式

将斯莱特行列式展开，共有  $N!$  项，所以归一化常数

$$C = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

交换任意两个粒子，在斯莱特行列式中就表现为两列相互交换，行列式改变符号。所以是反对称的。

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N) \end{vmatrix}$$

如果  $N$  个粒子中，有两个处于同一个状态（例如  $i=j$ ），则斯莱特行列式中有两行完全相同，行列式等于零，从而体系的波函数为 0

即：不能有两个及两个以上的费米子处在同一态！



# 傲娇学霸泡利

沃尔夫冈·泡利（Wolfgang E. Pauli, 1900 ~ 1958），[奥地利](#)科学家，主要成就：泡利不相容原理，泡利矩阵，中微子假说。

18岁：不上大学直接做索末菲研究生，发表引力场人生第一篇论文

19岁：指出韦耳引力理论的错误

21岁：博士毕业，并写出长达237页的相对论词条

22岁：玻恩助教，玻尔助手；25岁：提出泡利不相容原理；

27岁：提出泡利矩阵；30岁：中微子假说；

45岁：获诺贝尔物理学奖

老爱：任何人都不会相信，这出自仅21岁的青年人之手，文中显示出来的理解力、数学推导能力、物理洞察力、使问题明晰的能力…，使任何一个人都会感到羡慕。

我觉得爱因斯坦并不完全是愚蠢的！连错误都算不上

## 4、玻色子体系波函数

玻色系统  
(对称)

$$\Phi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(q_1)\phi_j(q_2) + \phi_i(q_2)\phi_j(q_1)]$$

$$\Phi_S(q_1, q_2, \dots, q_N) = C \sum_P P \phi_i(q_1) \phi_j(q_2) \cdots \phi_k(q_N)$$

$\sum_P$  表示对所有可能的排列求和

$C$  是归一化常数：因为  $N$  个粒子排列共有

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_k!} = N! / \prod_{l=1}^k n_l! \quad (\text{其中 } \sum_{l=1}^k n_l = N) \quad \text{种不相同的形式}$$

(  $n_k$  是单粒子态  $\phi_k$  上的粒子数，同一个态上的排列不产生新的组合 )

所以归一化因子为：

$$C = \sqrt{\prod_{l=1}^k n_l! / N!}$$

例1 一个体系由三个全同费米子组成，粒子间无相互作用，单粒态的可能态为  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$ ，对应能量为1.2 eV, 1.2 eV, 1.5 eV，求：

(1) 系统波函数，能量的可能值及其简并度

(2) 若体系只有二个费米子呢？

Solve (1)

$$\Phi^{111}_A(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3!}} [\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1) + \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2) \\ - \varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3) - \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2) - \varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)]$$

$$E_1 = 1.2 + 1.2 + 1.5 = 3.9 \text{ eV}, \text{ 简并度 } 1$$

## Solve (2) : 双费米子

单态能量: 1.2 1.2 1.5

占据数: 1 1 0

1 0 1

0 1 1

双粒子能量:

$$E^{110} = 1.2 + 1.2 = 2.4$$

$$E^{101} = 1.2 + 1.5 = 2.7$$

$$E^{011} = 1.2 + 1.5 = 2.7$$

$$\Phi^{110}_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) \end{vmatrix}$$

$$\Phi^{101}_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) \end{vmatrix}$$

$$\Phi^{011}_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) \end{vmatrix}$$

双粒子能级	波函数	简并度
-------	-----	-----

$E_1=2.4$	$\Phi^{110}$	1
-----------	--------------	---

$E_2=2.7$	$\Phi^{101}, \Phi^{011}$	2
-----------	--------------------------	---

**例2** 一体系由三个全同玻色子组成，玻色子之间无相互作用。

可能的单粒子态有三  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ ，能量分别为1.2, 1.2, 1.5 eV, 问体系可能的微观状态数目？波函数怎样由单粒子态构成？能量可能值及简并度？

解： (1) 三个玻色子分别处于三个单态上：

$$C = \sqrt{\frac{\prod_{l=1}^k n_l!}{N!}}$$

$$\Phi_s^{(1)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{111} = \sqrt{\frac{1!1!1!}{3!}}$$

$$\begin{aligned} & [\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)\phi_3(q_3) + \phi_1(q_2)\phi_2(q_3)\phi_3(q_1) \\ & + \phi_1(q_3)\phi_2(q_1)\phi_3(q_2) + \phi_1(q_3)\phi_2(q_2)\phi_3(q_1) \\ & + \phi_1(q_2)\phi_2(q_1)\phi_3(q_3) + \phi_1(q_1)\phi_2(q_3)\phi_3(q_2)] \end{aligned}$$

