量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

李小飞

2024 年 5 月 31 日

光电科学与工程学院

求實求真

大氣大為

第七章：自旋与全同粒子

提 纲

1. 自旋

电子自旋

电子波函数

磁场中原子的光谱劈裂

2. 全同粒子体系

提 纲

1. 自旋

电子自旋

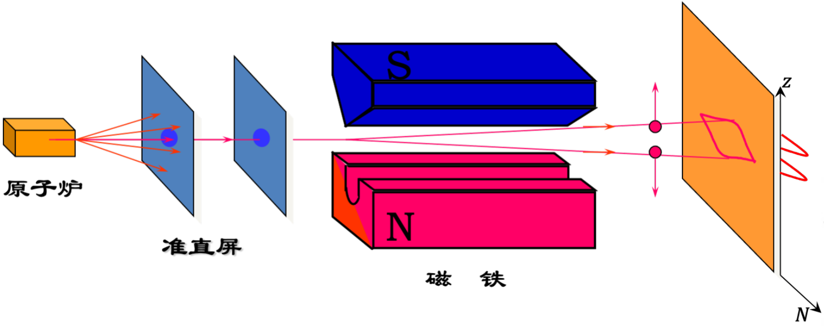
电子波函数

磁场中原子的光谱劈裂

2. 全同粒子体系

斯特恩和盖拉赫实验

1921 年，Stern-Gerlach 发现处于 s 态的银原子（类氢原子），经过非均匀磁场后分成两束。磁矩在 z 方向的投影为一个玻尔磁子



分析：设氢原子磁矩为 $\vec{M}$，外磁场为 $\vec{B}$，

根据经典理论，磁场中氢原子的势能

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

氢原子受力

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

原子磁矩方向不定，$\cos\theta \in (-1, 1)$，不应出现两个峰

根据“量子理论”：角动量简并度 $2l+1$，去简并产生“2”，有

$$2l+1 = 2 \implies l = \frac{1}{2}$$

这是不可能的！s 态氢原子有 $l = 0$

如果有 $l=\frac{1}{2}$，则有磁量子数

$$m=-l,-(l-1),\cdots,(l-1),+l,\implies m=\pm\frac{1}{2}$$

角动量投影

$$\implies L_z=m\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$$

实验证实存在角动量：$\pm\frac{1}{2}\hbar$，理论上却没有！

怎么办？修改理论！

自旋假说

1925 年，乌伦贝克和哥德斯密特假设：电子除了具有轨道角动量 L 外，还有一个新的角动量 S（自旋角动量）

(1) 自旋角量子数

$$s=\frac{1}{2} \quad \text{对应：} \ l=0,1,2,\cdots n-1$$

(2) 自旋磁量子数

$$m_s=\pm\frac{1}{2} \quad \text{对应：} \ m=0,\pm1,\pm_2,\cdots\pm l$$

则自旋角动量的本征值为

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

$$S_z=m_s\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$$

(3) 自旋磁矩与自旋角动量的关系为

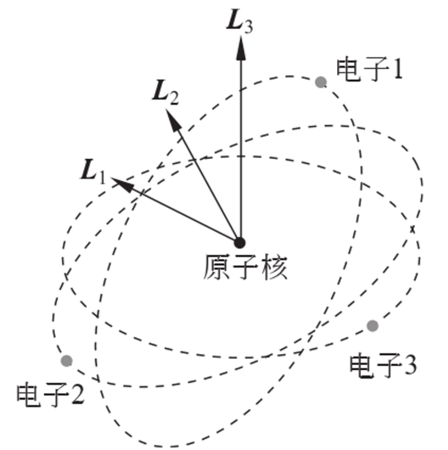
$$M_S = -\frac{e}{\mu} S$$

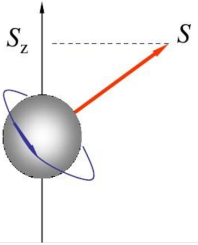
磁矩的 Z 轴的投影大小为一个玻尔磁子

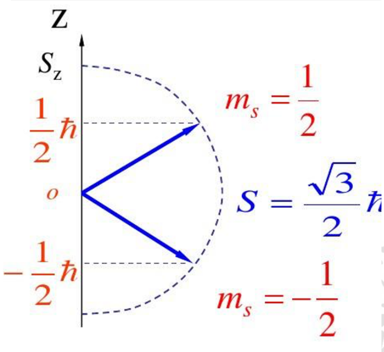
$$M_{S_z} = -\frac{e}{\mu} S_z = \mp \frac{e}{2\mu} \hbar = \mp M_B$$

注意：轨道磁矩与轨道角动量的关系为

$$M_L = -\frac{e}{2\mu} L$$







★ 自旋是一种没有经典对应的纯量子效应，是粒子的固有属性。

自旋算符

这是一个可观测物理量，用厄密算符 $\hat{S}$ 描述，称为自旋算符

(1) 对易关系

$$
\begin{aligned}
&\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar \hat{S} \\
&[S_\alpha, S_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar S_\gamma \\
&[S_\alpha, S^2] = 0
\end{aligned}
$$

(2) 本征方程

由于 $[S_z, S^2] = 0$, 它们有共同本征矢，记为

$$|sm_s\rangle \implies \begin{cases} |\uparrow\rangle = |+\rangle = \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \\ |\downarrow\rangle = |-\rangle = \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle \end{cases}$$

本征方程（得解）

$$\begin{cases} S^2\,|sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2\,|sm_s\rangle \\ S_z\,|sm_s\rangle = m_s\hbar\,|sm_s\rangle \end{cases}$$

(3) 自旋表象 (S^2, S_z)

本征矢 $|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 构成正交归一完备系，任意态函数可在其上展开

$$|\psi\rangle = a\,|\uparrow\rangle + b\,|\downarrow\rangle$$

因此，有矩阵表示

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

本征矢在自身表象的矩阵表示

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

根据算符理论，算符在其自身表象中为对角矩阵，矩阵的维度是本征函数的数目，对角元是本征值,得自旋算符的矩阵表示

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

例-1：试证明

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\left(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right), \quad \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} I$$

证明:(1) 先计算矩阵

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= |\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|
\end{aligned}$$

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\left(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right)$$

(2) 先做本征矢计算

$$
\begin{aligned}
&[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|]\cdot[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|] \\
&= |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\downarrow\rangle\langle\downarrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\downarrow\rangle\langle\downarrow| \\
&= |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_z^2 &= \hat{S}_z \cdot \hat{S}_z \\
&= \frac{\hbar^2}{4}[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|]\cdot[|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|] \\
&= \frac{\hbar^2}{4} I
\end{aligned}
$$

例-2：试证明反对易关系

$$\left\{\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta\right\} \equiv \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha = 0$$

证明:代入对易关系 $\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar S_x$，有

$$\begin{aligned}
\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x &= \frac{1}{i\hbar}(\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y)\hat{S}_y + \frac{1}{i\hbar}\hat{S}_y(\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y) \\
&= \frac{1}{i\hbar}(\hat{S}_y\hat{S}_z\hat{S}_y - \hat{S}_z\hat{S}_y\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_y\hat{S}_z\hat{S}_y) \\
&= \frac{1}{i\hbar}(\hat{S}_y\hat{S}_z\hat{S}_y - \hat{S}_z\frac{\hbar^2}{4}I + \frac{\hbar^2}{4}I\hat{S}_z - \hat{S}_y\hat{S}_z\hat{S}_y) \\
&= 0
\end{aligned}$$

