第七章

自旋与全同粒子

Spin and undistinguished similar particles

前 言

前面的理论尚有两方面的局限：

1.未考虑粒子的自旋特征，微观粒子都有自旋特征。

2.仅考虑了单粒子体系，实际粒子体系一般是多粒子体系。

主要研究内容：

- 电子的自旋特征
- 具有自旋特征粒子的波函数
- 角动量耦合
- 多粒子体系
- 实际应用

讲授内容

学习要求

1. 了解斯特恩-格拉赫实验，电子自旋回转磁比率与轨道回转磁比率。
2. 掌握自旋算符的对易关系和自旋算符的矩阵形式(泡利矩阵)，与自旋相联系的测量值、概率、平均值等的计算以及本征值方程和本征函数的求解。
3. 了解简单塞曼效应的物理机制。
4. 了解耦合的概念及碱金属原子光谱双线结构的物理解释。
5. 理解全同粒子概念、全同性原理、波函数的交换对称性。
6. 掌握全同粒子的分类。
7. 掌握全同粒子体系的波函数，包括两个全同粒子体系的波函数，N个全同粒子体系的波函数的构造方法。
8. 掌握两个电子的自旋函数。

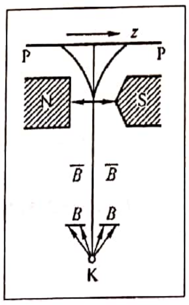
§7.1 电子自旋

➢Stern-Gerlach实验

基态氢原子在非均匀磁场中

$$U=-\vec{M}\cdot\vec{B}=-MB_z\cos\theta$$

$$F_z=-\frac{\partial U}{\partial z}=M\frac{\partial B_z}{\partial z}\cos\theta$$



Conclusion:

磁矩平行或反平行于外加磁场

M (Magnetic moment) parallel or anti-parallel to B (Magnetic field)

Problem: Where does the M come from?

乌仑贝克、哥德斯米脱假设

(1) 每个电子具有自旋角动量 $\vec{S}$，它在空间任意方向的取值只能有两个 $S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$。

(2) 每个电子具有自旋磁矩 $\vec{M}_S$，它与自旋角动量的关系是

$$\vec{M}_S=-\frac{e}{\mu}\vec{S}\quad\text{(SI)}\qquad \vec{M}_S=-\frac{e}{\mu c}\vec{S}\quad\text{(CGS)}$$

在任意方向上的投影

$$\begin{cases} M_{sz}=\pm\dfrac{e\hbar}{2\mu}=\pm M_B & \text{(SI)} \\ M_{sz}=\pm\dfrac{e\hbar}{2\mu c}=\pm M_B & \text{(CGS)} \end{cases}$$

（M_B ——玻尔磁子）

回旋磁比率：

$$\frac{M_{sz}}{S_z}=-\frac{e}{\mu}\quad\text{(SI)}\qquad \frac{M_{sz}}{S_z}=-\frac{e}{\mu c}\quad\text{(CGS)}$$

轨道磁矩与轨道角动量的关系：

$$\vec{M}_l=-\frac{e}{2\mu}\vec{L}\quad\text{(SI)}\qquad \vec{M}_l=-\frac{e}{2\mu c}\vec{L}\quad\text{(CGS)}$$

$$\frac{M_{lz}}{L_z}=-\frac{e}{2\mu}\quad\text{(SI)}\qquad \frac{M_{lz}}{L_z}=-\frac{e}{2\mu c}\quad\text{(CGS)}$$

自磁矩回旋磁比率是轨道磁矩的两倍

7

§7.2 电子的自旋算符和自旋函数

1 自旋算符

为了描述电子的自旋特性，引入一个线性厄米算符 $\hat{S}$ 来表征电子的自旋角动量 $\vec{S}$。

[注意]：自旋角动量是电子内部的一种固有特性，在经典理论中没有对应量，也不同于一般的力学量，它不能表示为坐标和动量的函数。

$\vec{S}$ 是自旋角动量，应满足角动量算符的普遍对易关系

$$\hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}}=i\hbar\hat{\vec{S}} \Longrightarrow \begin{cases}\hat{S}_x\hat{S}_y-\hat{S}_y\hat{S}_x=i\hbar\hat{S}_z\\ \hat{S}_y\hat{S}_z-\hat{S}_z\hat{S}_y=i\hbar\hat{S}_x\\ \hat{S}_z\hat{S}_x-\hat{S}_x\hat{S}_z=i\hbar\hat{S}_y\end{cases}$$

自旋角动量平方算符 $\hat{S}^2=\hat{S}_x^2+\hat{S}_y^2+\hat{S}_z^2$

8

对易关系

$$[\hat{S}_\alpha,\ \hat{S}^2]=0\quad(\alpha=x,\ y,\ z) \Longrightarrow \begin{cases}\hat{S}^2\hat{S}_x-\hat{S}_x\hat{S}^2=0\\ \hat{S}^2\hat{S}_y-\hat{S}_y\hat{S}^2=0\\ \hat{S}^2\hat{S}_z-\hat{S}_z\hat{S}^2=0\end{cases}$$

2.自旋算符的本征值

由于在空间任意方向上的投影只有两个取值 $\pm\hbar/2$

所以 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$、$\hat{S}_z$ 的本征值是

$$S_x=\pm\frac{\hbar}{2}\quad S_y=\pm\frac{\hbar}{2}\quad S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$$

