

量子力学量子力学

By wln, 2021.12



量子力学量子力学

光的偏振
波粒二象性
波函数和态矢量
一维无限深方势阱中的粒子
谐振子
电子自旋
电子自旋在静磁场中的演化
两粒子态
氢原子超精细分裂
氢原子
碱金属原子
两个自旋1/2的粒子组成的两粒子系统
微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理
固体中的电子

★SOMETHING IMPORTANT★

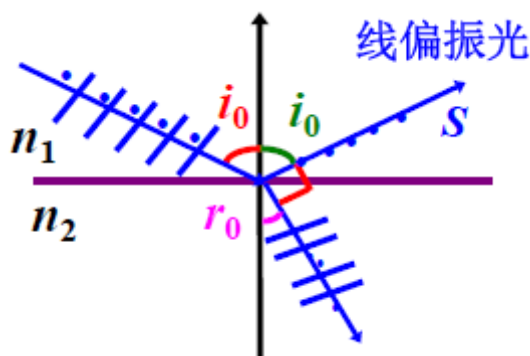
[readme.txt](#)

光的偏振

- 经典视角
 - 非偏振光：即自然光，光矢量各向分布均匀，振幅相等，各方向的光矢量是不相干的
 - 完全偏振光：只在某一方向偏振
 - 部分偏振光：自然光和线偏振光的混合
 - 马吕斯定理：光振动方向与偏振片透振方向成 α 角时，透射光强度与入射光强度的关系：

$$I = I_0 \cos^2 \alpha$$

- 布儒斯特定律：
当入射角为 $\tan i_0 = n_2/n_1$ 时，反射光只有s分量（垂直于入射面的线偏振光），也即入射光中平行于入射面的光振动被全部折射，垂直于入射面的光振动大部分被折射，小部分被反射。
 i_0 称为布儒斯特角（起偏角）



- 量子视角

定义基础态：

$$\text{水平偏振: } |h\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{竖直偏振: } |v\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

任何偏振态可以由基础态表示：

$$|\psi\rangle = \cos\theta|h\rangle + e^{i\delta}\sin\theta|v\rangle$$

其中， θ 是偏振角度， δ 是水平、竖直方向振动的相位差

如：

$$45^\circ/135^\circ \text{线偏振: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle \pm |v\rangle)$$

$$\text{左/右旋圆偏振: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle \pm i|v\rangle)$$

透振概率：偏振态 $|\psi\rangle$ 对透振态 $|\psi'\rangle$ 的偏振片的穿透概率：

$$P = |\langle\psi'|\psi\rangle|^2$$

- 密度矩阵：偏振态 $|\psi_1\rangle$ 、 $|\psi_2\rangle \cdots$ 按照 p_1 、 $p_2 \cdots$ 的比例混合：

$$\rho = \sum_{i=1}^n p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i|$$

★该混合态对于透振方向 $|\psi'\rangle$ 的透振概率(important)：

$$\begin{aligned} P &= \sum_{i=1}^n p_i |\langle\psi'|\psi_i\rangle|^2 \\ &= \langle\psi'|\rho|\psi'\rangle \end{aligned}$$

ps.事实上，二阶密度阵总有以下形式：

$$\rho = \begin{pmatrix} a & b^* \\ b & 1-a \end{pmatrix}$$

具体原因参加以下性质以及证明：

- 1、 ρ 是非负定且厄米的，也即等于自身的复转置（因为每一个展开项都是厄米的）： $\rho^\dagger = \rho$

证明如下：

(1) Hermit:

设 ρ_{mn} 为矩阵的 (m, n) 元素， $|\psi_i\rangle$ 为第 i 个元素 = 1 的单位向量

则可通过证明每个矩阵元之间的关系来推出 *Hermit* 性质 (C_{ij} 只是个数)：

$$\rho_{mn} = \langle\psi_m|\rho|\psi_n\rangle = \sum_i \rho_i \cdot \langle\psi_m|\psi_i\rangle \cdot \langle\psi_i|\psi_n\rangle = \sum_i \rho_i C_{mi} C_{in} = \sum_i \rho_i C_{mi} \bar{C}_{ni}$$

$$\rho_{nm} = \langle\psi_n|\rho|\psi_m\rangle = \sum_i \rho_i \cdot \langle\psi_n|\psi_i\rangle \cdot \langle\psi_i|\psi_m\rangle = \sum_i \rho_i C_{ni} C_{im} = \sum_i \rho_i C_{ni} \bar{C}_{mi}$$

$$\therefore \rho_{mn} = \rho_{nm}^*$$

$\therefore \rho$ 是 *Hermit* 的

(2)非负定 (半正定) :

对 $\forall|\psi\rangle$:

$$\langle\psi|\rho|\psi\rangle = \sum_i \rho_i \cdot \langle\psi|\psi_i\rangle \cdot \langle\psi_i|\psi\rangle = \sum_i \rho_i |\langle\psi|\psi_i\rangle|^2 \geq 0$$

$\therefore \rho$ 是非负定的

2、 ρ 的trace满足： $tr(\rho) = 1$ ，证明如下：

设 $\{|\psi_k\rangle\}$ 是一组归一化正交基，则对于 $\forall|\psi\rangle$,

有：

$$|\psi\rangle = \sum_k C_k |\psi_k\rangle$$

则：

$$\begin{aligned} tr(|\psi\rangle\langle\psi|) &= tr \left[\sum_{ij} C_i |\psi_i\rangle\langle\psi_j| \bar{C}_j \right] \\ &= \sum_k (C_k \bar{C}_k) \\ &= \sum_k |C_k|^2 \\ &= 1 \quad (\text{系数归一化}) \end{aligned}$$

因此：

$$tr(\rho) = tr \left[\sum_i \rho_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \right] = \sum_i \rho_i \cdot tr(|\psi_i\rangle\langle\psi_i|) = \sum_i \rho_i = 1$$

3、纯态的密度矩阵有且只有一个非0本征值，证明如下：

纯态，则有： $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ ，则显然 $|\psi\rangle$ 是一个本征向量：

$$\rho|\psi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (\text{设}|\psi\rangle\text{是归一化的}), \text{并且对应}\lambda = 1$$

设有一个与 $|\psi\rangle$ 不同方向的本征向量 $|\psi_i\rangle$ ，则有：

$$\rho|\psi_i\rangle = \alpha|\psi_i\rangle$$

$$\text{而事实上又有：}\rho|\psi_i\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\psi_i\rangle = \lambda_i|\psi\rangle,$$

也即 $\alpha|\psi_i\rangle = \lambda_i|\psi\rangle$ ， $|\psi_i\rangle$ 和 $|\psi\rangle$ 同向，矛盾！

\therefore 有且仅有一个非0本征值，且为1

• 混合的混合

自然光的密度矩阵：

$$\rho = \frac{1}{2}I = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(自然光也可以看成任何两种正交态的等概率混合，如 $\frac{1}{2}(|h\rangle\langle h| + |v\rangle\langle v|)$)

则任何密度阵可分解为：

$$\rho = a \cdot \frac{1}{2}I + b|\psi\rangle\langle\psi|$$

也即看成自然光和线偏振光的混合

偏振度：部分偏振光中所包含的完全偏振光强 与总光强的比值

$$\mathcal{P} = \frac{I_p}{I} = b$$

ps. 给定密度矩阵求偏振度，可以利用求特征值，如下例：

eg:

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{5}{8} & \frac{\sqrt{3}+2i}{8} \\ \frac{\sqrt{3}-2i}{8} & \frac{3}{8} \end{pmatrix} = a \cdot \frac{1}{2}I + b|\psi\rangle\langle\psi|$$

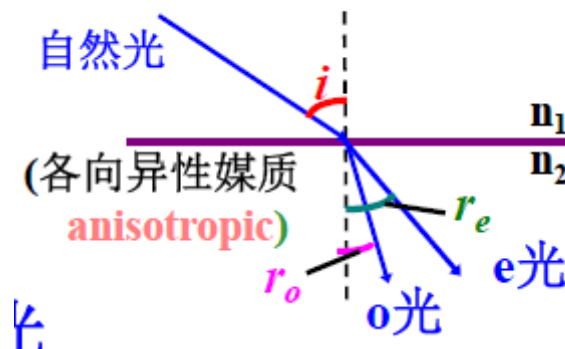
$$\because \text{rank}(b|\psi\rangle\langle\psi|) = 1 \rightarrow \det(b|\psi\rangle\langle\psi|) = 0$$

$$\therefore \det(\rho - a \cdot \frac{1}{2}I) = 0$$

$$\therefore a = 1 \pm \frac{\sqrt{2}}{2} = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\therefore b = \frac{\sqrt{2}}{2}, \text{ 也即偏振度}$$