例-3：试证明算符 S_x, S_y 在 $S^2 S_z$ 表象有如下矩阵表示

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

证明:S_x 是厄密矩阵，有

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} a^* & b^* \\ c^* & d^* \end{pmatrix}$$

可知: a, d 是实数, $c = b^*$, 即

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} a & b^* \\ b & d \end{pmatrix}$$

代入反对易关系

$$
\begin{aligned}
0 &= \hat{S}_x\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_x \\
&= \frac{1}{4}\hbar^2 \left\{ \begin{pmatrix} a & b^* \\ b & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b^* \\ b & d \end{pmatrix} \right\} \\
&= \frac{1}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2d \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

$$
\Longrightarrow a = d = 0
$$

因此

$$
\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & b^* \\ b & 0 \end{pmatrix}
$$

代入 $\hat{S}_x^2 = \frac{\hbar^2}{4} I$, 得

$$
\begin{aligned}
\frac{\hbar^2}{4} I &= \hat{S}_x^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{4} \hbar \begin{pmatrix} 0 & b^* \\ b & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & b^* \\ b & 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} |b|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2 \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

得

$$
|b|^2 = 1
$$

为简单计, 取 $b = 1$, 得

$$
\hat{S}_x = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
$$

代入对易关系 $\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar S_y$, 有

$$
\begin{aligned}
S_y &= \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z\right] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\frac{1}{4}\hbar^2\left\{\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\right\} \\
&= \frac{1}{4i}\hbar\left\{\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\right\} \\
&= \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

泡利矩阵

引入泡利矩阵，自旋算符

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

可表示为

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 I \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar\sigma_x \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar\sigma_y \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_z$$

显然，存在反对易关系

$$\sigma_\alpha\sigma_\beta + \sigma_\beta\sigma_\alpha = 0$$

提 纲

1. 自旋

   电子自旋

   电子波函数

   磁场中原子的光谱劈裂

2. 全同粒子体系

电子波函数

电子既然具有自旋，应增加一个自由度，可用 S_z 表述，构成力学量完全集的力学量数目变为 4 个，波函数为：

$$\Psi(\vec{q},t) = \Psi(\vec{r},S_z,t) = \Psi(x,y,z,S_z,t)$$

在自旋表象展开

$$|\Psi(x,y,z,S_z,t)\rangle = a\,|\uparrow\rangle + b\,|\downarrow\rangle$$

取定本征值

$$|\Psi(x,y,z,S_z,t)\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\Psi(x,y,z,\frac{\hbar}{2},t)\rangle \\ |\Psi(x,y,z,-\frac{\hbar}{2},t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\Psi_{\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\rangle \\ |\Psi_{-\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\rangle \end{pmatrix}$$

自旋向上的概率密度

$$\omega_{\frac{\hbar}{2}} = |a|^2 = \left|\Psi_{\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\right|^2$$

自旋向下的概率密度

$$\omega_{-\frac{\hbar}{2}} = |b|^2 = \left|\Psi_{-\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\right|^2$$

总概率归一

$$\left|\Psi_{\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\right|^2 + \left|\Psi_{-\frac{\hbar}{2}}(x,y,z,t)\right|^2 = 1$$

表明：电子在时空某点取自旋向上或向下的概率和为 1

同理，球坐标系下，有

$$|\Psi\rangle = \sum_k a_k \, |nlmm_s\rangle$$

量子数组 $\{n, l, m, m_s\}$ 有任何不同，即代表一个不同的量子态 k

例-4: 设氢原子处于如下状态,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{4}\left|100\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{5}}{4}\left|100-\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{7}}{4}\left|210-\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{4}\left|210\frac{1}{2}\right\rangle$$

求 (1) 电子处于自旋向上的概率

(2) 电子处于自旋向下时, 角动量 $\hat{L}^2$ 的可能值及平均值

解:波函数已归一化。

(1) 第一项和第四项电子自旋向上

因此自旋向上的概率为

$$\omega_{\frac{1}{2}} = (\frac{1}{4})^2 + (\frac{\sqrt{3}}{4})^2 = \frac{1}{4}$$

(2) 第二项和第三项电子自旋向下，

$$\text{第二项} \quad l=0 \quad \hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2 = 0 \quad \omega_{l=0} = \frac{5}{16}$$

$$\text{第三项} \quad l=1 \quad \hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2 \quad \omega_{l=1} = \frac{7}{16}$$

平均值

$$\overline{\hat{L}^2} = 2\hbar^2 \times \frac{7}{16} = \frac{7}{8}\hbar^2$$

既然波函数增加了一个自由度，算符也一样

$$\hat{F} = f(\hat{r}, \hat{p}) \implies \hat{F} = f(\hat{r}, \hat{p}, \hat{S}_z)$$

代入矩阵形式 $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$，得

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix}$$

算符的平均值

$$
\begin{aligned}
\overline{F} &= \int \begin{pmatrix} \Psi^*_{\frac{\hbar}{2}} & \Psi^*_{-\frac{\hbar}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{\frac{\hbar}{2}} \\ \Psi_{-\frac{\hbar}{2}} \end{pmatrix} d\tau \\
&= \int \left[\Psi^*_{\frac{\hbar}{2}} F_{11} \Psi_{\frac{\hbar}{2}} + \Psi^*_{\frac{\hbar}{2}} F_{12} \Psi_{-\frac{\hbar}{2}} + \Psi^*_{-\frac{\hbar}{2}} F_{21} \Psi_{\frac{\hbar}{2}} + \Psi^*_{-\frac{\hbar}{2}} F_{22} \Psi_{-\frac{\hbar}{2}} \right] d\tau
\end{aligned}
$$

第一项是电子只能自旋向上的情况，第四项是电子只能自旋向下的情况，中间两项源于电子既自旋向上又自旋向下的叠加效应。

自旋波函数

电子哈密顿 $H(\vec{r}, S_z)$，如果轨道与自旋没有耦合，有

$$H(\vec{r}, S_z) = H(\vec{r}) + H(S_z)$$

此时，电子波函数可以写成

$$\Psi(\vec{r}, S_z, t) = \Psi(\vec{r}, t)\chi(S_z, t)$$

其中 $\chi(S_z, t)$ 描述电子的自旋状态，称为自旋波函数。

在 S^2S_z 表象展开，有

$$|\chi(S_z)\rangle = a\,|\uparrow\rangle + b\,|\downarrow\rangle$$

分别取 $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$，有

$$\left|\chi(\frac{1}{2}\hbar)\right\rangle = \left|\chi_{\frac{1}{2}}\right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle = |+\rangle = \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \equiv \alpha$$

$$\left|\chi(-\frac{1}{2}\hbar)\right\rangle = \left|\chi_{-\frac{1}{2}}\right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle = |-\rangle = \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle \equiv \beta$$

氢原子波函数

$$\Psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm}\chi_{m_z} = \begin{pmatrix} \psi_{nlm}\chi_{+\frac{1}{2}} \\ \psi_{nlm}\chi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

提 纲

1. 自旋

   电子自旋

   电子波函数

   磁场中原子的光谱劈裂

2. 全同粒子体系

例-5：不考虑旋-轨耦合，求磁场中类氢原子的能级

解: 取磁场方向为 z 方向，氢原子的附加能

$$
\begin{aligned}
U_B &= -\vec{M}\cdot\vec{B} \\
&= -(\vec{M}_L+\vec{M}_S)\cdot\vec{B} \\
&= \frac{e}{2\mu}(L_z+2S_z)B
\end{aligned}
$$

哈密顿

$$
H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + U_B
$$

本征函数

$$
\Psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm}\chi_{m_s} = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}
$$