$\hat{S}_x^2$、$\hat{S}_y^2$、$\hat{S}_z^2$ 的本征值都是 $\hbar^2/4$

即 $S_x^2=S_y^2=S_z^2=\dfrac{\hbar^2}{4}$

$\hat{S}^2$ 的本征值

$$S^2=S_x^2+S_y^2+S_z^2=\frac{3}{4}\hbar^2$$

9

将自旋角动量平方算符本征值表示为角动量平方算符本征值的一般形式：

$S^2=s(s+1)\hbar^2$ s为自旋量子数（$s=1/2$）

$S_z=m_s\hbar$ m_s 为“磁”量子数（$m_s=\pm1/2$）

3 泡利算符

为讨论问题方便，引入泡利算符 $\hat{\vec{\sigma}}$

$$\hat{\vec{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}} \Longrightarrow \hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x\quad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y\quad \hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$$

对易关系

$$\hat{\vec{\sigma}}\times\hat{\vec{\sigma}}=2i\hat{\vec{\sigma}} \Longrightarrow \begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=2i\hat{\sigma}_z\\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=2i\hat{\sigma}_x\\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=2i\hat{\sigma}_y\end{cases}$$

10

泡利平方算符 $\hat{\sigma}^2=\hat{\vec{\sigma}}^2=\sigma_x^2+\sigma_y^2+\sigma_z^2$

$$[\hat{\sigma}^2,\ \hat{\sigma}_\alpha]=0 \Longrightarrow \begin{cases}[\hat{\sigma}^2,\ \hat{\sigma}_x]=0\\ [\hat{\sigma}^2,\ \hat{\sigma}_y]=0\\ [\hat{\sigma}^2,\ \hat{\sigma}_z]=0\end{cases}$$

本征值 $\hat{\sigma}_x$ $\hat{\sigma}_y$ $\hat{\sigma}_z$ 的本征值都是 ±1

$$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=1$$

$\hat{\vec{\sigma}}^2$ 的本征值 $\sigma^2=\sigma_x^2+\sigma_y^2+\sigma_z^2=3$

11

反对易关系

$$\{\hat{\sigma}_\alpha,\ \hat{\sigma}_\beta\}=0 \Longrightarrow \begin{cases}\{\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y\}=0\\ \{\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z\}=0\\ \{\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x\}=0\end{cases} \Longrightarrow \begin{cases}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0\\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0\\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=0\end{cases}$$

Prove

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=\frac{1}{2i}(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)\hat{\sigma}_y+\frac{1}{2i}\hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)$$

$$=\frac{1}{2i}\left[\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y^2+\hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y\right]$$

$$=0$$

12

4、自旋算符的矩阵表示

自旋算符在 S^2、S_z 表象中的矩阵形式，可根据算符的一般理论，算符在其自身表象中为对角矩阵，矩阵元就是其本征，得到：

$$\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\qquad \hat{\sigma}^2=3\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\qquad \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

现在来研究 $\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$ 的矩阵形式

设 $\hat{\sigma}_x$ 的矩阵形式为 $\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}a&b\\c&d\end{pmatrix}$

a, d 为实数

由 $\hat{\sigma}_x^+=\hat{\sigma}_x \longrightarrow \begin{pmatrix}a^*&c^*\\b^*&d^*\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a&b\\c&d\end{pmatrix} \longrightarrow \begin{cases}a^*=a\\d^*=d\\b^*=c\end{cases}$

故有 $\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}a&b\\b^*&d\end{pmatrix}$

再由 $\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x+\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=0 \longrightarrow \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a&b\\b^*&d\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a&b\\b^*&d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$

$$=\begin{pmatrix}a&b\\-b^*&-d\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a&-b\\b^*&-d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2a&0\\0&-2d\end{pmatrix}=0 \longrightarrow \begin{matrix}a=0\\d=0\end{matrix}$$

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&b\\b^*&0\end{pmatrix}$$

而 $\hat{\sigma}_x^2=\begin{pmatrix}0&b\\b^*&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&b\\b^*&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|b|^2&0\\0&|b|^2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} \longrightarrow |b|^2=1$

取 $b=1$

$$\therefore\ \hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_y=\frac{1}{2i}(\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x-\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z)$$

$$=\frac{1}{2i}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}-\frac{1}{2i}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$$

泡利矩阵	自旋算符矩阵
$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$

5. 自旋函数

电子既然有自旋，则其波函数就应考虑自旋量子数 S_z（构成力学量完全集合的力学量数目为4个），波函数为

$$\psi=\psi(x,y,z,s_z,t) \longrightarrow \begin{cases}\psi_1=\psi(x,y,z,\hbar/2,t)\\\psi_2=\psi(x,y,z,-\hbar/2,t)\end{cases}$$

写成矩阵形式，为二行一列矩阵

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\psi_1\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\\psi_2\end{pmatrix}=\psi_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\psi_2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\psi_1\chi_{\frac{1}{2}}+\psi_2\chi_{-\frac{1}{2}}$$

物理意义？

$$w_1=\left|\psi_{\frac{1}{2}}\right|^2=(\psi_1^*,0)\begin{pmatrix}\psi_1\\0\end{pmatrix}=|\psi_1(r,t)|^2$$

t 时刻，x,y,z 处找到自旋 $S_z=\hbar/2$ 电子的几率密度。

$$w_2=\left|\psi_{-\frac{1}{2}}\right|^2=(0,\psi_2^*)\begin{pmatrix}0\\\psi_2\end{pmatrix}=|\psi_2(r,t)|^2$$

t 时刻，x,y,z 处找到自旋 $S_z=-\hbar/2$ 电子的几率密度。

$$w=\psi^+\psi=(\psi_1^*,\psi_2^*)\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\end{pmatrix}$$

$$=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2=w_1+w_2$$

是 t 时刻，x,y,z 处找到电子的几率密度。

$\int|\psi_1|^2d\tau$ 在整个空间发现电子自旋 $S_z=\hbar/2$ 的几率

$\int|\psi_2|^2d\tau$ 在整个空间发现电子自旋 $S_z=-\hbar/2$ 的几率

$$\int\psi^+\psi d\tau=\int(\psi_1^*,\psi_2^*)\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\end{pmatrix}d\tau$$