## (2) 三个粒子处于同一个单态上

$$\begin{cases} \Phi_s^{(2)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{300} = \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3) \\ \Phi_s^{(3)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{030} = \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3) \\ \Phi_s^{(4)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{003} = \varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3) \end{cases}$$

(3) 两粒子处在同一态, 一粒子处在另一态

$$n_1 = 2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_2 = 1, \\ \Phi_s^{(5)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{210} = \sqrt{\frac{2!1!}{3!}} [\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3) \\ \quad + \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2) + \varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)] \\ n_3 = 1, \\ \Phi_s^{(6)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{201} = \sqrt{\frac{2!1!}{3}} [\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_3) \\ \quad + \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_2) + \varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_1)] \end{array} \right.$$

$$n_2 = 2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = 1, \\ \Phi_s^{(7)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{120} = \sqrt{\frac{1}{3}} [\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_1(q_3) \\ \quad + \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_2) + \varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_1)] \\ n_3 = 1, \\ \Phi_s^{(8)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{021} = \sqrt{\frac{1}{3}} [\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3) \\ \quad + \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2) + \varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)] \end{array} \right.$$



$$n_3 = 2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = 1, \\ \Phi_s^{(9)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{102} = \sqrt{\frac{1}{3}} [\varphi_1(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3) \\ \quad + \varphi_1(q_2)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3) + \varphi_1(q_3)\varphi_3(q_1)\varphi_2(q_2)] \\ n_2 = 1, \\ \Phi_s^{(10)}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_s^{012} = \sqrt{\frac{1}{3}} [\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3) \\ \quad + \varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3) + \varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)\varphi_2(q_2)] \end{array} \right.$$

三种情况共十个微观态，4种能量可能值

$$\Phi_s^{(1)} = \Phi_s^{111} \quad E = 1.2 + 1.2 + 1.5 = 3.9$$

$$\Phi_s^{(2)} = \Phi_s^{300} \quad E = 3.6$$

$$\Phi_s^{(3)} = \Phi_s^{030} \quad E = 3.6$$

$$\Phi_s^{(4)} = \Phi_s^{003} \quad E = 4.5$$

$$\Phi_s^{(5)} = \Phi_s^{210} \quad E = 3.6$$

$$\Phi_s^{(6)} = \Phi_s^{201} \quad E = 3.9$$

$$\Phi_s^{(7)} = \Phi_s^{120} \quad E = 3.6$$

$$\Phi_s^{(8)} = \Phi_s^{021} \quad E = 3.9$$

$$\Phi_s^{(9)} = \Phi_s^{102} \quad E = 4.2$$

$$\Phi_s^{(10)} = \Phi_s^{012} \quad E = 4.2$$

体系4个能级      简并度

$$E_1 = 3.6 \quad 4$$

$$E_2 = 3.9 \quad 3$$

$$E_3 = 4.2 \quad 2$$

$$E_4 = 4.5 \quad 1$$

## 5、双电子体系的自旋波函数

氢分子或氦原子含两个电子，若不考虑旋轨耦合，全波函数可写成空间与自旋波函数的乘积：

$$\begin{aligned}\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) &= \Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2 \cdots \vec{r}_N, s_N) \\ &= \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi(s_1, s_2 \cdots s_N)\end{aligned}$$

设体系的核不动，则只有两个电子，是Fermi体系，则 $\Phi$ 应是反对称化的，要由空间波函数与自旋波函数共同保证！

I、 $\psi$ 对称，则 $\chi$ 反对称；

II、 $\psi$ 反对称，则 $\chi$ 对称。

结论：单就自旋波函数来说，它可以是对称的，也可以是反对称的。

现在构造双电子体系的波函数...

不考虑两电子间自旋相互作用，两电子体系的自旋函数应由单电子自旋函数的Hartree积来构成，

$$\chi_{\alpha_1}(s_{1z})\chi_{\alpha_2}(s_{2z}) \quad (\alpha_1, \alpha_2 = \pm \frac{1}{2})$$

依据：自旋波函数可以是对称的，也可以是反对称的。

由Hartree积可构成四个自旋函数（三个对称函数 $\chi_s$ 和一个反对称 $\chi_A$ ）

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z}) \\ \chi_S^{(2)} = \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) \\ \chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) + \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})] \\ \chi_A^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) - \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})] \end{array} \right.$$

现在求自旋大小……

## $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的本征值:

先解单电子体系...