- 双折射现象



o光：遵循折射定律， $n_1 \sin i = n_2 \sin r_o$

e光：一般不遵从折射定律

光轴：光在晶体内沿光轴传播时，不发生双折射，也即o、e光传播速度相同

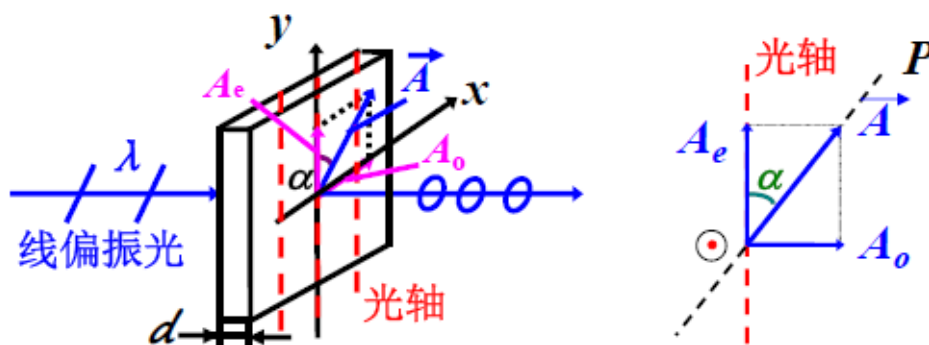
主平面：光线与光轴组成的平面，其中：

o光偏振方向垂直于主平面，e光偏振方向在主平面内

正晶体： $n_e > n_o$ ($v_e < v_o$)

负晶体： $n_e < n_o$ ($v_e > v_o$)

- 圆偏振光和椭圆偏振光的起偏（光偏振在晶体中的演化）



晶片（波片），是光轴平行于表面的晶体薄片

设入射晶片的线偏振光偏振方向与光轴成 α 角

由于e光振动平行于光轴，o光振动垂直于光轴，因此： $A_e = A \cos \alpha$, $A_o = A \sin \alpha$

1/4波片：

使o、e光在经过波片后，产生 $\lambda/4$ 的光程差（也即 $\pi/2$ 的相位差），相当于从晶片出来的是两束传播方向相同，振动方向垂直，频率相等，相位差一定的线偏振光，它们合成了椭圆偏振光（ $A_e = A_o$ 时为圆偏振光），此时要求的波片厚度 d ：

$$\delta = (n_o - n_e)d = \frac{\lambda}{4}$$

$$\Downarrow$$

$$d = \frac{\lambda}{4(n_o - n_e)}$$

波片中的状态演化（三步法）：

step1：写出晶体的本征态 $|e\rangle$ 、 $|o\rangle$ 以及对应本征值（位相因子）（波片即起到了给两个本征态提供位相因子，并使之产生位相差的作用）

step2：将入射光的偏振态写成本征态线性叠加的形式：

$$|\psi_0\rangle = \alpha_e|e\rangle + \alpha_o|o\rangle$$

step3：插入位相因子，得到出射态（这里的 δ_e, δ_o 是角度）：

$$|\psi(t)\rangle = \alpha_e e^{i\delta_e}|e\rangle + \alpha_o e^{i\delta_o}|o\rangle$$

（ps.混合态的演化为： $\rho(t) = \sum p_i |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)|$ ）

（ps.自然光经过任何波片后仍为自然光。[证明](#)）

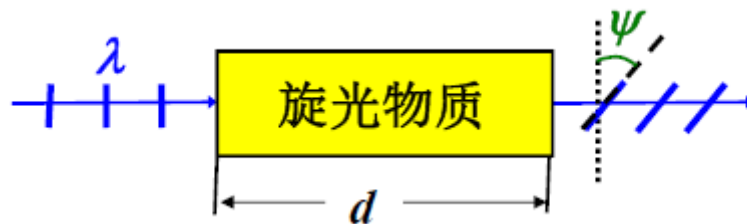
eg：将相对于光轴 45° 线偏振光转化为左旋圆偏振光：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|e\rangle + |o\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\delta_e}|e\rangle + e^{i\delta_o}|o\rangle) = \frac{e^{i\delta_e}}{2}(|e\rangle + e^{i(\delta_o - \delta_e)}|o\rangle)$$

$$\Downarrow (\delta_o - \delta_e) = \frac{\pi}{2}$$

$$\frac{e^{i\delta_e}}{2}(|e\rangle + i|o\rangle)$$

• 旋光现象



使线偏振光的振动面发生旋转

旋转角度： $\Psi = a \cdot d$ ，其中 $a = \frac{\pi}{\lambda}(n_R - n_L)$ 为旋光率， n_R, n_L 分别为对于该波长的右旋圆光和左旋圆光的折射率

经过旋光后：

$$|h\rangle \rightarrow \cos \theta |h\rangle + \sin \theta |v\rangle$$

$$|v\rangle \rightarrow \cos \left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) |h\rangle + \sin \left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) |v\rangle = -\sin \theta |h\rangle + \cos \theta |v\rangle$$

因此带入两个基底的演化情况，可以随手推出，圆偏振光旋光后还是圆偏振光（只是整体上差了一个位相因子）

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle + i|v\rangle) \rightarrow e^{-i\theta}|L\rangle$$

$$|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle - i|v\rangle) \rightarrow e^{i\theta}|L\rangle$$

eg:已知旋光晶体的时间演化特性: $|L\rangle \rightarrow e^{i\theta_L}|L\rangle, |R\rangle \rightarrow e^{i\theta_R}|R\rangle$, 证明线偏振光入射后出来的是旋转了一定角度的线偏振光 (这里左右旋的定义跟上边差一个负号, 不过这不重要)

$$\text{线偏振光}|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}, \quad |L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \quad |R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

则:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle), \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{i}{\sqrt{2}}(|L\rangle - |R\rangle)$$

$$\therefore |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\cos\theta + i\sin\theta)|L\rangle + (\cos\theta - i\sin\theta)|R\rangle]$$

经过晶体后:

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{i\theta}e^{i\theta_L}|L\rangle + e^{-i\theta}e^{i\theta_R}|R\rangle]$$

$$= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{i(\theta+\theta_L)} + e^{i(\theta_R-\theta)} \\ (-i)e^{i(\theta+\theta_L)} + ie^{i(\theta_R-\theta)} \end{pmatrix}$$

$$\text{令: } \bar{\theta} = \frac{\theta_L + \theta_R}{2}, \theta' = \frac{\theta_L - \theta_R}{2} + \theta, \text{ 则上式变为:}$$

$$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{i\bar{\theta}}(e^{\theta'} + e^{-\theta'}) \\ e^{i\bar{\theta}}(e^{\theta'} - e^{-\theta'})(-i) \end{pmatrix}$$

$$= e^{i\bar{\theta}} \cdot \begin{pmatrix} \cos\theta' \\ \sin\theta' \end{pmatrix}$$

$$\text{也即 } \Delta\theta = \theta' - \theta = \frac{\theta_L - \theta_R}{2} \text{ 为旋转角度}$$

• 演化矩阵

引入演化矩阵 U 代表偏振状态在光学晶体中的演化

$$|\psi(t)\rangle = U|\psi_0\rangle$$

对于波片, 有: $U = e^{i\delta_e}|e\rangle\langle e| + e^{i\delta_o}|o\rangle\langle o|$

$$(U|e\rangle = e^{i\delta_e}|e\rangle, U|o\rangle = e^{i\delta_o}|o\rangle)$$

由于穿过晶体后的态仍然是一个物理态, 仍是归一化的, 也即:

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi_0|U^\dagger U|\psi_0\rangle = 1$$

因此, U 是幺正的, 也即: $U^\dagger U = UU^\dagger = I$

密度矩阵演化式:

$$\rho(t) = U\rho_0 U^\dagger$$

1

eg: 自然光演化:

$$\rho(t) = U \cdot \frac{1}{2}I \cdot U^\dagger = \frac{1}{2}UIU^\dagger = \frac{1}{2}UU^\dagger = \frac{1}{2}I$$

也即演化后仍为自然光

波粒二象性

- 德布罗意公式：
 - $E = h\nu = h\frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega$
 - $\vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{n} = \hbar\vec{k}$
- 相对论下的动能与动量
 - $E = mc^2 - m_0c^2$
 - $p = \sqrt{(E/c)^2 + 2m_0E}$
 - 若 $E \gg m_0c^2$ (如光子), 则可用 $p = E/c$ 近似
 - 若 $E \ll m_0c^2$ (如电子、质子等), 则可用 $p = \sqrt{2m_0E}$ 近似
- 不确定性原理: $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$

波函数和态矢量

(仅讨论一维情况)

波函数

- $\psi(x, t)$ 是描述 (t时刻) 粒子在空间概率分布的概率幅。态矢量是其等价表述
- 模方 $|\psi(x, t)|^2$ 描述 (t时刻) 概率分布
- 归一化条件 (在全空间发现粒子的概率为1): $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$

态矢量

- 左矢 (行向量) 是相应右矢 (列向量) 的复转置: $\langle\psi| = |\psi^*\rangle^T$

以 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 为希尔伯特空间的一套基础态, 它们正交, 归一, 完备

- 正交性: $\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1, \quad \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0 \quad (m \neq n)$
- 归一性: $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$
- 完备性: 该空间内任何态 $|\psi\rangle$ 均能由基础态 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 展开: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$

其中 c_n 理解为态 $|\psi\rangle$ 对态 $|\varphi_n\rangle$ 的投影幅, 也即发现粒子处于第 n 个能级的概率幅

这就是说: $\sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| = I$

类似地还有: $\int |x\rangle \langle x| dx = I, \int |p\rangle \langle p| dp = I$

测量与坍缩:

- 测量公设:

发现状态 $|\psi\rangle$ 是状态 $|\mathcal{X}\rangle$ 的概率幅为 $\langle\mathcal{X}|\psi\rangle$

任何物理量 a 对应一个线性厄米算符 A , 测量系统 (态为 ψ) 的 a 值, 将迫使系统的状态坍缩到算符 A 的一个本征态 φ_i 上, 该本征态对应的本征值就是此次测量获得的 a 值。坍缩到某一本征态 φ_i 的概率是该本征态 (目标) 与系统原来所处态 ψ 的内积模方

$$P_i = \left| \int \varphi_i^*(x) \psi(x) dx \right|^2 \quad (\text{波函数形式})$$

$$P_i = |\langle\varphi_i|\psi\rangle|^2 \quad (\text{态矢量形式})$$

波函数和态矢量的关系：

- 态矢量→波函数：

态矢量 $|x\rangle$ 、 $|p\rangle$ 分别表示位置有确定值 x 的态和动量有确定值 p 的态。

对于态 $|\psi\rangle$ ，发现它是位置有确定值的态 $|x\rangle$ 的概率密度幅为 $\langle x|\psi\rangle$ ，此即在位置 x 发现粒子的概率幅，

因此，**态 $|\psi\rangle$ 的波函数**为： $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$

类似地，动量表象的波函数为： $\psi(p) = \langle p|\psi\rangle$

x 表象动量的本征波函数 [\(推导\)](#)： $\langle x|p\rangle = (\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}})e^{ipx/\hbar}$

相应地， p 表象 x 的本征波函数： $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^* = (\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}})e^{-ipx/\hbar}$

- 波函数→态矢量：

已知位置波函数 $\psi(x)$ ，则**态矢量**是：

$$|\psi\rangle = \int |x\rangle \langle x| \cdot |\psi\rangle dx = \int \langle x|\psi\rangle \cdot |x\rangle dx = \int \psi(x) \cdot |x\rangle dx$$

eg:

[无限深势阱](#)初始波函数 $\psi(x)$ ，如何演化？[1](#)

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int \psi(x) |x\rangle dx \\ &= \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \cdot \psi(x) |x\rangle dx \\ &= \sum_n \int \psi(x) |\varphi_n\rangle \cdot \langle \varphi_n|x\rangle dx \\ &= \sum_n \int \psi(x) |\varphi_n\rangle \cdot \varphi_n^*(x) dx \\ &= \sum_n \int \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \cdot |\varphi_n\rangle \\ &= \sum_n C_n |\varphi_n\rangle \end{aligned}$$

其中：

$$\begin{aligned} C_n &= \int \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \\ \psi(x) &= \sum_n C_n \varphi_n(x) \\ \psi(x, t) &= \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) \end{aligned}$$

算符：任何物理量 a 都对应希尔伯特空间一个线性厄米算符 A

对于算符 A ，数字 λ ，波函数（态矢量） φ ：若 $A\varphi = \lambda\varphi$ （或 $A|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$ ），则 φ 是算符 A 的一个本征态（物理量 a 有确定值的态）， λ 为其对应的本征值

- 设该物理量的本征值为 λ_i ，对应本征态为 $|e_i\rangle$ ，则有：

$$A = \sum_i \lambda_i \cdot |e_i\rangle \langle e_i| \quad (\text{态矢量形式，得到矩阵} A)$$

- 若物理系统的态为 ψ ，则对该系统观测 a 值，平均值为：

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) A \psi(x) dx$$

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) A \psi(x, t) dx \quad (\text{波函数形式, } A \text{ 为算子})$$

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (\text{态矢量形式, } A \text{ 为矩阵})$$

• **x、p的算符、本征函数、本征值**

物理量	x表象算符	x表象本征波函数	p表象算符	p表象本征波函数	本征值
x	\hat{x}	$\delta(x - x_0)$	$i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}$	x
p	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$	\hat{p}	$\delta(p - p_0)$	p

注：在三维下，p的x表象算符变为： $-i\hbar \nabla$

Dirac delta 函数以及连续空间的基础态：

位置算符 X 的某本征态 $|x_n\rangle$ ，它是位置有确定值 x_0 的态，也即 $X|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$

其波函数在该位置必然为无穷大，在其他位置为0，我们将此称为**Dirac delta 函数** δ

因为有：对于波函数 $\psi(x)$ ，态矢量为 $|\psi\rangle = \int \psi(x)|x\rangle dx$

所以： $\psi(x') = \langle x' | \psi \rangle = \langle x' | \int \psi(x)|x\rangle dx$

即要求： $\psi(x') = \int \psi(x) \langle x' | x \rangle dx$

定义：Dirac delta函数：

$$\delta(x - x') = \langle x' | x \rangle$$

从而满足： $\psi(x') = \int \psi(x) \delta(x - x') dx$

(类似地， $\langle p_2 | p_1 \rangle = \delta(p_1 - p_2)$)

1

eg:

动量本征态波函数的推导：

假定： $\langle x | p \rangle = d \cdot e^{i\frac{p}{\hbar}x}$ ，且已知 $\langle x_2 | x_1 \rangle = \delta(x_1 - x_2)$

则：

$$\begin{aligned} \langle x_2 | x_1 \rangle &= \int \langle x_2 | p \rangle \langle p | x_1 \rangle dp \\ &= |d|^2 \int e^{i\frac{x_2 - x_1}{\hbar}p} dp \\ &= \delta(x_2 - x_1) \end{aligned}$$

因而由Fourier变换与它的自洽性，得： $d = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$

Hamilton量：（对应能量算符（Hamilton算符））

- **哈密顿量**（经典意义下的概念）（动能+势能）

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

- 定态：能量有确定值 E_n 的态 $|\varphi_n\rangle$

- 对于能量算符 \hat{H} ，有：

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

$$\hat{H} = \sum_n E_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$

(此时的能量算符是作用在态矢量上的算符)

- Hamilton算符的矩阵形式 :

令 :

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \dots$$

则 :

$$\hat{H} = \sum_n E_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

- 一维薛定谔方程 :

经典意义下的动能定理 :

$$\frac{p^2}{2m} + U = E$$

把物理量全替换成相应算符 : $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

得薛定谔方程 :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)\right)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t)$$

$$\text{也即 : } \hat{H}\psi = \hat{E}\psi$$

- 定态薛定谔方程 (Hamilton量不含时) (E 是粒子能量 (本征) 值) :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)\right)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

$$\text{也即 : } \hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

求解定态薛定谔方程得到定态波函数

定态波函数 (能量的本征态/本征波函数) $\varphi(x)$ 满足定态薛定谔方程 , 且一般不止一个 , 记为 $\varphi_n(x)$

定态波函数时间演化是trivial的。增加了位相因子后物理上仍然等价 (E_n 是 $\varphi_n(x)$ 对应的能量本征值) :

$$\varphi_n(x, t) = e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} \varphi_n(x)$$

一般波函数由定态波函数线性叠加而成 , 并且由于定态波函数时间演化的trivial特性 , 在求一般波函数时间演化时 , 必须写成定态波函数线性叠加形式 , 然后在每一项前边加上相应的位相因子即得到原波函数的时间演化 :

$$\begin{cases} \psi(x, 0) = \sum C_n \varphi_n(x) \\ \psi(x, t) = \sum C_n e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} \varphi_n(x) \end{cases}$$

1 一个综合了态矢量和波函数的时间演化例子

eg:

经过同一确定性的时间演化，两个原本不正交的态能变得正交吗？

solution：将态都展开写为能量本征态叠加形式：

$$\text{设: } |\psi_1\rangle = \sum_m C_{1m} |\psi_m\rangle, \quad |\psi_2\rangle = \sum_n C_{2n} |\psi_n\rangle$$

$$\text{则: } \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \neq 0 \rightarrow \sum_{m,n} C_{1m}^* C_{2n} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n C_{1n}^* C_{2n} \neq 0 \quad (\text{利用本征态之间正交性})$$

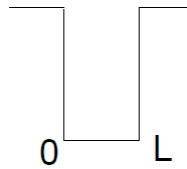
$$\therefore \langle \psi_1(t) | \psi_2(t) \rangle = \sum_{m,n} C_{1m}^* C_{2n} e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n C_{1n}^* C_{2n} e^{-i(E_n - E_n)t/\hbar} \neq 0$$

\therefore 仍然不正交

一维无限深方势阱中的粒子

$V(x)$ 为粒子势能， m 为粒子质量， L 为势阱宽度

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \quad \text{or} \quad x \geq L \\ 0, & 0 < x < L \end{cases}$$



定态波函数（由定态方程以及边界条件 $\psi(0) = \psi(L) = 0$ 解得）：

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

且满足归一化条件： $\int_0^L |\varphi_n(x)|^2 dx = 1$

能量本征值：

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

注：计算能量平均值时，如果已经写成了本征态叠加式，那么可以不必用算符公设里边 $\int \psi^* \hat{H} \psi dx$ ，可以直接用 $\bar{E} = \sum C_i^2 E_i$ 来计算，也即对每个能量本征值加权平均。