归一化条件

$$=\int|\psi_1|^2d\tau+\int|\psi_2|^2d\tau=1$$

在一般情况下，自旋和轨道运动之间有相互作用，因而电子的自旋状态对轨道运动有影响，这通过 ψ 中的 ψ_1 和 ψ_2 是 x,y,z 的不同函数来体现。

当电子的自旋和轨道运动相互作用小到可以忽略时，ψ_1 和 ψ_2 对空间位置的依赖关系是一样的，这时可引入自旋函数 $\chi(S_z)$

$$\psi(x,y,z,S_z,t)=\psi(x,y,z,t)\chi(S_z)$$

$$\chi(S_z)=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=a\chi_{\frac{1}{2}}+b\chi_{-\frac{1}{2}} \Longrightarrow \begin{cases}\chi_{\frac{1}{2}}=\chi(\frac{\hbar}{2})=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\\ \chi_{-\frac{1}{2}}=\chi(-\frac{\hbar}{2})=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\end{cases}$$

自旋函数的正交归一性

$$\left.\begin{aligned}\chi_{\frac{1}{2}}^{+}\chi_{-\frac{1}{2}}&=(1\ \ 0)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0\\ \chi_{\frac{1}{2}}^{+}\chi_{\frac{1}{2}}&=(1\ \ 0)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=1\\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{+}\chi_{-\frac{1}{2}}&=(0\ \ 1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=1\end{aligned}\right\} \Longleftrightarrow \chi_{m_s}^{+}\chi_{m_s'}=\delta_{m_s m_s'} \quad (m_s, m_s'=\pm\frac{1}{2})$$

自旋算符的本征值方程

$$\hat{S}^2\chi_{m_s}(S_z)=s(s+1)\hbar^2\chi_{m_s}(S_z)=\frac{3}{4}\hbar^2\chi_{m_s}(S_z)$$

$$\hat{S}_z\chi_{m_s}(S_z)=m_s\hbar\chi_{m_s}(S_z)=\pm\frac{1}{2}\hbar\chi_{m_s}(S_z)$$

任一算符 $\hat{G}$ 的平均值

将 $\hat{G}$ 表示为二行二列矩阵

$$\hat{G}=\begin{pmatrix}G_{11}&G_{12}\\G_{21}&G_{22}\end{pmatrix}$$

对自旋求平均

$$\overline{G}=\psi^{+}G\psi=(\psi_1^{*}\ \ \psi_2^{*})\begin{pmatrix}G_{11}&G_{12}\\G_{21}&G_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\end{pmatrix}$$

对坐标和自旋同时求平均 $\overline{G}=\int\psi^{+}G\psi d\tau$

考虑氢原子和类氢原子在磁场中的情况

无外磁场的情况下，体系的定态Schrödinger方程

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{nlm}(\vec{r})=E_{nl}\psi_{nlm} \quad \left(\hat{H}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{ze_s^2}{r}\right)$$

本征函数：$\psi_{nlm}(\vec{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

本征能量：氢原子 $E=E_n$ （仅与 n 有关）

类氢原子 $E=E_{nl}$ （与 n,l 有关）

由2P态跃迁到1S态的跃迁频率 $\omega_0=(E_{21}-E_{10})/\hbar$

$$B_s=\begin{cases}Bc & (SI)\\ B & (CGS)\end{cases}$$

有强磁场的情况下（忽略自旋与轨道运动的相互作用能）磁场引起的附加能量

取 $\vec{B}$ 方向为Z轴方向

$$U=-(\vec{M}_L+\vec{M}_s)\cdot\vec{B}_s=\frac{e}{2\mu c}(\hat{\vec{L}}+2\hat{\vec{S}})\cdot\vec{B}_s=\frac{e}{2\mu c}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)B_s$$

定态S~方程 $\left[\hat{H}^{(0)}+\frac{eB_s}{2\mu c}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)\right]\psi=E\psi$

本征函数：$\psi_{nlmm_s}=\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\chi_{m_s}$

$$\hat{L}_z\psi_{nlmm_s}=m\hbar\psi_{nlmm_s}=m\hbar\psi_{nlm}\chi_{m_s}$$

$$\hat{S}_z\psi_{nlmm_s}=m_s\hbar\psi_{nlmm_s}=m_s\hbar\psi_{nlm}\chi_{m_s}$$

代入以上方程有 $\left[\hat{H}^{(0)}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m+2m_s)\right]\psi_{nlmm_s}=E_{nlmm_s}\psi_{nlmm_s}$

本征能量：$E_{nlmm_s}=E_{nl}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m+2m_s)$

当 $S_z=\frac{\hbar}{2}$ 时 $\left(m_s=\frac{1}{2}\right)$，$E_{nlm\frac{1}{2}}=E_{nl}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m+1)$

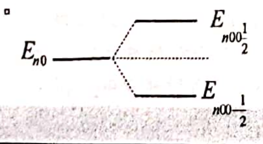
当 $S_z=-\frac{\hbar}{2}$ 时 $\left(m_s=-\frac{1}{2}\right)$，$E_{nlm-\frac{1}{2}}=E_{nl}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}(m-1)$

讨 论

1 当原子处在 ns 态时 $l=0$，$m=0$

$$E_{n00\frac{1}{2}}=E_{n0}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

$$E_{n00-\frac{1}{2}}=E_{n0}-\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$



由于电子存在自旋，原子处在磁场中，原来的能级 E_{n0} 分裂为两条，正如斯特恩—革拉赫实验中所观察到的。

2．2P态→1S态的跃迁情况

1S态的能级 $E_{100\frac{1}{2}}=E_{10}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$ $\quad E_{100-\frac{1}{2}}=E_{10}-\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$