代入定态薛定谔方程, 有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{e}{2\mu}(L_z+2S_z)B\right)\psi_{nlm}\chi_{m_s}=E\psi_{nlm}\chi_{m_s}$$

取 $S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar, m_s=\pm\frac{1}{2}$, 得两个方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{e}{2\mu}(L_z+\hbar)B\right)\psi_+=E_+\psi_+$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{e}{2\mu}(L_z-\hbar)B\right)\psi_-=E_-\psi_-$$

统一写成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \frac{e}{2\mu}(L_z \pm \hbar)B\right)\psi_{nlm} = E\psi_{nlm}$$

代入 $L_z = m\hbar$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_{nlm} + \frac{eB}{2\mu}(m\hbar \pm \hbar)\psi_{nlm} = E\psi_{nlm} \tag{1}$$

若无磁场（$B = 0$），则是中心势场问题，能量为

$$E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$$

对于类氢原子，离子实对原子核有库仑屏蔽作用，体系的能级与角量子数相关，记为 E_{nl}（见变分法），方程变为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_{nlm} = E_{nl}\psi_{nlm}$$

代回方程 [1]，有

$$E_{nl}\psi_{nlm} + \frac{eB}{2\mu}(m\hbar \pm \hbar)\psi_{nlm} = E\psi_{nlm}$$

得能级

$$E = E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2\mu}(m \pm 1)$$

磁场导致类氢原子能级与磁量子相关，记为 $E = E_{nlm}$

斯特恩－盖拉赫实验

分析: (1) 当类氢原子处于 s 态时 $(l=0, m=0)$，能级为

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2\mu}(m \pm 1) = E_n \pm \frac{eB\hbar}{2\mu} = E_n \pm M_B B$$

一个能级分裂成二个能级，正是斯特恩－盖拉赫实验结果

塞曼效应

（2） 当类氢原子处于非 s 态时 $(l \neq 0, m = 0, \pm 1, \pm + 2, \cdots \pm l)$，能级为

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2\mu}(m \pm 1)$$

光谱频率为

$$\begin{aligned}
\omega &= \frac{E_{nlm} - E_{n'l'm'}}{\hbar} \\
&= \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{\hbar} + \frac{eB}{2\mu}(m - m') \\
&= \omega_0 + \frac{eB}{2\mu}\Delta m
\end{aligned}$$

根据选择定则，有

$$\Delta m = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \implies \omega = \begin{cases} \omega_0 + \frac{eB}{2\mu} \\ \omega_0 \\ -\omega_0 - \frac{eB}{2\mu} \end{cases}$$

原来的一条谱线在磁场中劈裂成三条，称为塞曼效应。

塞曼效应是要求磁场很强，因为只有这样，自旋磁矩与轨道磁矩都与磁场平行，可以线性求和。当磁场变弱时，自旋磁矩与轨道磁矩方向不同，不能线性求和，因此必须考虑它们之间的耦合，产生复杂的塞曼效应。

旋轨耦合（L-S)

例-6：考虑旋-轨耦合，求磁场中类氢原子的能级

解: 相对论量子力学表明，$L-S$ 耦合能很小，可以看成微扰

$$H' = \frac{1}{2\mu^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\hat{L}\cdot\hat{S} = \xi(r)\hat{L}\cdot\hat{S}$$

哈密顿为

$$H = H^{(0)} + H' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\hat{L}\cdot\hat{S}$$

$\hat{L}\cdot\hat{S}$ 导致不能变量分离，即它们不再与 H 对易，不是守恒量，不能构成力学量最小完全集。

(I) 考虑变量代换，

$$
\begin{aligned}
H &= H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(2\hat{L}\cdot\hat{S}) \\
&= H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(\hat{L}^2 + 2\hat{L}\cdot\hat{S} + \hat{S}^2) - \frac{\xi(r)}{2}(\hat{L}^2 + \hat{S}^2) \\
&= H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(\hat{L} + \hat{S})^2 - \frac{\xi(r)}{2}(\hat{L}^2 + \hat{S}^2) \\
&= H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \\
&= H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2)
\end{aligned}
$$

式中 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$，称为总角动量

很明显，耦合能变成了 $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$ 的线性求和项，可以分离变量。

(II) 问题转化为求 $\hat{J}^2$ 的本征问题

$$\boxed{\hat{J}^2\psi_j = J_j^2\psi_j}$$

为方便，记

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} = J_1 + J_2$$

由对易关系得

$$J_1 \times J_1 = i\hbar J_1 \quad J_2 \times J_2 = i\hbar J_2 \quad [J_1, J_2] = 0$$

可以证明，总角动量有如下对易关系

$$(1)\quad [J_\alpha, J_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar J_\gamma, \qquad (2)\quad [J_z, J^2] = 0$$

$$(3)\quad [J_i^2, J^2] = 0, \qquad (4)\quad [J_z, J_i^2] = 0$$

例如：

$$\begin{aligned}
[J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\
&= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \\
&= i\hbar J_{1z} + 0 + 0 + i\hbar J_{2z} \\
&= i\hbar J_z
\end{aligned}$$

有两组相互对易的算符

- 耦合表象：$J_1^2, J_2^2, J^2, J_z \Longrightarrow |j_1, j_2, j, m\rangle$
- 无耦合表象 $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z} \Longrightarrow |j_1, m_1\rangle\,|j_2, m_2\rangle$

耦合表象本征解

$$
\begin{aligned}
\hat{J}^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \\
\hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle &= m\hbar |j_1, j_2, j, m\rangle
\end{aligned}
$$

耦合表象本征函数

$$
\begin{aligned}
|j_1, j_2, j, m\rangle &= |l, s, j, m\rangle \\
&= \left| l, \frac{1}{2}, j, m \right\rangle = |l, j, m\rangle
\end{aligned}
$$

(III) 耦合表象氢原子波函数

$$\Psi_{nlm_lm_s} \Longrightarrow \Psi_{nljm} = R_{nl}Y_{ljm}(\theta, \varphi, S_z)$$
$$= |n, l\rangle\, |l, j, m\rangle$$

无耦合表象氢原子波函数

$$\Psi_{nlm_lm_s} = R_{nl}Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(S_z)$$
$$= |n, l, m_l, m_s\rangle$$

耦合表象下：m 与 m_1,m_2 的关系

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \rightarrow m = m_1 + m_2 = m_l + m_s$$

耦合表象：给定 j_1, j_2 后，j 的取值范围

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \cdots, j_1 + j_2$$

(IV) 能量一级修正

哈密顿解耦

$$H = H^{(0)} + H' = H^{(0)} + \frac{\xi(r)}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2)$$

本征方程

$$(H^{(0)} + H')\psi = E\psi$$

波函数在耦合表象展开

$$\psi = \sum C_{ljm} \left| l, j, m \right\rangle$$

系数满足方程简并定态微扰矩阵方程

$$\sum_{ljm} \left(H'_{l'j'm',ljm} - E_n^{(1)} \delta_{l'l} \delta_{j'j} \delta_{m'm} \right) C_{ljm} = 0$$

算微扰矩阵元

$$
\begin{aligned}
H'_{l'j'm',ljm} &= \langle n,l',j',m'|\, H' \,|n,l,j,m\rangle \\
&= \langle n,l',j',m'|\, \frac{\xi(r)}{2}(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2) \,|n,l,j,m\rangle \\
&= \frac{1}{2}\,\langle n,l'|\,\xi(r)\,|n,l\rangle\,\langle l',j',m'|\,(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2)\,|l,j,m\rangle \\
&= \frac{1}{2}\,\langle n,l'|\,\xi(r)\,|n,l\rangle\,\langle l',j',m'|\,(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4})\hbar^2\,|l,j,m\rangle \\
&= \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4})\xi(r)_{nl,nl}\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm} \\
&= H'_{nlj}\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}
\end{aligned}
$$