谐振子

能量本征值：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

基态波函数：

$$\psi_1(x) = A e^{-\alpha x^2}$$

能量本征函数：

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x)$$

其中： $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$, $A_n = [\alpha/\sqrt{\pi} 2^n \cdot n!]^{1/2}$, H_n 为Hermit多项式

电子自旋

电子具有自旋角动量 s ，量子数 $\frac{1}{2}$

其在空间任何方向的投影值（测量值）仅可取两值（ α 代表某一方向）：

$$s_{\alpha} = \pm \frac{\hbar}{2}$$

（也即沿某方向测量得的自旋角动量的大小只能是 $\frac{\hbar}{2}$ ，正或者负）

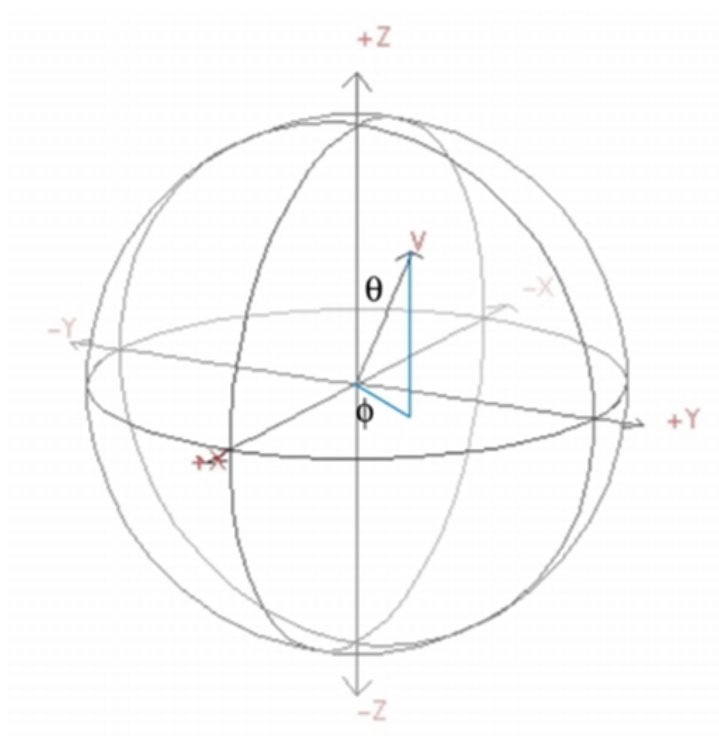
电子自旋为两态空间，自旋角动量的算符的本征值仅可有两个（ $\pm \frac{\hbar}{2}$ ）。

任何方位的正负方向的本征态正交，此即要求在任何方位： $\langle + | - \rangle = 0$

任意自旋态可以在Bloch球面上表示： $|(\theta, \phi) + \rangle$ ，其中 $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi)$

$|(\theta, \phi) - \rangle = |(\pi - \theta, \pi + \phi) + \rangle$

Bloch球面：



任何两个方位，若其正向夹角为 Δ

那发现其中一个方位的正向本征态是另一个方位正、负向本征态的概率分别为 $\cos^2 \frac{\Delta}{2}$ 、 $\sin^2 \frac{\Delta}{2}$ 。

（即：设自旋角动量本身为 $|(\theta, \phi) + \rangle$ （也即在该方向测得 $+\frac{\hbar}{2}$ 概率为1），在与其正向夹角为 Δ 的 (θ', ϕ') 方向上测量，有 $\cos^2 \frac{\Delta}{2}$ 概率测得 $|(\theta', \phi') + \rangle$ 态（也即 $+\frac{\hbar}{2}$ ），有 $\sin^2 \frac{\Delta}{2}$ 概率测得 $|(\theta', \phi') - \rangle$ 态（也即 $-\frac{\hbar}{2}$ ）。测量之后自旋就转为了在 (θ', ϕ') 方向上）

选定：

$$|z+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |z-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

则为了满足 $|\langle x | z+\rangle|^2 = \frac{1}{2}$ ， $|\langle y | z+\rangle|^2 = \frac{1}{2}$ ，有：

$$|x\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle \pm |z-\rangle)$$

$$|y\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z+\rangle \pm i|z-\rangle)$$

也即：

$$|x+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |x-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$|y+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \quad |y-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$$

结合本征值分别为 $+\frac{\hbar}{2}$ 、 $-\frac{\hbar}{2}$

由算符 $\hat{S}_\alpha = \frac{\hbar}{2}|\alpha+\rangle\langle\alpha+| - \frac{\hbar}{2}|\alpha-\rangle\langle\alpha-|$

进一步求得x方向自旋角动量、y方向自旋角动量、z方向自旋角动量 这三个物理量对应的算符：

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

定义泡利矩阵为抛弃 $\frac{\hbar}{2}$ 后的自旋角动量算符：

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

任意自旋态用z表示：

$$|(\theta, \phi)+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + e^{i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|z-\rangle$$

或：

$$|(\theta, \phi)+\rangle = e^{-\frac{i\phi}{2}}\cos\frac{\theta}{2}|z+\rangle + e^{\frac{i\phi}{2}}\sin\frac{\theta}{2}|z-\rangle$$

(整体上差一个位相因子无本质区别)

(注：以上内容都是跟外加静磁场无关的，纯属是对自旋角动量的描述)

电子自旋在静磁场中的演化

自旋角动量： \vec{s} ，(其大小为 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$ ，这里s是电子的自旋量子数，只取1/2)

电子自旋在空间某一方向的投影为： $S_\alpha = m_s\hbar$ ，其中 $m_s = \pm 1/2$ 称为自旋磁量子数

(以上内容的具体讨论见：[氢原子](#)章节)

回磁比： $\gamma = -\frac{e}{m_e}$

自旋磁矩： $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e}\vec{s} = \gamma\vec{s}$ (自旋角动量和自旋磁矩的关系)， $\mu = \gamma S_\alpha = \frac{\hbar}{2}\gamma$

拉莫进动：自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子在均匀静磁场中的进动叫做拉莫进动

拉莫频率： $\omega = \gamma B_0$

Hamilton量：

经典： $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

量子：把上式的磁矩换成算符，即： $\hat{\mu}_\alpha = \gamma\hat{S}_\alpha$ (S_α 为角动量算符， $\hat{S}_\alpha = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_\alpha$)

(采用约化磁场 $\omega_\alpha = \gamma B_\alpha$)

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\gamma \sum_{\alpha=x,y,z} B_{\alpha} \hat{S}_{\alpha} \\ &= -\frac{\hbar}{2} (\omega_x \hat{\sigma}_x + \omega_y \hat{\sigma}_y + \omega_z \hat{\sigma}_z)\end{aligned}$$

以磁场为z+为例：

Hamilton量(算符)： $\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \omega \hat{\sigma}_z$

定态及本征值：

$$\begin{aligned}|z+\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & E_+ &= -\frac{\hbar\omega}{2} \\ |z-\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & E_- &= +\frac{\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

对于任意初始态，写成定态线性叠加形式：

$$|\psi(0)\rangle = |(\theta, \phi)+\rangle = e^{-\frac{i\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} |z+\rangle + e^{\frac{i\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} |z-\rangle$$

时间演化：

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i\phi}{2}} e^{\frac{i\omega t}{2}} \cos \frac{\theta}{2} |z+\rangle + e^{\frac{i\phi}{2}} e^{-\frac{i\omega t}{2}} \sin \frac{\theta}{2} |z-\rangle$$

对应Bloch球面上点的进动，也即“绕z轴旋转”

eg:

(z+通磁场)若初始态为 $|x+\rangle$ ，则：

(1) 在任意时刻x方向自旋平均值？

$$\begin{aligned}\langle s_x(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{S}_x | \psi(t) \rangle \\ \because \hat{S}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\omega t/2} |z+\rangle + e^{-i\omega t/2} |z-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} \\ e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \\ \therefore \quad \langle s_x(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2}, e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} \\ e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cos \omega t\end{aligned}$$

(2) 任意时刻t发现它的自旋为x+的概率？

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\omega t/2} |z+\rangle + e^{-i\omega t/2} |z-\rangle) \\ P &= |\langle x+ | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{4} |e^{i\omega t/2} + e^{-i\omega t/2}|^2 = \cos^2 \frac{\omega t}{2}\end{aligned}$$

两粒子态

粒子1处于态 $|a\rangle$ 且粒子2处于态 $|b\rangle$ ：

$$|a\rangle_1 |b\rangle_2 = |a\rangle |b\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle = |a, b\rangle$$

两粒子态的内积：

$$\begin{aligned}
 |\psi_a\rangle &= |a_1, a_2\rangle \\
 |\psi_b\rangle &= |b_1, b_2\rangle \\
 &\Downarrow \\
 \langle\psi_b|\psi_a\rangle &= \langle b_1|a_1\rangle \cdot \langle b_2|a_2\rangle
 \end{aligned}$$

解释为：对于 $|\psi_a\rangle$ 的两粒子态，测得 $|\psi_b\rangle$ 的概率幅（也即测得 a_1 是 b_1 态，且 a_2 是 b_2 态的概率）