2P态的能级 ($n=2$; $l=1$; $m=1, 0, -1$; $S_z=-1/2$)

$$E_{211-\frac{1}{2}}=E_{21}$$

$$E_{210-\frac{1}{2}}=E_{21}-\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

$$E_{21-1-\frac{1}{2}}=E_{21}-\frac{e\hbar B_s}{\mu c}$$

2P态的能级 ($n=2$; $l=1$; $m=1, 0, -1$; $S_z=1/2$)

$$E_{211\frac{1}{2}}=E_{21}+\frac{e\hbar B_s}{\mu c}$$

$$E_{210\frac{1}{2}}=E_{21}+\frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

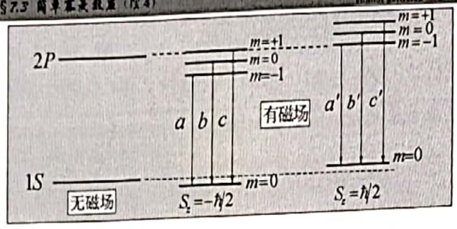
$$E_{21-1\frac{1}{2}}=E_{21}$$

$$\vec{r}_{nlmm_s n'l'm'm_s'} = \vec{r}_{nlmn'l'm'} \chi^+_{m_s} \chi_{m_s'}$$

$$\chi^+_{m_s} \chi_{m_s'} \neq 0 \qquad 则 \Delta m_s = m_s' - m_s = 0$$

由此得到：考虑电子自旋时，在有心力场的选择定则为

$$\Delta n 任意，\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0$$

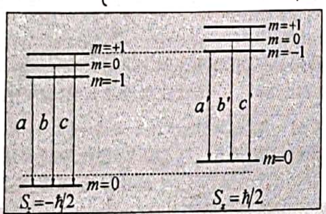


2P→1S跃迁频率 $\omega = \dfrac{E_{nlm\frac{1}{2}} - E_{n'l'm'\frac{1}{2}}}{\hbar} = \dfrac{E_{nlm-\frac{1}{2}} - E_{n'l'm'-\frac{1}{2}}}{\hbar}$

知 $\omega = \omega_0 \quad \omega = \omega_0 \pm \dfrac{eB_z}{2\mu c}$

即2P→1S跃迁频率可取三个值

$$\begin{cases} a, a' 谱线频率 \omega = \omega_0 - \dfrac{eB_z}{2\mu c} \\ b, b' 谱线频率 \omega = \omega_0 \\ c, c' 谱线频率 \omega = \omega_0 + \dfrac{eB_z}{2\mu c} \end{cases}$$



1. 全同粒子

固有性质相同的粒子称为全同粒子

固有性质指的是：质量、电荷、自旋…同位旋、字称、奇异数……

例：电子、质子、中子、超子、介子、轻子、中微子……同类核原子、分子……

2. 不可区分性

经典力学中，两物体固有性质相同时，仍然可以区分，因各自有确定轨道。

微观粒子体系，因为运动具有波粒二象性，无确定轨道，在位置几率重选处就不能区分是哪个粒子。

例如：在电子双缝衍射实验中，考察两个电子，无法判别哪个电子通过哪条缝，也无法判别屏上观察到的电子，哪个是通过哪条缝来的，也无法判别哪个是第一个电子，哪个是第二个电子……

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系统中，任意两个全同粒子相互交换，不会引起系统状态的改变。

几率分布不变：$\left|\psi(q_1 \cdots q_i \cdots q_j \cdots q_N \cdots t)\right|^2 = \left|\psi(q_1 \cdots q_j \cdots q_i \cdots q_N \cdots t)\right|^2$

全同性原理是量子力学中的基本原理之一，是量子力学的基本假设之一。

4. 全同粒子体系波函数的对称性质

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 $q_i = (\vec{r}_i, s_i)$

$U(q_i, t)$ 表示第 i 个粒子在外场中的能量

$W(q_i, q_j)$ 表示第 i 个粒子和第 j 个粒子的相互作用能

体系的哈米顿算符：

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

两粒子互换，哈米顿算符不变

$$\hat{H}(q_1, q_2, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t) = \hat{H}(q_1, q_2, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t)$$

薛定谔方程：

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

再交换 q_i 与 q_j

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

$$= \hat{H}(q_1, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N, t)\phi(q_1, \cdots, q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t)$$

这表示如果 $\phi(q_1,\cdots,q_i\cdots,q_j,\cdots,q_N,t)$ 是方程的解，则 $\phi(q_1,\cdots,q_j\cdots,q_i,\cdots,q_N,t)$ 也是方程的解。

根据全同性原理，它们描述的是同一状态，则它们间只可能相差一常数因子，以 λ 表示，即有

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

再交换 q_i 与 q_j

$$\phi(\cdots q_i\cdots q_j\cdots)=\lambda\phi(\cdots q_j\cdots q_i\cdots)=\lambda^2\phi(\cdots q_i\cdots q_j\cdots)$$

$$\longrightarrow \lambda^2=1 \longrightarrow \lambda=\pm1$$

当 $\lambda=1$ 时

即波函数为对称函数

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

当 $\lambda=-1$ 时

即波函数为反对称函数

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

结论：描述全同粒子系统状态的波函数只能是对称的，或者反对称的。

5. 波函数的对称性质不随时间而变化

设 t 时刻波函数对称：$\phi(t)=\phi_s(t)$

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，使 $\frac{\partial}{\partial t}\phi_s(t)$ 也对称，在下一时刻 $t+dt$ 波函数变为 $\phi_s+\frac{\partial\phi_s}{\partial t}dt$ 它也是对称函数。

6. 费米子和玻色子

实验事实表明：

凡是由电子、中子、质子等这些自旋为 $\hbar/2$ 的奇数倍粒子组成的全同粒子体系，其波函数是反对称的（在量子统计中遵守费米统计），称为费米子。

凡是由 π 介子(s=0)、光子(s=1)等这些自旋为 $\hbar$ 的整数倍的粒子组成的全同粒子体系，其波函数是对称的(在量子统计中遵守玻色统计)，称为玻色子。