式中定义了

$$
H'_{nlj} = \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4})\xi(r)_{nl,nl}
$$

代回方程

得：

$$\sum_{ljm}\left(H'_{nlj}\delta_{l'l}\delta_{j'l}\delta_{m'm} - E_n^{(1)}\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}\right)C_{ljm} = 0$$

$$\sum_{ljm}(H'_{nlj} - E_n^{(1)})\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}C_{ljm} = 0$$

$$(H'_{nlj} - E_n^{(1)})C_{ljm} = 0$$

$$(H'_{nlj} - E_n^{(1)}) = 0$$

解得能量一级修正

$$E_{nlj}^{(1)} = H'_{nlj} = \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4})\xi(r)_{nl,nl}$$

根据量子数 lj 的取值组合，得到针对能级 $E_n^{(0)} = E_1\frac{1}{n^2}$ 的多个一级修正

(V) 计算 $\xi(r)_{nl,nl}$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \implies \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{Ze^2}{r^3}$$

$$\begin{aligned}
\xi(r)_{nl,nl} = \langle n,l|\,\xi(r)\,|n,l\rangle &= \int_0^\infty R_{nl}^2\xi(r)r^2dr \\
&= \int_0^\infty R_{nl}^2\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{Ze^2}{r^3}r^2dr \\
&= \frac{Ze^2}{2\mu^2c^2}\int_0^\infty \frac{R_{nl}^2}{r}dr \\
&= \frac{e^2}{2\mu^2c^2a_0^3}\frac{Z^4}{n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)}
\end{aligned}$$

(VI) 一级修正下的能级

$$E_{nlj} = E_n^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4})\frac{e^2}{2\mu^2 c^2 a_0^3}\frac{Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

代入 $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, j = l \pm \frac{1}{2}$，并取 $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$，得

$$\begin{cases} E_{nl,j=l+\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} + \frac{\mu c^2}{2}(\frac{\alpha Z}{n})^4 \frac{n}{(2l+1)(l+1)} \\ E_{nl,j=l-\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} - \frac{\mu c^2}{2}(\frac{\alpha Z}{n})^4 \frac{n}{(2l+1)l} \end{cases}$$

由于总角量子数 j 的不同，一条谱线在弱磁场作用下分裂成两条，称为复杂塞曼效应。

光谱线精细结构

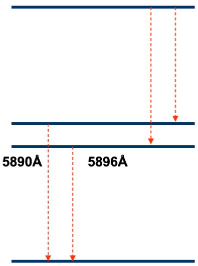
对给定的 n,l 值，总角量子数 $j=l\pm\frac{1}{2}$ 有两个值，但由于 $\xi(r)$ 能常很小，这两个能级间距非常小，跃迁产生的谱线靠得非常近，称为光谱线的精细结构

$n=2,\ \ l=0,\ \ j=\frac{1}{2},\ \ 2^2S_{\frac{1}{2}}$

$n=2,\ \ l=1,\ \ j=\frac{3}{2},\ \ 2^2P_{\frac{3}{2}}$

$n=2,\ \ l=1,\ \ j=\frac{1}{2},\ \ 2^2P_{\frac{1}{2}}$

$n=1,\ \ l=0,\ \ j=\frac{1}{2},\ \ 1^2S_{\frac{1}{2}}$



钠原子光谱中的一条亮黄线 5893 Å 在弱磁场出劈裂为 5890 Å 和 5896 Å 两条，只有用高分辨率的光谱仪才能观测得到。

1、求 $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 的本征问题

2、设电子处于态 $\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，求测量得电子自旋向上的概率

3、对于自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，在磁场 $\mathbf{B} = B_x\vec{e}_x + B_y\vec{e}_y + B_z\vec{e}_z$ 中的哈密顿为

$$H = -\frac{2\mu}{\hbar}\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}$$

试求能量本征值

4、试证明

$$[\mathbf{J}^2, J_z] = 0, \qquad [\mathbf{J}^2, J_{1z}] \neq 0$$

5、假设轨道角动量允许存在半整数的 l 量子数，比如 $l = \frac{1}{2}$

1）试证明函数 $Y_{1/2,1/2}(\theta,\varphi) = c_{\frac{1}{2}} e^{i\varphi/2}\sqrt{sin\theta}$ 满足方程

$$L_+ Y_{1/2,1/2}(\theta,\varphi) = 0$$

2）试求由 L_- 作用于 $Y_{1/2,1/2}(\theta,\varphi)$ 所产生的 $Y_{1/2,-1/2}(\theta,\varphi)$

3）求满足方程

$$L_- Y_{1/2,-1/2}(\theta,\varphi) = 0$$

的函数 $Y_{1/2,-1/2}(\theta,\varphi)$

（这两个函数不可能相同，是轨道量子数不能取半奇整数的一个论据）

提 纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

全同粒子体系的能级

自旋三重态

氦原子

求實求真 大氣大為

提 纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

全同粒子体系的能级

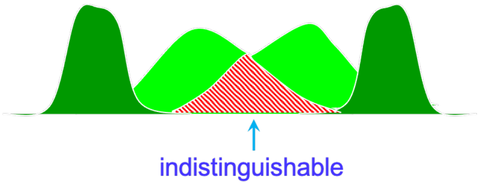
自旋三重态

氦原子

求實求真
大氣大為

全同粒子

定义：所有**固有属性** 都相同的粒子称为全同粒子。比如：一个体系中的粒子都是电子，构成一种全同粒子体系；所有光子，固有属性都相同，也构成一种全同粒子体系。



特点：不可区分性

经典力学的全同粒子可通过位置和轨迹等信息进行区分，称为定域体系，量子力学没有轨道的概念，在全同粒子波函数重叠区，也没有确定的位置信息，因此无法区分，称为非定域体系。比如：电子双缝干涉实验

全

同粒子体系的状态不会因为任意两全同粒子的交换而发生改变，这种交换不变性（对称性）称为全同性原理。数学上体现为，交换前后体系波函数的概率分布相等

$$\left|\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)\right|^2=\left|\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_N,t)\right|^2$$

全同性原理是量子力学中的基本原理之一，不能推导，只能实验验证。

提　纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

全同粒子体系的能级

自旋三重态

氦原子

求實求真
大氣大為

波函数特性

特性-1: 全同粒子体系波函数要么是交换对称的要么是交换反对称的

证明: 设体系含 N 个全同粒子，哈密顿为

$$H(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\cdots,\vec{q}_N)=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_i^2+V(\vec{q}_i,t)\right]+\sum_{i<j}^{N}U(\vec{q}_i,\vec{q}_j)$$

很明显：两粒子互换，哈密顿量是不变的

交换前的薛定谔方程为：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)=H(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\cdots,\vec{q}_N)\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)$$

交换后，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_N,t)=H(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\cdots,\vec{q}_N)\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_N,t)$$

即交换前后的波函数满足同一个方程，又因交换前后的波函数描述同一个态，因此它们之间只多相差一个常数因子

$$\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)=\lambda\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_N,t)$$

再交换一次，则有

$$\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)=\lambda^2\psi(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_i,\cdots,\vec{q}_j,\cdots,\vec{q}_N,t)$$