- 两粒子态有四个基础态： $|++\rangle$ 、 $|+-\rangle$ 、 $| - +\rangle$ 、 $|--\rangle$ 。它们的线性组合也是物理态。

Bell态（最大纠缠态）（四个）（它们正交归一，也可以作为一组基础态）

$$\begin{aligned}
 |\phi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|+\rangle \pm |-\rangle|-\rangle) \\
 |\psi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle|-\rangle \pm |-\rangle|+\rangle)
 \end{aligned}$$

纠缠态：比如对于 $|\phi\rangle$ ，若测得一个粒子为 $|+\rangle$ ，则另一个必为 $|+\rangle$ ，也即两粒子态坍缩到 $|+\rangle|+\rangle$ 上

对于纯态，如果两粒子态能写成： $|\psi\rangle = |a\rangle_1|b\rangle_2$ 的形式，则是非纠缠的，否则则是纠缠的

测量基：是一套基础态，在该基下对物理系统的测量将使物理系统坍缩到其中一个态上

对于两粒子态 $|\mathcal{X}\rangle_{12} = C_1|\varphi\rangle_1|a\rangle_2 + C_2|\varphi^\perp\rangle_1|b\rangle_2$ ，以测量基 $\{|\varphi\rangle, |\varphi^\perp\rangle\}$ 测量粒子1，则粒子1的测量结果决定粒子2的态。（可以用于：已知两粒子态和其中一个粒子的态，把已知的这个粒子的态以及其正交态设成测量基，列出上述方程解出另一个粒子的态）

一个三粒子态，若可写成： $C_1|\psi_1\rangle_{12}|a\rangle_3 + C_2|\psi_2\rangle_{12}|b\rangle_3 + C_3|\psi_3\rangle_{12}|c\rangle_3 + C_4|\psi_4\rangle_{12}|d\rangle_3$ ，且 $|\psi_i\rangle_{12}$ 正交归一，那么以测量基 $\{|\psi_i\rangle\}$ 观测粒子1和2，测量结果会决定3的态。

Bell测量：以四个Bell态为测量基进行测量

eg:

光子1,2在北京，光子3在上海。2与3是纠缠态，1的态未知，
 $|u\rangle_1|\phi^+\rangle_{23} = (\alpha|h\rangle + \beta|v\rangle)\frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle|h\rangle + |v\rangle|v\rangle)$

这里有：

$$\begin{aligned}
 |\phi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle|h\rangle \pm |v\rangle|v\rangle) \\
 |\psi^\pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle|v\rangle \pm |v\rangle|h\rangle)
 \end{aligned}$$

可以转化为：

$$\begin{aligned}
 |h\rangle|h\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi^+\rangle + |\phi^-\rangle), |h\rangle|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi^+\rangle + |\psi^-\rangle) \\
 |v\rangle|v\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi^+\rangle - |\phi^-\rangle), |v\rangle|h\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi^+\rangle - |\psi^-\rangle)
 \end{aligned}$$

则原式：

$$\begin{aligned}
& (\alpha|h\rangle + \beta|v\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle|h\rangle + |v\rangle|v\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha|h\rangle|h\rangle + \beta|v\rangle|h\rangle)|h\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha|h\rangle|v\rangle + \beta|v\rangle|v\rangle)|v\rangle \\
&= \frac{1}{2}(\alpha(|\phi^+\rangle + |\phi^-\rangle) + \beta(|\psi^+\rangle - |\psi^-\rangle))|h\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2}(\alpha(|\psi^+\rangle + |\psi^-\rangle) + \beta(|\phi^+\rangle - |\phi^-\rangle))|v\rangle \\
&= \frac{1}{2} \left[|\phi^+\rangle(\alpha|h\rangle + \beta|v\rangle) + |\phi^-\rangle(\alpha|h\rangle - \beta|v\rangle) \right. \\
&\quad \left. + |\psi^+\rangle(\alpha|v\rangle + \beta|h\rangle) + |\psi^-\rangle(\alpha|v\rangle - \beta|h\rangle) \right]
\end{aligned}$$

也即原式经过计算可以转化为：

$$\frac{1}{2} [|\phi^+\rangle(\alpha|h\rangle + \beta|v\rangle) + |\phi^-\rangle(\alpha|h\rangle - \beta|v\rangle) + |\psi^+\rangle(\alpha|v\rangle + \beta|h\rangle) + |\psi^-\rangle(\alpha|v\rangle - \beta|h\rangle)]$$

也即以Bell测量基测量1、2粒子态，则测量结果 $|\phi^+\rangle$ 、 $|\phi^-\rangle$ 、 $|\psi^+\rangle$ 、 $|\psi^-\rangle$ 分别对应粒子3的态分别为： $\alpha|h\rangle + \beta|v\rangle$ 、 $\alpha|h\rangle - \beta|v\rangle$ 、 $\alpha|v\rangle + \beta|h\rangle$ 、 $\alpha|v\rangle - \beta|h\rangle$

当北京端Bell完成测量，他可通过经典通信把结果告诉上海端的人，上海端的人作相应变换将粒子3的态恢复至原来粒子1的态。

• 两粒子态的矩阵表示

两粒子有四个基础态，可以用四维矢量表示它们：

$$|+\rangle|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |+\rangle|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle|+\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

这实际上是两个粒子态的直积：

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha\alpha' \\ \alpha\beta' \\ \beta\alpha' \\ \beta\beta' \end{pmatrix}$$

eg: 两光子态 $|\psi_1\rangle = |\frac{\pi}{6}\rangle|\frac{\pi}{4}\rangle$ ，则测得 $|\phi^+\rangle$ 的概率？

$$|\phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|h\rangle|h\rangle + |v\rangle|v\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ \sqrt{3} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

↓

$$|\langle\phi^+|\psi_1\rangle|^2 = \frac{(1 + \sqrt{3})^2}{16}$$

1 矩阵直乘规则：

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \otimes M = \begin{pmatrix} a_{11}M & a_{12}M \\ a_{21}M & a_{22}M \end{pmatrix}$$

• 密度矩阵：

系统有 p_i 的概率被制备为 $|\psi_i\rangle$ 态，则：

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

若系统内各粒子态独立，且每个粒子被制备为哪个态的概率相等，则系统密度阵：

$$\Omega = \rho \otimes \rho \otimes \cdots = \rho^{\otimes n}$$

若系统内各粒子态不独立，则一般 $\Omega \neq \rho_1 \otimes \rho_2 \otimes \cdots \rho_n$ ，其中 ρ_i 为第 i 个粒子的密度阵

也即若系统内各个粒子不独立，即使掌握了每个粒子单独的密度阵，也并未掌握整个系统的密度阵
若 $\text{tr}(\rho) = 1$ ，则是纯态

eg:

两粒子系统，有30%概率被制备为 $|++\rangle$ ，有70%概率被制备为 $|--\rangle$ ，则该两粒子系统的密度阵：

$$\begin{aligned} \Omega &= 0.3 |++\rangle \langle ++| + 0.7 |--\rangle \langle --| \\ &= 0.3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0 \ 0) + 0.7 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 0 \ 0 \ 1) \\ &= \begin{pmatrix} 0.3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.7 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

氢原子超精细分裂

氢原子基态，由于电子自旋磁矩与核自旋相互作用，实际上是4个态。它们相对于无自旋时能量稍有移动。此为超精细分裂。超精细分裂能量移动约为 10^{-7}eV

只讨论电子自旋与核自旋的相互作用

基础态选取：我们选取物理意义最明确的那一套基础态。它们未必是定态。

态1：电子朝上，质子朝上： $|++\rangle$

态2：电子朝上，质子朝下： $|+-\rangle$

态3：电子朝下，质子朝上： $| - + \rangle$

态4：电子朝下，质子朝下： $| -- \rangle$

• 氢原子基态Hamilton量：

约定： $\hat{\sigma}_\alpha^e$ 只对电子作用， $\hat{\sigma}_\alpha^p$ 只对核作用

经典的磁矩相互作用能与 $\mu_e \cdot \mu_p$ 成正比，此处量子的Hamilton量(能量算符)为：

$$\hat{H} = A \vec{\sigma}^e \cdot \vec{\sigma}^p = A(\hat{\sigma}_x^e \cdot \hat{\sigma}_x^p + \hat{\sigma}_y^e \cdot \hat{\sigma}_y^p + \hat{\sigma}_z^e \cdot \hat{\sigma}_z^p)$$

由于 σ^e 只作用于电子， σ^p 只作用于质子，用矩阵表示，如果把选定的基础态表示为直积，H等同于矩阵直积。

由[矩阵的直积公式](#)

有：

$$\sigma_x^e \cdot \sigma_x^p = \sigma_x \otimes \sigma_x = \begin{pmatrix} & & 1 \\ & 1 & \\ 1 & & \end{pmatrix}$$

$$\sigma_y^e \cdot \sigma_y^p = \sigma_y \otimes \sigma_y = \begin{pmatrix} & & -1 \\ & 1 & \\ -1 & & \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z^e \cdot \sigma_z^p = \sigma_z \otimes \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