由玻色子组成的复杂粒子仍为玻色子；由偶数个费米子复杂粒子是玻色子(如氘)；由奇数个费米子组成的复杂粒子是费米子（如氚）。

一、两粒子体系

在不考虑粒子间相互作用时，体系的哈米顿算符

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

以 ε_i 和 ϕ_i 表示 $\hat{H}_0$ 的第 i 个本征值和本征函数，则单粒子的本征值方程为：

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

体系的哈米顿算符的本征值方程为：$\hat{H}\Phi(q_1,q_2)=E\Phi(q_1,q_2)$

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

由 $\hat{H}\Phi(q_1,q_2)=\left[\hat{H}_0(q_1)+\hat{H}_0(q_2)\right]\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)=(\varepsilon_i+\varepsilon_j)\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)$

知本征能量 $E=\varepsilon_i+\varepsilon_j$

交换两粒子后 $\Phi(q_2,q_1)=\phi_i(q_2)\phi_j(q_1)$ （2）

能量值仍为 $E=\varepsilon_i+\varepsilon_j$，是简并的，这种简并称为交换简并。

如果两粒子处于同一状态，$i=j$

则 (1) 和 (2) 给出同一个对称波函数

$$\phi(q_1,q_2)=\phi(q_2,q_1)=\phi_i(q_1)\phi_i(q_2)$$

如果两粒子处于不同状态，$i\neq j$

函数 $\Phi(q_1,q_2)=\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)$ 既不对称，也不反对称，它虽然满足哈密顿算符的本征方程，但不符合全同粒子体系波函数的对称性要求，故不能作为描述全同粒子体系状态的波函数。

但由 (1) 和 (2) 两式的和、差可以构成对称函数 Φ_s 和反对称函数 Φ_A。

玻色系统

$$\Phi_S(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi(q_1,q_2)+\phi(q_2,q_1)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)+\phi_i(q_2)\phi_j(q_1)\right]$$

费米系统

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

泡利原理

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 $\Phi_s(q_1,q_2)=\Phi_s(q_2,q_1)$ 这时 $\Phi_s(q_1,q_2)\neq0$，故几率密度 $\left|\Phi_s(q_1,q_2)\right|^2\neq0$，可允许。

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 $\Phi_A(q_1,q_2)=0$，几率度 $\left|\Phi_A(q_1,q_2)\right|^2=0$，所以不允许。

泡利不相容原理：

费米系统中，两个费米子不能处于同一个状态

正是这个原理，使核和原子等的结构有序。

二、N粒子体系

将两粒子体系推广到 N 个粒子的体系

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

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

体系的薛定谔方程：

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

本征函数 $\Phi(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\phi_k(q_N)$ （3）

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

37

可见，在不考虑粒子间相互作用时，全同粒子体系的能量等于各单粒子能量之和，哈米顿算符的本征函数是各单粒子的本征函数的积。因此，解多粒子体系的问题，归结为解单粒子的薛定谔方程。

下面分别讨论费米系统和玻色系统的波函数形式。

三、费米子体系波函数

由 N 个费米子组成的体系的波函数是反对称的，依照（3）式

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_i(q_1) & \phi_i(q_2) & \cdots & \phi_i(q_N)\\ \phi_j(q_1) & \phi_j(q_2) & \cdots & \phi_j(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_k(q_1) & \phi_k(q_2) & \cdots & \phi_k(q_N)\end{vmatrix}$$

称为斯莱特行列式

$\phi_i(q_i)$ 是归一化的，$1/\sqrt{N!}$ 是 Φ_A 的归一化因子。将斯莱特行列式展开，共有 $N!$ 项如（3）式的形式，因而，Φ_A 是体系薛定谔方程 $\hat{H}\Phi_A=E\Phi_A$ 的本征函数解。

38

交换任意两个粒子，在斯莱特行列式中就表现出两列相互交换，行列式改变符号。所以 Φ_A 是反对称的。

如果 N 个粒子中有两个处于同一个状态，则斯莱特行列式中有两行完全相同，这使行列式等于零，从而使 $\Phi_A=0$，几率 $|\Phi_A|^2=0$。要使 $|\Phi_A|^2\neq 0$，不能有两费米子处在同一单粒子态。这正是泡利不相容原理所要求的。

例：一个体系由三个费米子组成，粒子间无相互作用，它们分别可能处于单粒态 ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3，求系统波函数。

Solve $\Phi_A(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \phi_1(q_3)\\ \phi_2(q_1) & \phi_2(q_2) & \phi_2(q_3)\\ \phi_3(q_1) & \phi_3(q_2) & \phi_3(q_3)\end{vmatrix}$

$$=\frac{1}{\sqrt{3!}}[\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)\phi_3(q_3)+\phi_1(q_2)\phi_2(q_3)\phi_3(q_1)+\phi_1(q_3)\phi_2(q_1)\phi_3(q_2)$$
$$-\phi_1(q_2)\phi_2(q_1)\phi_3(q_3)-\phi_1(q_1)\phi_2(q_3)\phi_3(q_2)-\phi_1(q_3)\phi_2(q_2)\phi_3(q_1)]$$