得

$$\lambda^2 = 1 \implies \lambda = \pm 1$$

当 $\lambda = 1$ 时，交换前后的波函数相同，称波函数是交换对称的

当 $\lambda = -1$ 时，交换前后的波函数反号，称波函数是交换反对称的。

证毕！

特性-2: 全同粒子体系波函数的交换对称性不随时间发生改变

证明: 设 t 时刻波函数是交换对称的

$$\psi(t) = \psi_s(t)$$

代入薛定谔方程

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

式左两因子都是交换对称的，所以式右的因子 $\frac{\partial}{\partial t}\psi_s(t)$ 也是交换对称的

$t + dt$ 时刻的波函数

$$\psi(t+dt) = \psi(t) + \frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \psi_s(t) + \frac{\partial}{\partial t}\psi_s(t)$$

因此，$\psi(t+dt)$ 是交换对称的，即它的交换对称性不随时间变化。

同理可证交换反对称波函数满足相同的结论。

玻色子与费米子

定义: 波函数交换对称的全同粒子称为玻色子，波函数交换反对称的全同粒子称为费米子。记为:

$$\begin{cases} P_{ij}\,|\text{N 个玻色子}\rangle = +\,|\text{N 个玻色子}\rangle \\ P_{ij}\,|\text{N 个费米子}\rangle = -\,|\text{N 个费米子}\rangle \end{cases}$$

特点:

- 玻色子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的偶数倍，服从玻色-爱因斯坦统计规律
- 费米子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的奇数倍，服从费米-狄拉克统计规律

对易关系：

粒子场基态

$$|0,0,0,\cdots,0\rangle = |\mathbf{0}\rangle$$

单粒子态（占据第 i 本征态）

$$|0,0,0,\cdots,n_i=1,\cdots,0\rangle = |k_i\rangle$$

很明显，有

$$a_i\left|k_j\right\rangle = \delta_{ij}\left|\mathbf{0}\right\rangle$$

双粒子态

$$\left|0,0,0,\cdots,n_i=1,\cdots,n_j=1,\cdots,0\right\rangle=\left|k_{ij}\right\rangle$$

有

$$a_i a_j\left|k_{ij}\right\rangle=|\mathbf{0}\rangle$$

考虑置换

$$a_j a_i\left|k_{ij}\right\rangle=a_j a_i\pm\left|k_{ji}\right\rangle=\pm|\mathbf{0}\rangle=\pm a_i a_j\left|k_{ij}\right\rangle$$

得对易关系

$$\begin{cases}a_i a_j-a_j a_i=[a_i,a_j]=0 & \text{玻色子}\\ a_i a_j+a_j a_i=\{a_i,a_j\}=0 & \text{费米子}\end{cases}$$

同理，由

$$a_i^\dagger \left|\mathbf{0}\right\rangle = \delta_{ij} \left|k_j\right\rangle , \qquad a_i^\dagger a_j^\dagger \left|\mathbf{0}\right\rangle = \left|k_{ij}\right\rangle$$

可以导出

$$\begin{cases} a_i^\dagger a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i^\dagger = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 & \text{玻色子} \\ a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 & \text{费米子} \end{cases}$$

进一步，可得

$$\begin{cases} a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i = [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} & \text{玻色子} \\ a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij} & \text{费米子} \end{cases}$$

泡利不相容原理：

在费米子对易关系中，取 $i=j$（双粒子占据同一本征态）

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$$
$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1$$

考虑对易关系

$$[a_i, a_i^\dagger] = 1$$

得

$$n = a_i^\dagger a_i = 0$$

即： 不可能出现两全同费米子同时占据同一个态

波函数 $Hartree - Fock$ 积形式

1、两粒子体系的波函数

有哈密顿

$$H(\vec{q}_1,\vec{q}_2) = H_0(\vec{q}_1) + H_0(\vec{q}_2) + U(\vec{q}_1,\vec{q}_2)$$

定态薛定谔方程

$$H(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\,|\psi(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle = E\,|\psi(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle$$

当相互作用能很小，小到可以忽略不计时，有

$$H(\vec{q}_1,\vec{q}_2) = H_0(\vec{q}_1) + H_0(\vec{q}_2)$$

称为近独立全同粒子体系，此时，定态薛定谔方程可分离变量，体系的本征能可表示为单粒子本征能的求和形式

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$$

体系的本征态可表示为单粒子本征态的 $Hartree$ 积形式

$$|\psi(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle = |\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle$$

交换后的本征态为

$$|\psi(\vec{q}_2,\vec{q}_1)\rangle = |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle$$

当两粒子处于不同的态时 $(i \neq j)$，上述两个波函数既不是对称的也不是反对称的！违反全同性原理！

$Fock$ 发现，如果用 $Hartree$ 积的和差来表示体系的本征矢，则不违反全同性原理！

- 对称（玻色系统）

$$|\psi_S(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle \to \left[|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle + |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle\right]$$

- 反对称（费米系统）

$$|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle \to \left[|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle - |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle\right]$$

这种表示法，称为全同粒子体系波函数的 $Hartree-Fock$ 积形式。

例-7：试证明泡利不相容原理

证明：（1）根据全同性原理，双玻色系统的波函数由如下项构成

$$|\psi_S(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle \rightarrow |\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle + |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle$$

设两粒子处于同一个态（$i=j$），有

$$|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_i(\vec{q}_2)\rangle + |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle = |\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_i(\vec{q}_2)\rangle$$

这种项不为零，整个波函数的模方也不会零，即两个玻色子同时处于同一个态是允许的

(2) 根据全同性原理，双费米系统的波函数为

$$|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle \rightarrow [|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle - |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle]$$

设两粒子处于同一个态（$i=j$），有

$$|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle \rightarrow [|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_i(\vec{q}_2)\rangle - |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle] = 0$$

两个全同费米子同时处于同一个态的概率等于零，即是不允许的

证毕！

2、N 玻色子体系的波函数

对于 N 玻色体系来说，多粒子占据同一态是允许的，波函数应是 N 个粒子占据 k 个态排列项求和：

$$|\psi_S(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \cdots \vec{q}_N)\rangle = \sum_P P\,|n_1 n_2 \cdots n_k\rangle$$

式中：$n_1 + n_2 + \cdots + n_k = N$

我们知道，N 粒子占据 K 个态的排列项数目为

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_k!} = \frac{N!}{\prod\limits_{l=1}^{k} n_l!}$$

因此，归一化的 N 玻色体系波函数为

$$|\psi_S(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \cdots \vec{q}_N)\rangle = \sqrt{\prod_{l=1}^{k} n_l! \Big/ N!} \sum_P P \, |n_1 n_2 \cdots n_k\rangle$$

3、N 费米子体系的波函数

考察双费米体系的波函数的和差项，可以写成行列式形式

$$
\begin{aligned}
|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\psi_i(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_2)\rangle - |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_j(\vec{q}_1)\rangle\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} |\psi_i(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle \\ |\psi_j(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_j(\vec{q}_2)\rangle \end{vmatrix}
\end{aligned}
$$

那么，三费米体系应为

$$
|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} |\psi_i(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_i(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_i(\vec{q}_3)\rangle \\ |\psi_j(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_j(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_j(\vec{q}_3)\rangle \\ |\psi_k(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_k(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_k(\vec{q}_3)\rangle \end{vmatrix}
$$

推广到 N 费米体系

$$|\psi_A(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\cdots,\vec{q}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} |\psi_1(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle & \cdots & |\psi_1(\vec{q}_N)\rangle \\ |\psi_2(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle & \cdots & |\psi_2(\vec{q}_N)\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ |\psi_k(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_k(\vec{q}_2)\rangle & \cdots & |\psi_k(\vec{q}_N)\rangle \end{vmatrix}$$

考察:

- 交换两粒子，相当于行列式交换两列，行列式变号，满足交换反对称要求
- 如果有两粒子处于同一状态，则行列式有两行相等，波函数为零，满足泡利不相容原理要求

提 纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

全同粒子体系的能级

自旋三重态

氦原子

求實求真
大氣大為

例-8：一个体系由三个全同费米子构成，粒子间相互作用可忽略，单粒子有三个本征态为 ψ_1, ψ_2, ψ_3，对应的能级为 1.2 eV, 1.2 eV, 1.5 eV, 试求

(1) 体系的波函数, 能级及简并度

(2) 若体系只包含两个全同费米子呢

(3) 若体系包含的三个全同玻色子呢

解：（1）三个费米子分别占据一个态，占据数分布为 $\{111\}$，波函数为

$$\left|\psi_A^{111}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix} |\psi_1(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_1(\vec{q}_3)\rangle \\ |\psi_2(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_2(\vec{q}_3)\rangle \\ |\psi_3(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_3(\vec{q}_2)\rangle & |\psi_3(\vec{q}_3)\rangle \end{vmatrix}$$

能级

$$E_1 = E^{111} = 1.2 + 1.2 + 1.5 = 3.9\ (\text{eV}) \qquad \text{简并度}: 1$$

(2) 两个费米子可占据三个态，可能的占据数分布 $\{110, 101, 011\}$

波函数:

$$|\psi_A^{110}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\psi_1(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle \\ |\psi_2(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle \end{vmatrix}$$

$$|\psi_A^{101}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\psi_1(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle \\ |\psi_3(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_3(\vec{q}_2)\rangle \end{vmatrix}$$

$$|\psi_A^{011}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\psi_2(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle \\ |\psi_3(\vec{q}_1)\rangle & |\psi_3(\vec{q}_2)\rangle \end{vmatrix}$$

能量:

$$E^{110} = 1.2 + 1.2 = 2.4 \text{ (eV)}$$
$$E^{101} = 1.2 + 1.5 = 2.7 \text{ (eV)}$$
$$E^{011} = 1.2 + 1.5 = 2.7 \text{ (eV)}$$

能级:

$$E_1 = 2.4\,(\mathrm{eV}), \qquad \text{简并度}: 1$$
$$E_2 = 2.7\,(\mathrm{eV}), \qquad \text{简并度}: 2$$

(3) 三个玻色子可占据三个态，可能的占据数分布共有 10 个

$$300, 030, 003; 210, 201, 120, 102, 021, 012, 111$$

波函数:

$$\left|\psi_S^{300}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)\right\rangle = \sqrt{\frac{3!0!0!}{3!}}\left|\psi_1(\vec{q}_1)\right\rangle\left|\psi_1(\vec{q}_2)\right\rangle\left|\psi_1(\vec{q}_3)\right\rangle$$
$$\left|\psi_S^{030}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)\right\rangle = \left|\psi_2(\vec{q}_1)\right\rangle\left|\psi_2(\vec{q}_2)\right\rangle\left|\psi_2(\vec{q}_3)\right\rangle$$
$$\left|\psi_S^{003}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)\right\rangle = \left|\psi_3(\vec{q}_1)\right\rangle\left|\psi_3(\vec{q}_2)\right\rangle\left|\psi_3(\vec{q}_3)\right\rangle$$

波函数:

$$
\begin{aligned}
\left|\psi_S^{210}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3)\right\rangle &= \sqrt{\frac{2!1!0!}{3!}}\left[|\psi_1(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_1(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_3)\rangle + |\psi_1(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_1(\vec{q}_3)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_2)\rangle\right. \\
&\quad \left. + |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_1(\vec{q}_3)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_1)\rangle\right] \\
\left|\psi_S^{120}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3)\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\psi_1(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_3)\rangle + |\psi_1(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_3)\rangle\right. \\
&\quad \left. + |\psi_1(\vec{q}_3)\rangle + |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{q}_3)\rangle\right] \\
\left|\psi_S^{012}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,\vec{q}_3)\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\psi_2(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_3(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_3(\vec{q}_3)\rangle + |\psi_2(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_3(\vec{q}_1)\rangle\,|\psi_3(\vec{q}_3)\rangle\right. \\
&\quad \left. + |\psi_2(\vec{q}_3)\rangle + |\psi_3(\vec{q}_2)\rangle\,|\psi_3(\vec{q}_1)\rangle\right] \\
&\cdots
\end{aligned}
$$

能量：

$$E^{300} = 3 \times 1.2 = 3.6 \text{ (eV)}$$

$$E^{030} = 3 \times 1.2 = 3.6 \text{ (eV)}$$

$$E^{003} = 3 \times 1.5 = 4.5 \text{ (eV)}$$

$$E^{210} = 2 \times 1.2 + 1.2 = 3.6 \text{ (eV)}$$

$$E^{201} = 2 \times 1.2 + 1.5 = 3.9 \text{ (eV)}$$

$$E^{120} = 1.2 + 2 \times 1.2 = 3.6 \text{ (eV)}$$

$$E^{021} = 2 \times 1.2 + 1.5 = 3.9 \text{ (eV)}$$

$$E^{102} = 1.2 + 2 \times 1.5 = 4.2 \text{ (eV)}$$

$$E^{012} = 1.2 + 2 \times 1.5 = 4.2 \text{ (eV)}$$

$$E^{111} = 1.2 + 1.2 + 1.5 = 3.9 \text{ (eV)}$$

能级:

$$
\begin{aligned}
E_1 &= 3.6\ (\mathrm{eV}), & &\text{简并度}: 4\\
E_2 &= 3.9\ (\mathrm{eV}), & &\text{简并度}: 3\\
E_3 &= 4.2\ (\mathrm{eV}), & &\text{简并度}: 2\\
E_4 &= 4.5\ (\mathrm{eV}), & &\text{简并度}: 1
\end{aligned}
$$

* 玻色子体系低能级简并度高!

结束!

提 纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

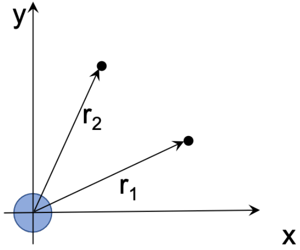
全同粒子体系的能级

自旋三重态

氦原子

双电子系统

现在考虑这样一个双费子全同粒子体系，比如氢分子或氦原子中的两个电子，由于体系很稳定，可设原子核不动，因此两个电子构成双电子系统



哈密顿：

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

电子间库仑相互作用能很大，不可忽略，不能做近独立粒子体系处理。

为简单计，不考虑旋轨耦合，体系的波函数可写成 $Hartree$ 积形式

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Psi(\vec{r}_1, S_{1z}, \vec{r}_2, S_{2z}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(S_{1z}, S_{2z})$$

对于全同费米子体系，只有交换反对称的 $Hartree$ 积才是合法的

分为两类：

- 若 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 交换对称，则 $\chi(S_{1z},S_{2z})$ 必须交换反对称
- 若 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 交换反对称，则 $\chi(S_{1z},S_{2z})$ 必须交换对称

★ 单就自旋波函数 $\chi(S_{1z},S_{2z})$ 来说，它可以是对称的，也可以是反对称的

电子间的库仑相互作用已体现在位置函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 中，若不考虑电子间的自旋相互作用，自旋波函数可再分离变量

$$\chi(S_{1z}, S_{2z}) = \chi_{\pm\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\pm\frac{1}{2}}(S_{2z})$$