进而得到Hamilton量（能量算符）：

$$H = \begin{pmatrix} A & & & \\ & -A & 2A & \\ & 2A & -A & \\ & & & A \end{pmatrix}$$

Hamilton量的本征值（能级）和本征态：

$$|I\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |++\rangle \quad E_I = A$$

$$|II\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |--\rangle \quad E_{II} = A$$

$$|III\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad E_{III} = A$$

$$|IV\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad E_{IV} = -3A$$

其中有两个本征态是纠缠态

eg:

初始态为 $|+-\rangle$ ，则t时刻态？

$$\begin{aligned}
 |+-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|III\rangle + |IV\rangle) \\
 &\Downarrow \\
 |+-\rangle(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-iAt/\hbar}|III\rangle + e^{3iAt/\hbar}|IV\rangle) \\
 &= \frac{e^{-iAt/\hbar}}{2}[(1 + e^{4iAt/\hbar})|+-\rangle + (1 - e^{4iAt/\hbar})|-+\rangle]
 \end{aligned}$$

当 $\frac{4At}{\hbar} = \frac{\pi}{2}$ 时为最大纠缠态，因为此时 $|+-\rangle$ 和 $|-+\rangle$ 的系数即为 $(1+i)$ 和 $(1-i)$ ，二者模方相等，也即坍缩到 $|+-\rangle$ 和 $|-+\rangle$ 的概率相同，即为最大纠缠态。

氢原子

- (轨道)角动量算符的直角坐标表象 (\hat{r} 、 \hat{p} 、 \hat{L} 、 \hat{L}_α 这些都是算符)

$$\begin{aligned}
 \hat{L} &= \hat{r} \times \hat{p} \\
 \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\
 \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\
 \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\
 \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})
 \end{aligned}$$

- 量子数： n 、 l 、 m ：

$$\left\{ \begin{array}{l} n: \text{主量子数} \quad (\text{能量量子化, 电子离核远近, 决定轨道能量的主要量子数, 决定能级 } E_n) \\ l: \text{角量子数} \quad (\text{角动量子化, } SPDF, \text{ 决定电子空间运动的角动量(某一方向投影的最大值)、电子云形状}) \\ \quad \quad \quad l = 0, 1, \dots, n-1 \\ m(m_l): \text{磁量子数} \quad (\text{角动量空间量子化, 轨道角动量在 } z \text{ 轴投影, 决定 } \vec{L} \text{ 的空间取向 (有 } 2l+1 \text{ 种可能性)}) \\ \quad \quad \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \end{array} \right.$$

1 ps. 关于自旋量子数，有：

电子自旋(角动量)量子数： $s = 1/2$

电子自旋磁量子数： $m_s = \pm 1/2$

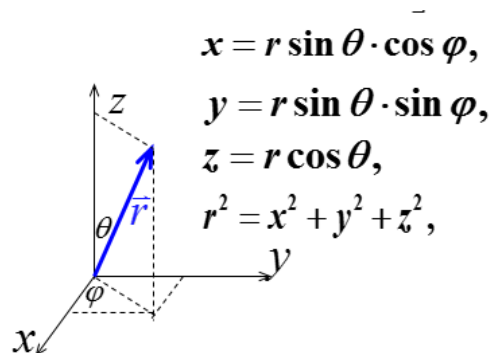
电子自旋角动量大小： $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$

电子自旋在空间某一方向投影： $S_\alpha = m_s\hbar = \pm 1/2\hbar$

- (轨道)角动量算符的球坐标(r, θ, φ)表象：

(没有涉及外势场影响，只跟 l 、 m 有关)

(注：球坐标下各个方向球对称，这里只是拿 z 方向作为代表进行分析)



$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

(可以看出z方向角动量算符与动量算符很相似)

解得它们 (共同的, 既是 L^2 的又是 L_z 的) **本征波函数**为球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

其中 $l(l+1)\hbar^2$ 、 $m\hbar$ 分别是 L^2 、 L_z 的本征值

球谐函数的取值类似于 :

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \text{ 等}$$

球谐函数性质 :

对于给定的 l , 磁量子数(角动量在z方向投影) m 可取 $0, \pm 1, \dots, \pm l$, 而球谐函数是 L^2 和 L_z 的共同本征函数, 是 l 和 m 都有确定值的态。球谐函数 Y_{lm} 是算符 L^2 和 L_z 的共同本征态, 以态矢量的方式可记为 $|l, m\rangle$

ps.上述性质对任何角动量都对 :

给定角量子数 (也即“最大投影值”) j (为非负整数或半整数), 角动量在 α 方向投影 $m_\alpha \hbar$ 中的 m_α 可取 $0, \pm 1, \dots, \pm j$ (若 j 为半整数的话, 则投影 m_α 可取的是 $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j$, 比如自旋量子数 (也即最大投影值) $s = 1/2$, 那么其投影值只能取 $\pm 1/2$)

j 和 m_α 可以同时有确定值, 相应的本征态为 $|j, m_\alpha\rangle$

ps.关于 l 、 m 可以同时确定 :

若两个物理量 a 、 b 对应的算符 A 、 B 对易, 即 $AB - BA = 0$, 则是**相容的**, 它们存在一套完备的共同本征态; 处于共同本征态时, a 、 b 同时具有确定值。若 A 、 B 不对易, 则不相容, 不存在一套完备的共同本征态, a 、 b 一般不可同时确定

例如: 自旋角动量x方向和z分量的投影不可同时确定, 因为泡利矩阵互相对不对易

空间角动量x分量和y分量投影不可同时确定

空间角动量子数 l 和x方向投影值 m_x 可以同时确定 (m_x 和 m_z 并无本质区别)

• **氢原子的定态薛定谔方程 :**

(涉及外势场 (电势能), 与 n 、 l 、 m 都有关)

(z轴方向即为垂直公转面的方向)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

其中氢原子电势能 $U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

球坐标下薛定谔方程：

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + U(r) \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

分离变量法解得本征波函数：

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

其中 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数

$R_{nl}(r)$ 是径向函数，其取值类似： $R_{1,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \cdot 2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ 等

能量本征值(仅与主量子数 n 有关)为：

$$E_1 = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$

主量子数相同时，对不同角量子数和磁量子数其能量相同，这种情况叫能级的简并，同一能级的不同状态称为简并态

电子轨道角动量（本征值）为：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$l = 0, 1, \dots, n-1$ 称为角量子数。对同一个 n , 角动量有 n 个不同的值, 但能量相同。

电子的轨道角动量在 z 方向的投影（本征值）为：

$$L_z = m_l \hbar$$

$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ 称为磁量子数。这表明, 角动量 \vec{L} 在空间的取向只有 $2l+1$ 种可能性，是量子化的。

[自旋量子数、自旋磁量子数的关系也类似](#)

综上可总结为：

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{n,l,m} &= E_{n,l} \psi_{n,l,m} \\ \hat{L}^2 \psi_{n,l,m} &= l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m} \\ \hat{L}_z \psi_{n,l,m} &= m_l \hbar \psi_{n,l,m} \end{aligned}$$

eg:

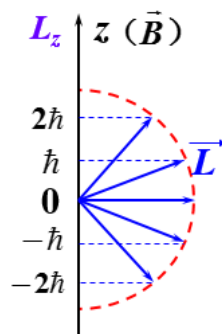
例如： $l = 2$,

$$L = \sqrt{2(2+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$L_z = m_l \hbar = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$

\vec{L} 只有五种可能的取向。对 z 轴旋转对称



eg2:

假设氢原子归一化波函数是 $\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}[R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi) + R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi)]$, 则 L_z 的平均值? 能量平均值? L^2 平均值?

solution:

L_z 平均值: 该波函数是两个本征态 ($n=2, l=1, m=1$ 和 $n=2, l=0, m=0$) 等概率叠加, 对应量子数 m 分别是 1、0, 由于 L_z 的本征值是 $m\hbar$, 因此分别提供 \hbar 、0 的角动量, 从而均值为: $\hbar/2$

能量平均值: 两个本征态的量子数 n 均为 2, 因此能量平均值为 $E_1/n^2 = E_1/4$

L^2 平均值: 一个本征态 $l=1$, 提供 $l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$, 另一个本征态 $l=0$, 提供 0, 因此均值为 \hbar^2

eg3:

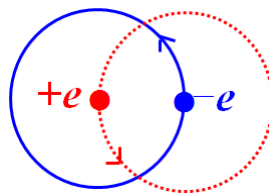
若氢原子核外电子波函数为 $\sqrt{\frac{1}{3}}(\psi_{211} + \psi_{210} + \psi_{100})$, 测 Z 轴上的空间角动量投影值, 可能得到哪些值? 概率是多少? 测量过后分别塌缩到什么态 (波函数) 上?

solution:

有 1/3 的概率测得 \hbar , 坍缩到 ψ_{211} 上

有 2/3 的概率测得 0, 坍缩到 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{210} + \psi_{100})$ 上。(注意这里既然无法确定具体坍缩到哪一个本征态上, 那么坍缩到的仍然是一个叠加态)