39

四、玻色子体系的波函数

N 个玻色子所组成的体系的波函数应是对称的。它也由（3）式进行构成。不同的是单粒子态 ϕ_i 中能容纳的玻色子数不受限制，可大于1。波函数形式可表示为：

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

式中P表示N个粒子在波函数中的某一种排列，$\sum_P$ 表示对所有可能的排列求和，而C则为归一化常数。

设N个玻色子中，有 n_1 个处于 ϕ_i 态，有 n_2 个处于 ϕ_j 态，有 n_k 个处于 ϕ_k 态，而 $\sum_{l=1}^{k}n_l=N$，则体系的波函数为：

$$\Phi_s(q_1,q_2,\cdots;q_N)=\sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{k}n_l!}{N!}}\cdot\sum_P P\left[\underbrace{\phi_i(q_1)\cdots\phi_i(q_{n_1})}_{n_1个}\underbrace{\phi_j(q_{n_1+1})\cdots\phi_j(q_{n_1+n_2})}_{n_2个}\underbrace{\cdots\phi_k(q_n)}_{n_k个}\right]$$

40

式中，N 个粒子排列共有

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_N!}=\frac{N!}{\prod_{l=1}^{N}n_l!}$$ 种不相同的形式。

所以归一化因子为：$C=\sqrt{\prod_{l=1}^{k}n_l!\Big/N!}$

Ex.1 在N个全同玻色子所组成的体系中，如果有 n_i 个粒子处在单粒子态 φ_i 中，$\sum_i n_i=N$，求此体系的归一化波函数。

Solve：①当N个全同玻色子处于N个不同的单粒子状态时，体系的波函数为：

41

$$\psi=C\sum_P\cdot P\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2)\cdots\cdots\varphi_k(q_N)$$

这里 P 表示 N 个粒子在 N 个单粒子态上各占一态的某一种排列，而 $\sum_P p$ 表示对各种可能排列方式的种数求和，应有 $N!$ 种。

根据波函数的归一化条件：

$$\int\psi^*\psi\,d\tau=C^2\sum_P\sum_{P'}\int P[\varphi_i(q_1)\cdots\cdots]^*P[\varphi_i(q_1)\cdots\cdots]d\tau=1$$

由于单粒子态是正交归一的，则上式变为：

$C^2\cdot N!=1$ ➡ 归一化常数 $C=1/\sqrt{N!}$

42

② 当 n_i 个粒子处于某一个态 φ_n 时，有 $n_i!$ 种交换，即 $n_i!$ 种排列不形成新的状态，这时求和的项数不是 $N!$，而应是 $N!/\prod_i n_i!$

归一化常数
$$C=\sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}$$

归一化波函数
$$\psi=\sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}\sum_P P\varphi_i(q_i)\varphi_j(q_j)\cdots\cdots\varphi_k(q_k)$$

Ex.2: 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？

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

设两单粒子态为 φ_α 和 φ_β。

有两种情况
(1) 三个玻色子处在同一个状态。
(2) 两个玻色子处在同一个状态，另一个玻色子处于另一状态。

第一种情况：

三粒子同处于 φ_α 态 $\Phi_s^{(1)}(q_1,q_2,q_3)=\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\alpha(q_3)$

三粒子同处于 φ_β 态 $\Phi_s^{(2)}(q_1,q_2,q_3)=\varphi_\beta(q_1)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\beta(q_3)$

第二种情况：

两粒子同处于 φ_α 态，一粒子处于 φ_β 态

$$\Phi_s^{(3)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{2!1!}{3!}}\{\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_3)+\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\alpha(q_3)\varphi_\beta(q_1)+\varphi_\alpha(q_3)\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2)\}$$

两粒子同处于 φ_β 态，一粒子处于 φ_α 态

$$\Phi_S^{(4)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\beta(q_3)+\varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_3)\varphi_\beta(q_1)+\varphi_\alpha(q_3)\varphi_\beta(q_1)\varphi_\beta(q_2)\}$$

Ex.3 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个 $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3$，问体系可能的状态有几个？波函数怎样由单粒子态构成？

Solve: 状态数：$\dfrac{(\text{粒子数}+\text{单态数}-1)!}{\text{粒子数}!(\text{单态数}-1)!}=\dfrac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!}=10$

(1) 三个玻色子分别处于三个单态上：

$$\Phi_s^{(1)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1!1!1!}{3!}}\{\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)+\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)+\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)\}$$

(2) 三个粒子处于同一个单态上

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

(3) 两粒子处在同一态，一粒子处在另一态

$$n_1=2\begin{cases}n_2=1 & \Phi_s^{(5)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1!2!}{3!}}\{\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2)+\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1)\}\\ n_3=1 & \Phi_s^{(6)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_2)+\varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_1)\}\end{cases}$$

$$n_2=2\begin{cases}n_1=1, & \Phi_s^{(7)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_1(q_3)+\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_2)+\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_1)\}\\ n_3=1, & \Phi_s^{(8)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2)+\varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)\}\end{cases}$$

$$n_3=2\begin{cases}n_1=1: & \Phi_s^{(9)}(q_1,q_2,q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_1(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3)+\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\}\\ n_2=1: & \Phi_s^{(10)}(q_1q_2q_3)=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\varphi_2(q_1)\varphi_3(q_2)\varphi_3(q_3)+\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_3)+\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1)\varphi_3(q_2)\}\end{cases}$$

三种情况十个态！

五、 全同粒子体系的自旋函数

在不考虑粒子自旋和轨道相互作用的情况下，体系的波函数可写成坐标函数和自旋函数的乘积。

$$\Phi(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)\chi(s_1,s_2,\cdots,s_N)$$

若粒子是玻色子，则 Φ 为对称波函数，这时 ϕ 和 χ 均为对称或均为反对称的。

$$\Phi_S(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi_S(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)\chi_S(s_1,s_2,\cdots,s_N)$$

$$\Phi_S(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi_A(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)\chi_A(s_1,s_2,\cdots,s_N)$$

若粒子为费米子，则 Φ 为反对称波函数，这时如果 ϕ 为对称的，那么 χ 为反对称的。如果 ϕ 为反对称的，那么 χ 为对称的。

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi_S(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)\chi_A(s_1,s_2,\cdots,s_N)$$

$$\Phi_A(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\phi_A(\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_N)\chi_S(s_1,s_2,\cdots,s_N)$$