可构造出四个满足要求的自旋波函数（一个反对称，三个对称）

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \qquad \text{（都自旋向上）}$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) \qquad \text{（都自旋向下）}$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right]$$

$$\chi_A^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right]$$

自旋算符的值

先计算单电子自旋波函数的各种自旋算符的值

(1) χ 是 S^2 和 S_z 的同共本征态

$$S_z\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\hbar\chi_{\frac{1}{2}}$$
$$S^2\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_{\frac{1}{2}}$$
$$S_z\chi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}\hbar\chi_{-\frac{1}{2}}$$
$$S^2\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_{-\frac{1}{2}}$$

(2) χ 不是 S_x 和 S_y 的本征态

$$S_x\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}}$$

$$S_x\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}}$$

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

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

再计算双电子自旋波函数的各种自旋算符的值

(1) 总自旋算符与单电子自旋算符的关系

$$
\begin{aligned}
S^2 &= (S_1 + S_2)^2 \\
&= S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2 \\
&= S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}) \\
S_z &= S_{1z} + S_{2z}
\end{aligned}
$$

(2) 总自旋算符作用于体系的四个波函数 $\chi_S^{(1)}, \chi_S^{(2)}, \chi_S^{(3)}, \chi_A^{(4)}$

$$
\begin{aligned}
S_z\chi_S^{(1)} &= (S_{1z} + S_{2z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\
&= \left[S_{1z}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\right]\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\left[S_{2z}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right] \\
&= \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\
&= \hbar\chi_S^{(1)}
\end{aligned}
$$

同理可得其他三个，有

$$S_z\chi_S^{(1)} = \hbar\chi_S^{(1)}$$
$$S_z\chi_S^{(2)} = -\hbar\chi_S^{(2)}$$
$$S_z\chi_S^{(3)} = 0$$
$$S_z\chi_A^{(4)} = 0$$

说明 $\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)},\chi_A^{(4)}$ 是 S_z 的本征态

接着计算 S^2

$$\begin{aligned} S^2\chi_S^{(1)} &= \left[S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z})\right]\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\ &= \left[\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\frac{\hbar^2}{4} + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y})\right]\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) \end{aligned}$$

需要计算

$$
\begin{aligned}
(S_{1x}S_{2x})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) &= \left[S_{1x}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\right]\left[S_{2x}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right] \\
&= \frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\
&= \frac{\hbar^2}{4}\chi_S^{(2)} \\
(S_{1y}S_{2y})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z}) &= \left[S_{1y}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\right]\left[S_{2y}\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right] \\
&= \frac{i\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\frac{i\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) \\
&= -\frac{\hbar^2}{4}\chi_S^{(2)}
\end{aligned}
$$

两式相加，结果为零，代回，有 $S^2\chi_S^{(1)} = 2\hbar^2\chi_S^{(1)}$

同理可得其他三个，有

$$S^2\chi_S^{(1)} = 2\hbar^2\chi_S^{(1)}$$
$$S^2\chi_S^{(2)} = 2\hbar^2\chi_S^{(2)}$$
$$S^2\chi_S^{(3)} = 2\hbar^2\chi_S^{(3)}$$
$$S^2\chi_A^{(4)} = 0$$

说明 $\chi_S^{(1)}, \chi_S^{(2)}, \chi_S^{(3)}, \chi_A^{(4)}$ 也是 S^2 的本征态

自旋单态和三态

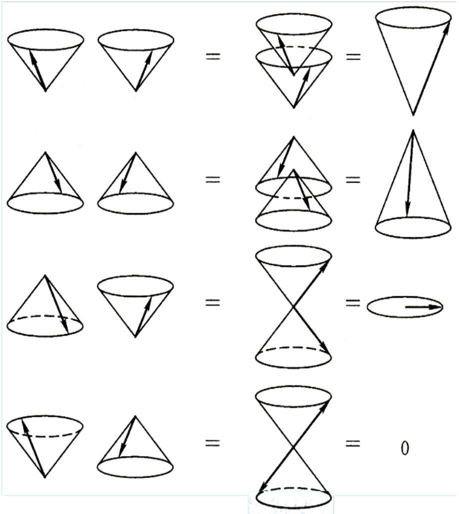
总自旋角动量大小

$$S^2\chi_S^{(1)} = 2\hbar^2\chi_S^{(1)}$$
$$S^2\chi_S^{(2)} = 2\hbar^2\chi_S^{(2)}$$
$$S^2\chi_S^{(3)} = 2\hbar^2\chi_S^{(3)}$$
$$S^2\chi_A^{(4)} = 0$$

总自旋角动量投影

$$S_z\chi_S^{(1)} = \hbar\chi_S^{(1)}$$
$$S_z\chi_S^{(2)} = -\hbar\chi_S^{(2)}$$
$$S_z\chi_S^{(3)} = 0$$
$$S_z\chi_A^{(4)} = 0$$

	$\hat{S}$	$\hat{S}_z$	s	m_s	${}^{2s+1}\chi_{m_s}$	
$\chi_S^{(1)}$	$\sqrt{2}\hbar$	$\hbar$	1	1	${}^3\chi_1$	三态
$\chi_S^{(2)}$	$\sqrt{2}\hbar$	$-\hbar$	1	-1	${}^3\chi_{-1}$	三态
$\chi_S^{(3)}$	$\sqrt{2}\hbar$	0	1	0	${}^3\chi_0$	三态
$\chi_A^{(4)}$	0	0	0	0	${}^1\chi_0$	单态



物理图像：交换对称态是自旋平行三重态，交换反对称态是自旋反平行单态

提 纲

1. 自旋

2. 全同粒子体系

全同性原理

全同粒子体系的波函数

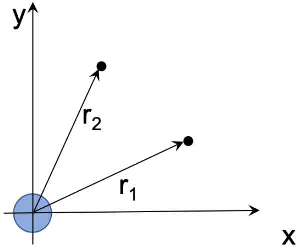
全同粒子体系的能级

自旋三重态

氦原子

氦原子

以电荷为 $+2|e|$ 的原子核为坐标原点



氦原子哈密顿

$$H=\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}+\frac{\mathbf{p}_2^2}{2m}-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}$$

式中最后一项为电子间的相互作用能，它的存在导致不能分离变量。

1、先不考虑电子间的相互作用项，则电子间无相互作用，问题变为中心势场下的近独立双电子体系。其波函数记为

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Psi(\vec{r}_1, S_{1z}, \vec{r}_2, S_{2z}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(S_{1z}, S_{2z})$$

其中，自旋波函数已求得（三个对称，一个反对称）

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z})$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right]$$

$$\chi_A^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(S_{2z}) - \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(S_{2z})\right]$$

由于两粒子间相互作用不计，位置函数写成单电子形式，考虑到交换对称性。
与自旋单态 $\chi_A^{(4)}$ 对应的对称位置函数，记为

$$\psi_S\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n'l'm'}\left(\vec{r}_1\right)\psi_{nlm}\left(\vec{r}_2\right) + \psi_{n'l'm'}\left(\vec{r}_2\right)\psi_{nlm}\left(\vec{r}_1\right)\right]$$

与自旋三态 $\chi_S^{(1)}, \chi_S^{(2)}, \chi_S^{(3)}$ 对应的反对称位置函数，记为

$$\psi_A\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n'l'm'}\left(\vec{r}_1\right)\psi_{nlm}\left(\vec{r}_2\right) - \psi_{n'l'm'}\left(\vec{r}_2\right)\psi_{nlm}\left(\vec{r}_1\right)\right]$$

考虑基态，只存在对称的

$$\begin{aligned}\psi_S(\vec r_1,\vec r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{100}(\vec r_1)\,\psi_{100}(\vec r_2)+\psi_{100}(\vec r_2)\,\psi_{100}(\vec r_1)\right]\\ &= \psi_{100}(\vec r_1)\,\psi_{100}(\vec r_2)\\ &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3}e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}\end{aligned}$$