• 电子的自旋轨道耦合能和光谱的精细结构



关于自旋量子数 s

电子绕核运动时, 既有轨道角动量 \vec{L} , 又有自旋角动量 \vec{S} , 这时电子的状态和总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 有关, 这一角动量的合成, 叫**自旋轨道耦合**。 \vec{J} 也是量子化的, 相应的总角动量量子数用 j 表示, 且有 $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 。 $l=0$ 时, $j=s=\frac{1}{2}$; $l \neq 0$ 时, $j=l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$ (\vec{L} 、 \vec{S} 平行/反平行)

电子的“轨道”运动使电子感受到原子实围绕它转而产生的磁场, 设其磁感应强度为 \vec{B} ,

则自旋引起的附加磁能 (自旋轨道耦合能, 可理解为自旋磁矩和轨道磁矩的相互作用) (μ_s 为自旋磁矩, $s = \pm\hbar/2$ 为自旋角动量) E_s :

$$E_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_{s,z}B$$

$$\because \mu_{s,z} = -\frac{e}{m_e}s = \pm\frac{e\hbar}{2m_e} = \pm\mu_B \quad (\text{自旋角动量方向和公转面垂直, 也即平行 } \vec{B})$$

$$\therefore E_s = \pm\mu_B B$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ 这个磁矩值称为玻尔磁子

事实上, $E_s \propto s \cdot l$

因此, 考虑了自旋轨道耦合能后, 有:

$$E_{n,l,s} = E_{n,l} + E_s = E_{n,l} \pm \mu_B B$$

这样，一个与量子数 $n, l(l > 0)$ 对应的能级就分裂成了两个能级，相当于该能级跃迁的一条谱线就分成了两条(很接近的)谱线。(光谱的精细结构)($l = 0$ 时无自旋轨道耦合，不分裂：此时轨道角动量为0，没有用来和自旋磁矩耦合的东西。也可以用 $E_s \propto s \cdot l = 0$ 来考虑)

考虑自旋轨道耦合，常将原子的状态用 n 的数值(能层)、 l 的代号(电子亚层， $l = 0 \sim 4$: SPDF)、总角动量量子数 j 的数值($l \pm \frac{1}{2}$)来表示。例如 $l = 0$ 的状态记做 $nS_{1/2}$ ， $l = 1$ 的两个可能状态分别记作 $nP_{3/2}$ 、 $nP_{1/2}$ ， $l = 2$ 的两个可能状态分别记做 $nD_{5/2}$ 、 $nD_{3/2}$ 。

eg:

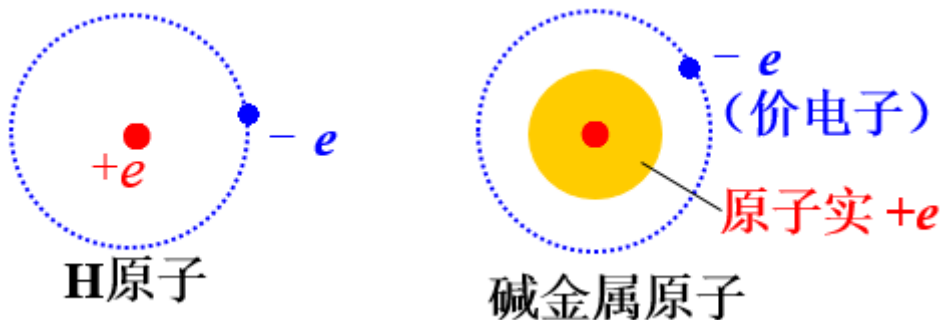
根据纳黄线双线波长(588.995nm/589.592nm)求钠原子的 $3P_{1/2}$ 、 $3P_{3/2}$ 态的能量差，并估算在该能级时电子所感受到的磁场

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_1 - h\nu_2 \\ &= \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} \\ &= 2.15 \times 10^{-3} \text{eV}\end{aligned}$$

又因为： $\Delta E = E_s - (-E_s) = 2E_s = 2\mu_B B$ ，

因此计算得到 $B = \Delta E / 2\mu_s = 18.6 \text{T}$

碱金属原子

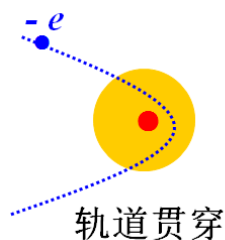


碱金属原子能级除了与 n 有关外，还与 l 有关

轨道角动量(量子数 l)影响能级的因素主要有两方面：

- 轨道贯穿：

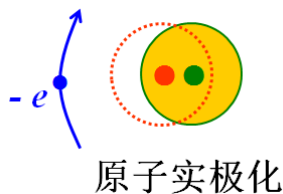
对于不同的 l ，有不同的电子云分布，相应于不同的“轨道”，对于那些 l 小的轨道，电子有可能进入原子实，这称为**轨道贯穿**



轨道贯穿使电子感受到了更多正电荷的作用，因此能量要降低。

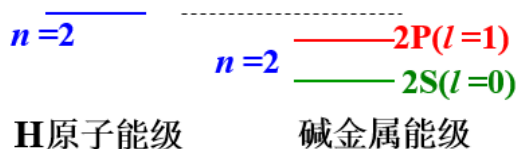
- 原子实极化：

价电子对原子实中负电荷的排斥，使原子实负电荷的重心向远离电子方向移动，造成了原子实的极化。



负电荷重心偏移后，价电子感受到的原子核的吸引作用增强了,这使得价电子附加了一部分负的电势能。

以上两种因素都使价电子感受到了更多正电荷的作用，都使主量子数为 n 的价电子能量低于相同主量子数 n 的氢原子中电子的能量。 l 越小则能量越低。



碱金属原子能级公式：

$$E_{n,l} = \frac{-13.6\text{eV}}{(n - \Delta_{nl}^2)}$$

其中 Δ_{nl} 是量子数亏损

两个自旋1/2的粒子组成的两粒子系统

考虑两个自旋为1/2的粒子构成的系统，用 S 代表总自旋也即总角动量子数，用 m 代表磁量子数。 z 向投影值可以写成 $j_z = m\hbar$ ， m 可以是 $0, \pm 1 \dots \pm S$ 中的任意一个。

首先寻找以总自旋 S 和其磁量子数 m 为标记的基础态 $|S, m\rangle$ 。

考虑总自旋量子数 S 的取值：

首先，在任何方向的自旋投影值量子数可以为1，因为只要每个粒子的自旋投影都为正，即构成自旋投影值量子数可以为1（显然，总自旋投影值不能大于1。）因此， **$S=1$ 是两粒子系统可能的总自旋（总角动量）量子数**。对于这个值，可以有**3个投影值，1, 0, -1**（也即相应的 m 取值）。这就是说， $S=1$ 有3个正交态（ $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ ）。而两粒子系统应该有4个基础态。还应该存在另一个（而且只能有一个）与 $S=1$ 的3个态都正交的基础态，即存在一个 $S \neq 1$ 的态，这个态能且只能为 **$S=0$** ，对应基础态即为 $|0, 0\rangle$

结论：对于两个自旋1/2的粒子系统，总自旋有两个可能值： **$S=1, 0$**

（更一般地，两个角动量分别为 j_1 和 j_2 的体系的总角动量子数可能值为： $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 \dots |j_1 - j_2|$ ）

再考虑 $S=1$ 的3个态， $S=0$ 的态具体形式是什么？它们如何写成 $|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$ 的线性叠加形式？

考虑氢原子：核与电子构成两粒子系统：

$$|I\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |++\rangle \quad E_I = A$$

$$|II\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |--\rangle \quad E_{II} = A$$

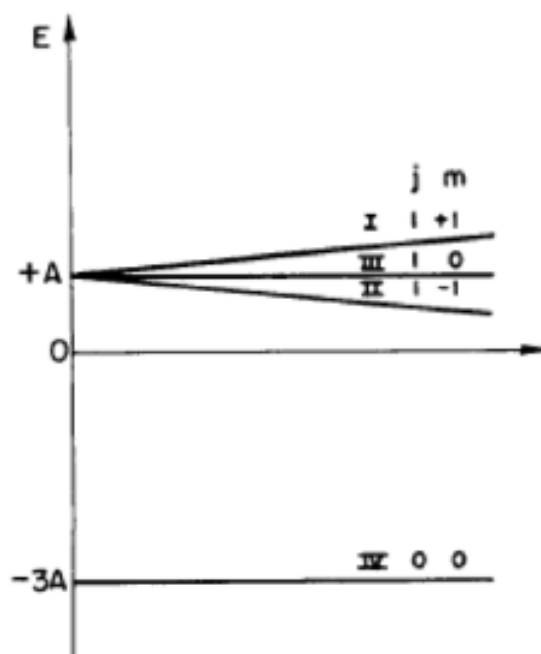
$$|III\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad E_{III} = A$$

$$|IV\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad E_{IV} = -3A$$

能量为A的粒子氢原子是自旋为1的粒子(在z轴的投影量子数分别为1, -1, 0)。能量为-3A的氢原子自旋为零(在z轴以及任何方向投影为确定值0)。

简写: $\begin{cases} \text{三重态: } |1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle \\ \text{单态: } |0, 0\rangle \end{cases}$

z轴的投影:



微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理

波函数重叠导致同种粒子的不可分辨性:

设箱中两粒子的波函数为 $\psi(x, x')$, 粒子1出现在dx区间且粒子2出现在dx'区间的概率为:

$$P(x, x') = |\psi(x, x')|^2 dx dx'$$

将两粒子交换, 粒子1出现在dx'区间且粒子2出现在dx区间的概率为:

$$P(x', x) = |\psi(x', x)|^2 dx dx'$$

交换前后，概率分布应该相同（不可分辨性）： $|\psi(x, x')|^2 = |\psi(x', x)|^2$

也即： $\psi(x, x') = \psi(x', x)$ or $\psi(x, x') = -\psi(x', x)$ ，这样可以保证交换前后概率分布不变

$|\psi(1, 2)\rangle = |\psi(2, 1)\rangle$ ：对称波函数

$|\psi(1, 2)\rangle = -|\psi(2, 1)\rangle$ ：反对称波函数

（电子的状态不仅仅是空间的波函数，还包括自旋。空间波函数（态矢量）（直）乘自旋应为反对称的，例如两个中子同时处于势阱能量基态 E_1 （也即空间波函数都为 $\varphi_1(x)$ ，是对称的），则二者自旋一定反对称，写成： $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ ）

整个状态（空间波函数+自旋）为对称的粒子称为波色子，反对称的为费米子

波色子：自旋量子数为整数：0,1,2...。如：光子

费米子：自旋量子数为半奇数：1/2,3/2...。如：电子、质子、中子

广义泡利原理：同一体系中，不能有两个及以上同类费米子处于完全相同的量子态上

- 交换力(exchange force)

对称空间波函数： $\psi_+(x_1, x_2) = c[\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2) + \varphi_b(x_1)\varphi_a(x_2)]$

反对称空间波函数： $\psi_-(x_1, x_2) = c[\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2) - \varphi_b(x_1)\varphi_a(x_2)]$

（ $c = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ， φ_a 和 φ_b 归一）

（要能构成反对称波函数，必有 $\varphi_a(x) \neq \varphi_b(x)$ ，否则波函数无法归一化）

eg：无限深势阱两个自旋相同的不可分辨粒子：

若为波色子：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{基态：} c\left[\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_2}{a} + \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_2}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x_1}{a}\right] \\ \quad \downarrow \text{归一化} \\ \quad \frac{2}{a} \left(\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}\right) \\ \text{第一激发态：} \frac{\sqrt{2}}{a} \left(\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}\right) \end{array} \right.$$

若为费米子，不允许两个粒子同为基态：

$$\text{能量最低的态：} \frac{\sqrt{2}}{a} \left(\sin \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \sin \frac{2\pi x_1}{a} \sin \frac{\pi x_2}{a}\right)$$

下面讨论对称空间波函数和反对称空间波函数下，两粒子距离分隔的平均值 $(x_1 - x_2)^2$

对于全同粒子：

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{\pm} = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$$

其中： $\langle x \rangle_{ab} \equiv \int x \psi_a(x)^* \psi_b(x) dx$

对于可区分粒子：

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_d = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

可见：对称波函数两个粒子结合更紧密；反称波函数两个粒子分隔较远。

(全同粒子的波函数交叉项来源于二者波函数的交叠,若两个粒子的空间波函数没有交叠(比如两个人身上的),那么二者实际上可区分,不必写成对称或反对称形式,即使写成了,平均距离也不变。)

eg:

按自旋分两套能级:

$$(\text{单态,仲氦}) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$$

$$(\text{三重态,正氦}) \quad |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$$

□ 三重态没有基态 (两个电子都处于1s态)

□ 三重态能级低于相应独态能级

解释:氦原子两个电子相互作用能不可忽略。Pauli原理要求电子的整体状态是反对称的,也即自旋和空间波函数若二者有一是对称的,则另一个必为反对称的。自旋三重态为对称态,要求空间波函数反对称,也即两个粒子不能处于相同波函数,不能都处于1s态,至少有一个粒子主量子数大于1,因此三重态没有基态。

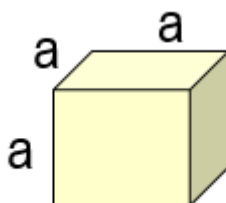
若两个电子的空间波函数是对称的,则电子结合较紧密,相互作用能较大,若是反对称的,则电子平均间距较大,相互作用能较小。

固体中的电子

- 金属自由电子模型与费米能量

金属中的“公共”电子受晶格上正离子库仑势作用。但是由于其德布罗意波长远大于库仑势周期,因此电子感受到的势场可近似为平均势场(常数),因而不受力的作用。在这个意义上讲,金属中的那些公共电子可被认为是自由电子。

在常温或者低温下,电子很难逸出金属表面。可认为电子处于一个三维箱中(三维无限深方势阱。)



$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = (0), 1, 2, 3 \dots$$

$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \sqrt{\frac{2m_e a^2}{\pi^2 \hbar^2} E}$$

考虑自旋($\times 2$),且 n_x, n_y, n_z 都只能取正($\times \frac{1}{8}$),因此能量小于 E 的总态数为:

$$N_s = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{1}{3} (2m_e)^{3/2} \frac{a^3}{\pi^2 \hbar^3} E^{3/2}$$

单位体积状态数(不管有无电子,状态是客观存在的):

$$n_s = \frac{1}{3} (2m_e)^{3/2} \frac{E^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

考虑 $T=0$ 的情况，以 n 表示金属中单位体积内的自由电子数，结合能量最低原理与Pauli不相容原理（也即从低能量到高能量到每个状态都依次填上了电子），当 $n_s = n$ 时，上式给出了电子可能占据的最高能级（费米能级）。

则电子可能的最高能量为：

$$E_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} n^{2/3}$$

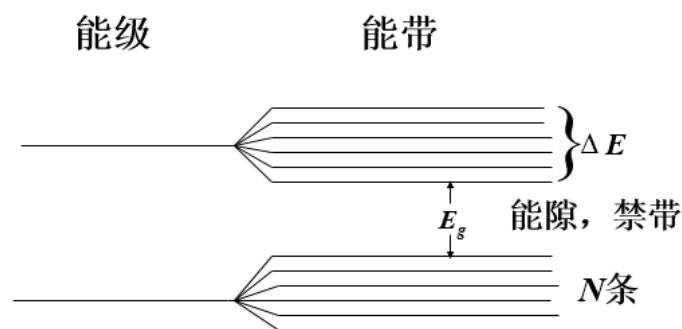
此为**费米能量**，它只取决于金属的自由电子数密度。对应的能级为**费米能级**

- 固体的能带

大量原子有相互作用构成一个体系时，电子的能量状态（能级）如何？

两个原子靠近时，波函数重叠。根据泡利不相容原理，原来的能级已填满不能再填充电子——分裂为两条

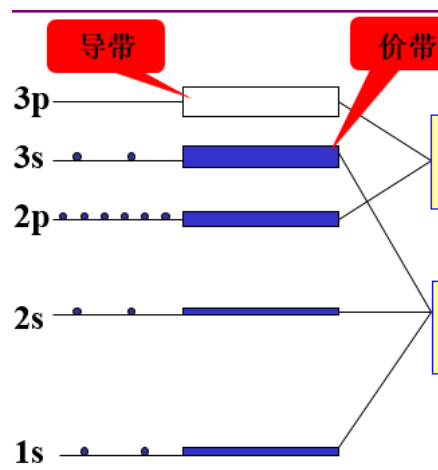
若有 N 个原子组成一体系，对于原来孤立原子的一个能级，就分裂成 N 条靠的很近的能级，称为**能带**，能带的宽度记为 ΔE ，eV量级



原来孤立原子中的电子可处能量是一个个能级，现在，晶体中的电子可处能量是一个个能带。

对于晶体，每一能级“分裂”成由 N 条能级组成的能带了，按照泡里不相容原理，每条能带最多能容纳的电子数为 $2N(2l+1)$ 个。例如，对孤立原子的1S、2S能级($l=0$)，在形成晶体后相应地成为两个能带。它们最多能容纳的电子数为 $2N$ 个。对孤立原子的2P、3P能级($l=1$)，在形成晶体后也相应地成为两个能带。它们最多能容纳的电子数为 $2N(2+1) = 6N$ 个。

- 和价电子能级相应的能带称为**价带**（即最上面的有电子存在的能带）；
- 价带上面相邻的那个未排电子的能带称为**导带**；
- 两个能带之间是**禁带**，不能排电子；
- 排了电子但未排满的也称为**未满带**；
- 排满电子的也称为**满带**；



满带对导电无贡献，能带中的电子不能导电；只有不满带中的电子才能导电

- 导体：价带是不满带，如某些一价金属、二价金属
- 绝缘体：价带是满带，能隙宽，在外电场的作用下, 电子很难接受外电场的能量，形不成电流。
- 半导体：在 $T = 0K$ 时为绝缘体。但能隙较窄, 温度升高时, 一部分电子从价带跃迁到导带，形成不满带，具有一定的导电性

★SOMETHING IMPORTANT★

[点击获取大雾考试绝杀秘籍](#)