$$S_1^2 = S_2^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

$$S_{1z} = S_{2z} = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_{1x}\chi_{1/2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_{-1/2} \\ \hat{S}_{1x}\chi_{-1/2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_{1/2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_{1y} \chi_{1/2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2} \chi_{-1/2} \\ \hat{S}_{1y} \chi_{-1/2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2} \chi_{1/2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_{1z} \chi_{1/2} = \frac{\hbar}{2} \chi_{1/2} \\ \hat{S}_{1z} \chi_{-1/2} = -\frac{\hbar}{2} \chi_{-1/2} \end{array} \right.$$

## 再考虑两电子体系…

两电子体系的总自旋角动量:

$$\begin{cases} \hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \\ \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \end{cases}$$

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar \hat{S}_\gamma, \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_\alpha] = 0$$

$$[\hat{S}_{1\alpha}, \hat{S}_{2\beta}] = 0 \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) \end{aligned}$$



现在先算四个态中的第一个 $S^2$ .....

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})$$

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_S^{(1)} &= \hat{S}_1^2 \chi_S^{(1)} + \hat{S}_2^2 \chi_S^{(1)} + 2[\hat{S}_{1x} \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2x} \chi_{1/2}(s_{2z}) \\ &\quad + \hat{S}_{1y} \chi_{1/2} \hat{S}_{2y} \chi_{1/2} + \hat{S}_{1z} \chi_{1/2} \hat{S}_{2z} \chi_{1/2}] \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_S^{(1)} + \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_S^{(1)} + 2\left[\frac{\hbar}{2} \chi_{-1/2}(s_{1z}) \frac{\hbar}{2} \chi_{-1/2}(s_{2z}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{i\hbar}{2} \chi_{-1/2}(s_{1z}) \frac{i\hbar}{2} \chi_{-1/2}(s_{2z}) + \frac{\hbar^2}{4} \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z})\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_s^{(1)} + \frac{\hbar^2}{2} [\chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) - \chi_{-1/2}(s_{1z}) \chi_{-1/2}(s_{2z}) + \chi_s^{(1)}] \\
&= 2\hbar^2 \chi_s^{(1)}
\end{aligned}$$

同理可得其他三个态的...

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{S}^2 \chi_s^{(1)} &= 2\hbar^2 \chi_s^{(1)} \\ \hat{S}^2 \chi_s^{(2)} &= 2\hbar^2 \chi_s^{(2)} \\ \hat{S}^2 \chi_s^{(3)} &= 2\hbar^2 \chi_s^{(3)} \\ \hat{S}^2 \chi_A &= 0 \end{aligned} \right.$$

再求  $S_z$ .....  $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$   $\chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})$

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \chi_S^{(1)} &= \hat{S}_{1z} \chi_{1/2}(s_{1z}) \chi_{1/2}(s_{2z}) + \chi_{1/2}(s_{1z}) \hat{S}_{2z} \chi_{1/2}(s_{2z}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \chi_S^{(1)} + \frac{\hbar}{2} \chi_S^{(1)} = \hbar \chi_S^{(1)}\end{aligned}$$

$$\therefore \begin{cases} \hat{S}_z \chi_S^{(1)} = \hbar \chi_S^{(1)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(2)} = -\hbar \chi_S^{(2)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(3)} = 0 \\ \hat{S}_z \chi_A = 0 \end{cases}$$

结合在一起：

自旋多重态

$$\begin{array}{cccccc}
 & \hat{S}^2 & s & \hat{S}_z & m_s & {}^{2s+1}\chi_{m_s} \\
 \left\{ \begin{array}{l} \chi_S^{(1)} \\ \chi_S^{(2)} \\ \chi_S^{(3)} \end{array} \right. & 2\hbar^2 & 1 & \hbar & 1 \\
 & 2\hbar^2 & 1 & -\hbar & -1 \\
 & 2\hbar^2 & 1 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \chi_A & & & & & {}^1\chi_0
 \end{array} \left. \begin{array}{l} {}^3\chi_1 \\ {}^3\chi_{-1} \\ {}^3\chi_0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{三重态} \\ \\ \\ \text{单态} \end{array}$$