因此，有

$$\Psi_{(1s)^2}(\vec q_1,\vec q_2)=\psi_{100}(\vec r_1)\,\psi_{100}(\vec r_2)\,\chi_A^{(4)}$$

能量

$$E_1^{(0)}=2\times\frac{Z^2}{n^2}E_1=8\times(-13.6\,eV)=-108.8\,eV$$

2、把电子间的相互作用能看成微扰，则能量一级修正是如下平均值

$$E_1^{(1)} = \left\langle \Psi_{(1s)^2} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_{(1s)^2} \right\rangle = \frac{5}{2}\frac{e^2}{2a_0} = 34\,eV$$

因此，一级修正条件的基态能为

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -74.8\,eV$$

实验值为 $78.8\,eV$

3、变分法，把任意在下能量平均值公式在哈密顿本征函数系展开

$$\bar{H} = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n \Big\langle \psi|\hat{H}|\phi_n > \langle\phi_n \mid \psi\rangle$$

$$= \sum_n E_n \langle\psi\,|\phi_n > \phi_n|\,\psi\rangle$$

$$\geq E_0 \sum_n \langle\psi \mid \phi_n\rangle \langle\phi_n \mid \psi\rangle$$

$$= E_0\langle\psi \mid \psi\rangle = E_0$$

★ 结论：任意态的能量平均值总大于等于基态能量

考虑库仑屏蔽作用，把质子数作变分，位置波函数变为

$$\left|\tilde{0}\right\rangle = \Psi_{(1s)^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \mathfrak{z}) = \frac{\mathfrak{z}^3}{\pi a_0^3} e^{-\mathfrak{z}(r_1+r_2)/a_0}$$

求能量平均值

$$\begin{aligned}
\overline{H} &= \left\langle \Psi_{(1s)^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \mathfrak{z}) \middle| H \middle| \Psi_{(1s)^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \mathfrak{z}) \right\rangle \\
&= \left\langle \tilde{0} \middle| \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} \middle| \tilde{0} \right\rangle - \left\langle \tilde{0} \middle| \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \middle| \tilde{0} \right\rangle + \left\langle \tilde{0} \middle| \frac{e^2}{r_{12}} \middle| \tilde{0} \right\rangle \\
&= \left(2\frac{\mathfrak{z}^2}{2} - 2Z\mathfrak{z} + \frac{5}{8}\mathfrak{z} \right) \frac{e^2}{a_0}
\end{aligned}$$

极小值条件

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial \mathfrak{z}} = 2\mathfrak{z} - 2 + \frac{5}{8} = 0$$

$$\Longrightarrow \ \mathfrak{z} = 1.6875$$

代回, 得能量最小值

$$E_1 = \overline{H}_{\text{min}} = -77.5\, eV$$

与实验测量值已很接近了!

4、数值方法

多电子原子

$$
\mathrm{H} = \sum_{i=1}^{z} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}\sum \frac{1}{r_{ij}}
$$

$$
= \sum_{i=1}^{z} h_i + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}\sum \frac{1}{r_{ij}}
$$

电子无相互作用基态波函数

$$
\psi\left(r_1, r_2, \cdots r_z\right) = \phi_{k_1}\left(r_1\right)\phi_{k_2}\left(r_2\right)\cdots\phi_{kz}\left(r_z\right)
$$

能量平均值

$$\overline{H}=\sum_{i=1}^{z}\int \phi_{k_i}^{*}\left(\mathrm{r}_i\right)h_i\phi_{k_i}\left(\mathrm{r}_i\right)\mathrm{d}\tau_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum\iint\left|\phi_{k_i}\left(\mathrm{r}_i\right)\right|^2\frac{1}{r_{ij}}\left|\phi_{k_j}\left(\mathrm{r}_j\right)\right|^2\,\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{d}\tau_j$$

求变分：

$$\begin{aligned}\delta\overline{H}&=\sum_{i}\int\left[\delta\phi_{k_i}^{*}h_i\phi_{k_i}+\phi_{k_i}^{*}h_i\delta\phi_{k_i}\right]\mathrm{d}\tau_i\\&+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum\iint\left[\delta\phi_{k_i}^{*}\phi_{k_i}+\phi_{k_i}^{*}\delta\phi_{k_i}\right]\frac{1}{r_{ij}}\left|\phi_{k_j}\left(r_j\right)\right|^2\frac{1}{r_{ij}}\,\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{d}\tau_j\\&+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum\iint\left|\phi_{k_i}\left(r_i\right)\right|^2\frac{1}{r_{ij}}\left[\delta\phi_{k_j}^{*}\phi_{k_j}+\phi_{k_j}^{*}\delta\phi_{k_j}\right]\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{d}\tau_j\\&=\sum_{i}\int\left[\delta\phi_{k_i}^{*}h_i\phi_{k_i}+\phi_{k_i}^{*}h_i\delta\phi_{k_i}\right]\mathrm{d}\tau_i\\&+\sum_{i\neq j}\sum\iint\left[\delta\phi_{k_i}^{*}\phi_{k_i}+\phi_{k_i}^{*}\delta\phi_{k_i}\right]\frac{1}{r_{ij}}\left|\phi_{k_j}\left(r_j\right)\right|^2\frac{1}{r_{ij}}\,\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{d}\tau_j\end{aligned}$$

能量变分用本征值概率变分表示

$$\delta\overline{H} = \sum_i \varepsilon_i \delta \left|a_i\right|^2 = \sum_i \varepsilon_i \delta \left(\int \left|\varphi_{k_i}\left(\mathrm{r}_i\right)\right|^2 \mathrm{d}\tau_i \right)$$

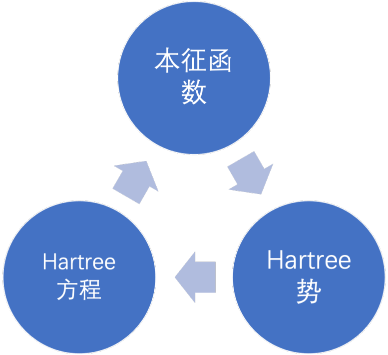
联立，得单电子方程（Hartree 方程）

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \left(-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j\neq i} \int \left|\varphi_{k_j}\right| \left(\mathrm{r}_j\right)^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j \right) \right] \varphi_{k_i} = \varepsilon_i \varphi_{k_i}$$

Hartree 势由本征函数决定

$$V^{(0)}\left(r_i\right) = \left(-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j\neq i} \int \left|\varphi_{k_i}\right|^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j \right)$$

迭代自洽求解:



1. 对于一个自旋为 1 的系统，哈密顿为

$$H = AS_z^2 + B(S_x^2 - S_y^2)$$

试求体系的能量本征值和归一化的本征态

2. 在边长为 L 的三维盒子中有四个无相互作用自旋为 $\frac{1}{2}$ 的全同粒子

1）如果粒子不可区分，试给出系统的前三个最低能级及简并度

2）如果粒子可区分，试给出系统的前三个最低能级及简并度

3）如果粒子自旋为 1 呢?

本章要点

1. 电子自旋的实验根据
2. 自旋假设的表述
3. 自旋算符的对易和反对易关系
4. 自旋算符及其本征态和本征值
5. 什么是塞曼效应，什么是光谱精细结构
6. 全同粒子概念
7. 全同性原理的表述
8. 全同粒子波函数的特点
9. 玻色子与费米子体系波函数的形式与能级
10. 自旋单态与三态的波函数及自旋计算
11. 原子波函数对称性

求實求真
大氣大為

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大為