49

§7.8 两个电子的自旋函数

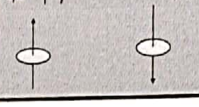
中性氦原子、氢分子都是两电子体系，研究氦原子或氢分子的状态，就涉及到两个电子的全同粒子体系。

两电子体系的自旋角动量 $\hat{\vec S}=\hat{\vec S}_1+\hat{\vec S}_2 \longrightarrow \begin{cases}\hat S_x=\hat S_{1x}+\hat S_{2x}\\ \hat S_y=\hat S_{1y}+\hat S_{2y}\\ \hat S_z=\hat S_{1z}+\hat S_{2z}\end{cases}$

$$[\hat{\vec S}_1,\hat{\vec S}_2]=0$$

$$\hat S^2=\hat S_1^2+\hat S_2^2+2\left(\hat S_{1x}\hat S_{2x}+\hat S_{1y}\hat S_{2y}+\hat S_{1z}\hat S_{2z}\right)\qquad \left[\hat S_\alpha,\hat S_\beta\right]=i\hbar\hat S_\gamma\qquad \left[\hat S^2,\hat S_\alpha\right]=0$$

单电子的自旋状态 $\chi_{1/2}=|\uparrow\rangle$ $\chi_{-1/2}=|\downarrow\rangle$



50

在不考虑两电子自旋相互作用时，两电子体系的自旋函数可写成单电子自旋函数的乘积，

$$\chi(S_{1z}\cdot S_{2z})=\chi_{\alpha_1}(S_{1z})\chi_{\alpha_2}(S_{2z})\qquad (\alpha_1,\alpha_2=\pm\tfrac{1}{2})$$

由此可以构造两电子体系的四个自旋函数（三个对称函数 χ_s 和一个反对称 χ_A）

$$\begin{cases}\chi_S^{(1)}=\chi_{\frac12}(S_{1z})\chi_{\frac12}(S_{2z})\\ \chi_S^{(2)}=\chi_{-\frac12}(S_{1z})\chi_{-\frac12}(S_{2z})\\ \chi_S^{(3)}=\dfrac{1}{\sqrt2}[\chi_{\frac12}(S_{1z})\chi_{-\frac12}(S_{2z})+\chi_{-\frac12}(S_{1z})\chi_{\frac12}(S_{2z})]\\ \chi_A^{(4)}=\dfrac{1}{\sqrt2}[\chi_{\frac12}(S_{1z})\chi_{-\frac12}(S_{2z})-\chi_{-\frac12}(S_{1z})\chi_{\frac12}(S_{2z})]\end{cases}$$

51

这四个自旋函数是 $\hat S^2$ 和 $\hat S_z$ 的共同本征函数，满足本征方程：

$$\begin{cases}\hat S^2\chi_S^{(1)}=2\hbar^2\chi_S^{(1)}\\ \hat S^2\chi_S^{(2)}=2\hbar^2\chi_S^{(2)}\\ \hat S^2\chi_S^{(3)}=2\hbar\chi_S^{(3)}\\ \hat S^2\chi_A=0\end{cases}\longrightarrow \boxed{\hat S^2\text{的本征值：}\ S^2=s(s+1)\hbar\quad (s=0,1)}$$

$$\begin{cases}\hat S_z\chi_S^{(1)}=\hbar\chi_S^{(1)}\\ \hat S_z\chi_S^{(2)}=-\hbar\chi_S^{(2)}\\ \hat S_z\chi_S^{(3)}=0\\ \hat S_z\chi_A=0\end{cases}\longrightarrow \boxed{\hat S_z\text{的本征值：}\ S_z=m_s\hbar\quad (m_s=0,\pm1)}$$

52

Prove：对于单电子 $S_1^2=S_2^2=\frac12(\frac12+1)\hbar^2=\frac34\hbar^2$

$$S_{1z}=S_{2z}=\pm\frac12\hbar$$

$$\begin{cases}\hat S_{nx}\chi_{\frac12}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\dfrac{\hbar}{2}\chi_{-\frac12}\\ \hat S_{nx}\chi_{-\frac12}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\dfrac{\hbar}{2}\chi_{\frac12}\end{cases}$$

$$\begin{cases}\hat S_{ny}\chi_{\frac12}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\dfrac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\dfrac{i\hbar}{2}\chi_{-\frac12}\\ \hat S_{ny}\chi_{-\frac12}=\dfrac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=-\dfrac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=-\dfrac{i\hbar}{2}\chi_{\frac12}\end{cases}$$

$$\begin{cases}\hat S_{nz}\chi_{\frac12}=\dfrac{\hbar}{2}\chi_{\frac12}\\ \hat S_{nz}\chi_{-\frac12}=-\dfrac{\hbar}{2}\chi_{-\frac12}\end{cases}\qquad (n=1,2)$$

53

两电子体系

$$\hat S^2\chi_S^{(1)}=\hat S_1^2\chi_S^{(1)}+\hat S_2^2\chi_S^{(1)}+2\,[\hat S_{1x}\chi_{\frac12}(S_{1z})\hat S_{2x}\chi_{\frac12}(S_{2z})+\hat S_{1y}\chi_{\frac12}\hat S_{2y}\chi_{\frac12}+\hat S_{1z}\chi_{\frac12}\hat S_{2z}\chi_{\frac12}]$$

$$=\frac34\hbar^2\chi_S^{(1)}+\frac34\hbar^2\chi_S^{(1)}+2\,[\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac12}(S_{1z})\cdot\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac12}(S_{2z})+\frac{i\hbar}{2}\chi_{-\frac12}(S_{1z})\cdot\frac{i\hbar}{2}\chi_{-\frac12}(S_{2z})+\frac{\hbar^2}{4}\chi_S^{(1)}]$$

$$=\frac32\hbar^2\chi_S^{(1)}+\frac{\hbar^2}{2}\left[\chi_{-\frac12}(S_{1z})\chi_{-\frac12}(S_{2z})-\chi_{-\frac12}(S_{1z})\chi_{-\frac12}(S_{2z})+\chi_S^{(1)}\right]$$

$$=2\hbar^2\chi_S^{(1)}\longrightarrow \hat S^2\chi_S^{(1)}=2\hbar^2\chi_S^{(1)}$$