$$\hat{S}^2 \chi_{m_s}(s) = s(s+1)\hbar^2 \chi_{m_s}(s), \quad s = 0, 1,$$

$$\hat{S}_z \chi_{m_s}(s) = m_s \hbar \chi_{m_s}(s), \quad m_s = -1, 0, 1,$$

## 两电子体系自旋三重态（平行）

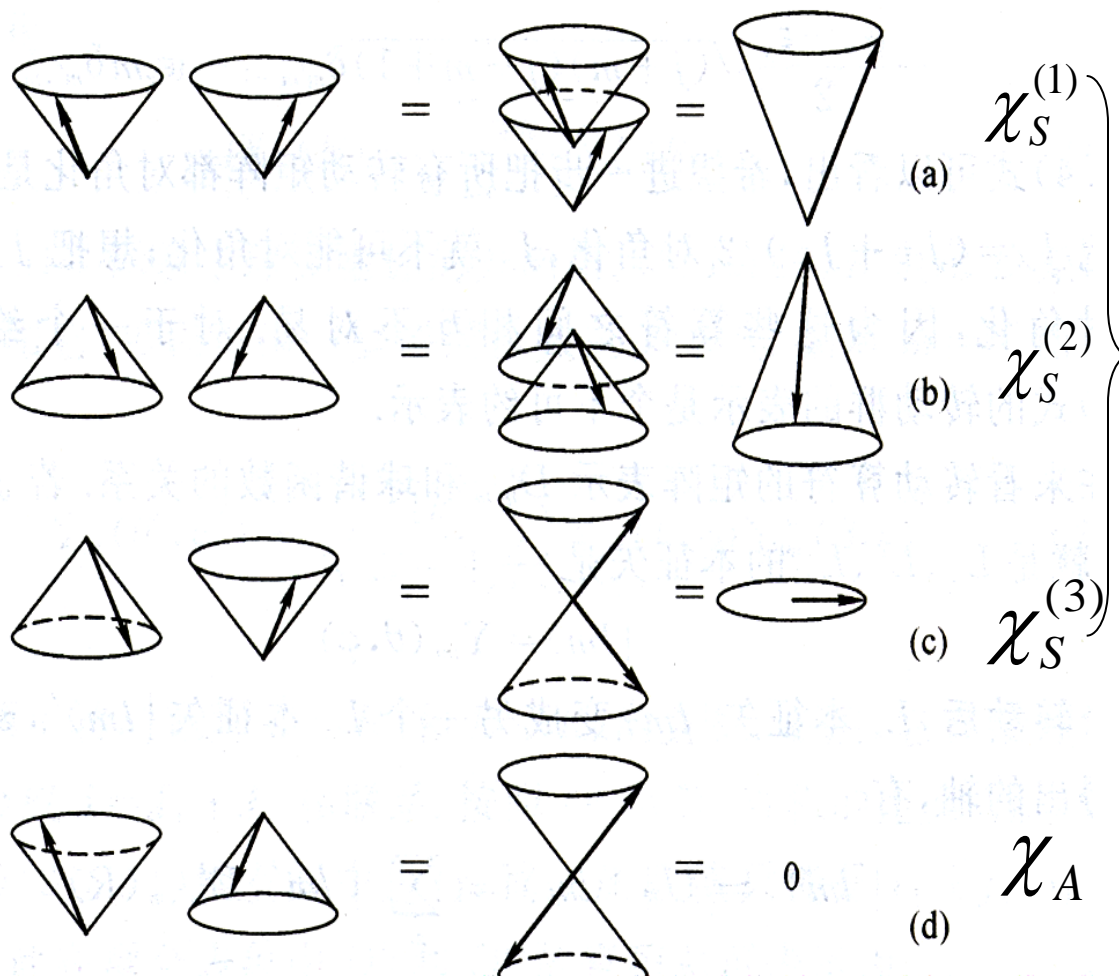
$$\chi_S^{(1)} = |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$$

$$\chi_S^{(2)} = |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2]$$

## 两电子体系自旋单态（反平行）

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2]$$



对称波函数

自旋平行

三重态

反对称波函数

自旋反平行

单态

**例 4：**一体系由三个全同玻色子组成，玻色子之间无相互作用。玻色子只有两个可能的单粒子态。问体系可能的状态有几个？它们的波函数怎样用单粒子态构成？

*解：*

$$\text{状态数} = \frac{(\text{粒子数} + \text{单态数} - 1)!}{\text{粒子数}!(\text{单态数} - 1)!} = \frac{(3 + 2 - 1)!}{3!(2 - 1)!} = 4$$

设两单粒子态为  $\varphi_\alpha$  和  $\varphi_\beta$

- 1、掌握提出电子自旋的实验根据。
- 2、掌握电子自旋假设的表述内容。
- 3、掌握电子自旋算符的对易和反对易关系式。
- 4、掌握电子自旋算符及其本征态和本征值。
- 7、掌握全同粒子的概念、全同性原理的表述内容。
- 8、掌握波色子和费米子的概念以及全同波色子和费米子波函数的对称性要求。
- 9、掌握如何自用占据数写出体系波函数。
- 10、掌握自旋单态与三重态的表达式。