54

同理可证
$$\begin{cases}\hat{S}^2\chi_S^{(2)} = 2\hbar^2\chi_S^{(2)} \\ \hat{S}^2\chi_S^{(2)} = 2\hbar\chi_S^{(3)} \\ \hat{S}^2\chi_A = 0\end{cases}$$

又 $\hat{S}_z\chi_S^{(1)} = \hat{S}_{1z}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\hat{S}_{2z}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) = \frac{\hbar}{2}\chi_S^{(1)} + \frac{\hbar}{2}\chi_S^{(1)} = \hbar\chi_S^{(1)}$

即 $\hat{S}_z\chi_S^{(1)} = \hbar\chi_S^{(1)}$

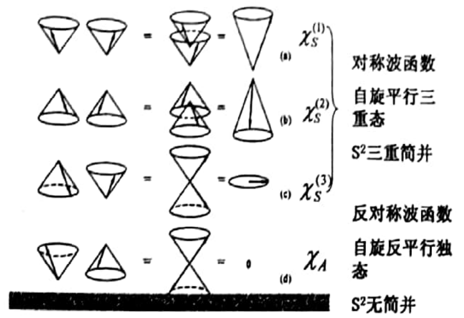
同理可证
$$\begin{cases}\hat{S}_z\chi_S^{(2)} = -\hbar\chi_S^{(2)} \\ \hat{S}_z\chi_S^{(3)} = 0 \\ \hat{S}_z\chi_A = 0\end{cases}$$

55

图象说明

量子数	自旋函数	自旋取向
s_1, s_2, s, m_s	$\chi(S_{1z}, S_{2z})$	以Z轴为标准
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1$	$\chi_S^{(1)}$	两电子的自旋Z分量都沿Z的正向，平行
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0$	$\chi_S^{(3)}$	两电子的自旋Z分量反平行，但在垂直于Z轴方向分量平行
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1$	$\chi_S^{(2)}$	两电子的自旋Z分量平行，但沿Z的负向
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0$	χ_A	两电子自旋反平行，各分量均为0

56



57

自旋三重态、单态和纠缠态

形象地记：$\chi_{1/2} = |\uparrow\rangle$　　$\chi_{-1/2} = |\downarrow\rangle$

不考虑两电子间的相互作用，$\hat{S}_{1z}$和$\hat{S}_{2z}$的共同本征函数

$$\chi(s_{1z}\cdot S_{2z}) = \chi_{\alpha_1}(S_{1z})\chi_{\alpha_2}(S_{2z})$$

可形象地表示为

$$|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 \quad |\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 \quad |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 \quad |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$$

58

两电子体系自旋平行三重态

$\chi_S^{(1)} = |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$　　$\chi_S^{(2)} = |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

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

两电子体系自旋自旋反平行独态

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

由两个粒子组成的复合体系的量子态，如果能表示为每个粒子的量子态的乘积，则称为可分离态(separable state)；反之，称为纠缠态(entangled state)

59

自旋为 $\hbar/2$ 的二粒子体系的4个归一化的纠缠态可如下构成

$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right]$　　记 $|\psi^-\rangle_{12} = \chi_A$

$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right]$　　$|\psi^+\rangle_{12} = \chi_S^{(3)}$

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_S^{(1)} - \chi_S^{(2)}\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2\right]$　　$|\phi^-\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_S^{(1)} - \chi_S^{(2)}\right]$

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_S^{(1)} + \chi_S^{(2)}\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2\right]$　　$|\phi^+\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_S^{(1)} + \chi_S^{(2)}\right]$

可以证明，这四个纠缠态构成二体算符 $\left(\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z},\ \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}\right)$ 的共同本征态，称为Bell基。

60

表：Bell基

Bell 基	$\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}$	$\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}$
$\|\psi^-\rangle_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\uparrow\rangle_1\|\downarrow\rangle_2-\|\downarrow\rangle_1\|\uparrow\rangle_2\right]$	-1	-1
$\|\psi^+\rangle_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\uparrow\rangle_1\|\downarrow\rangle_2+\|\downarrow\rangle_1\|\uparrow\rangle_2\right]$	+1	-1
$\|\phi^-\rangle_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\uparrow\rangle_1\|\uparrow\rangle_2-\|\downarrow\rangle_1\|\downarrow\rangle_2\right]$	-1	+1
$\|\phi^+\rangle_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\uparrow\rangle_1\|\uparrow\rangle_2+\|\downarrow\rangle_1\|\downarrow\rangle_2\right]$	+1	+1

61

周世勋教材：7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.8

补充题：

设 $t=0$ 时氢原子处于

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{2}\psi_{210}(r,\theta,\varphi)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}+\frac{1}{4}\psi_{311}(r,\theta,\varphi)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\frac{1}{4}\psi_{310}(r,\theta,\varphi)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

状态中，求：

1.归一化波函数

2.能量有无确定值？如果没有，求其可能值和取这些可能值的概率及能量的平均值；

3.角动量平方有无确定值？如果有，求其本征值；

4.角动量的z分量有无确定值？如果没有，求其可能值和取这些可能值的概率及平均值。

5.自旋角动量的z分量有无确定值？如果没有，求其可能值和取这些可能值的概率及平均值。

6.写出 $t>0$ 时氢原子的状态波函数.

7.求 $t>0$ 时，以上各量的可能值和平均值。

62