

第七章

自旋与全同粒子

Spin and undistinguished similar particles

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

- ❖ 7.1 电子自旋
Electron spin
- ❖ 7.2 电子自旋算符与自旋波函数
Electron spin operator and spin wave function
- ❖ 7.3 简单塞曼效应
Simple Zeeman effect
- ❖ 7.4 两个角动量的耦合
Coupling of two angular momentum
- ❖ 7.5 光谱的精细结构
Fine structure of the spectrum
- ❖ 7.6 全同粒子的性质
The characterization of similar particles
- ❖ 7.7 全同粒子系统的波函数 泡利原理
The wave function of similar particle system Pauli principle
- ❖ 7.8 两个电子的波函数
The spin wave function of two electrons

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方法。
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. 全同粒子的基本概念，全同性原理，波函数的交换对称性。
6. 全同粒子的分类。
7. 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。
8. 掌握两个电子的自旋函数。

➤ Stern-Gerlach实验

基态氢原子在非均匀磁场中

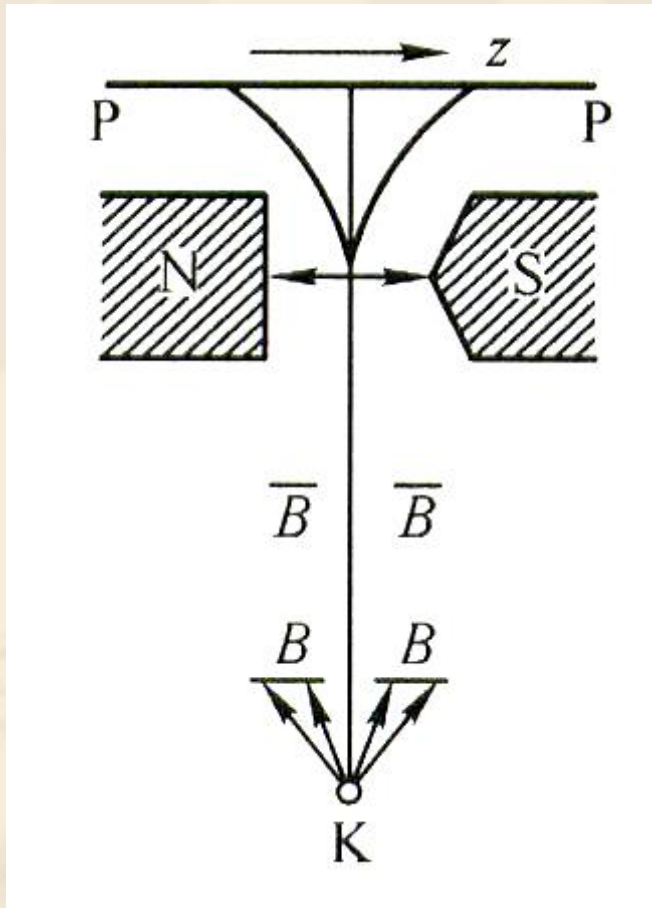
$$U = -\mathbf{M} \cdot \mathcal{H} = M \mathcal{H}_z \cos \theta$$

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = M \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial z} \cos \theta$$

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?

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

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

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

在任意方面
上的投影

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm M_B \quad (\text{SI}) \\ M_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu c} = \pm M_B \quad (\text{CGS}) \end{array} \right.$$

(M_B —— 玻尔磁子)**回旋磁比率：**

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

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

轨道磁矩与轨道角动量的关系：

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

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

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

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

自磁矩是轨道磁矩的两倍

1. 自旋算符

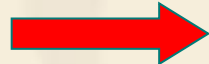
为了描述电子的自旋特性，引入一个厄米算符 \hat{S} 来表征电子的自旋角动量 \vec{S} 。

[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

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 1)

$$\vec{\hat{S}} \times \vec{\hat{S}} = i\hbar \vec{\hat{S}}$$



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

自旋角动量平方算符

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

平方分量间的对易关系

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



$$\begin{cases} \hat{S}^2 \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}^2 = 0 \end{cases}$$

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续2)

1. 自旋算符的本征值 投影只有两个取值 $\pm \frac{\hbar}{2}$,

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 $\frac{\hbar^2}{4}$

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

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

若将自旋角动量本征值表示为角动量本征值的

一般形式: 完整版, 请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网, 专注于中科大、中科院考研

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续3)

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

s 为自旋量子数

$$(s = \frac{1}{2})$$

$$S_z = m_s \hbar$$

m_s 为“磁”量子数

$$(m_s = \pm \frac{1}{2})$$

3. 泡利算符

为了讨论问题方便，引入泡利算符 $\hat{\sigma}$

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$



$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x$$

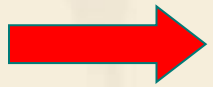
$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z$$

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 4)

对易关系

$$\vec{\hat{\sigma}} \times \vec{\hat{\sigma}} = 2i\vec{\hat{\sigma}}$$



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

泡利算符平方算符

$$\hat{\sigma}^2 = \vec{\hat{\sigma}}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2$$

$$[\hat{\sigma}^2, \hat{\sigma}_\alpha] = 0$$



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

本征值

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

$$\therefore \hat{\sigma}_x = \frac{2}{\hbar} \hat{S}_x \quad S_x = \pm \frac{\hbar}{2}$$

$$\longrightarrow \sigma_x = \pm 1$$

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

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

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续6)

反对易关系

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

Prove

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= \frac{1}{2i} (\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y) \hat{\sigma}_y + \frac{1}{2i} \hat{\sigma}_y (\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y) \\ &= \frac{1}{2i} [\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_y^2 \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y] \\ &= 0 \end{aligned}$$

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，矩阵元就是其本征值得到：

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

$$\hat{\sigma}^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

16



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
$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

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

故有 $a^* = a \quad d^* = d \quad (a, d \text{ 必为实数})$
 $b^* = c$

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

再由 $\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 0$ 得到

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & -d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & -b \\ b^* & -d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2d \end{pmatrix} = 0 \end{aligned}$$

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

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

$$\therefore |b|^2 = 1 \quad \text{取 } b = 1$$

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

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

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

泡利矩阵

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

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

自旋算符矩阵

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

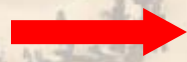
$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

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

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)，波函数表示为

$$\Psi = \Psi(x, y, z, S_z, t)$$



$$\begin{cases} \Psi_1 = \Psi(x, y, z, \frac{\hbar}{2}, t) \\ \Psi_2 = \Psi(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}, t) \end{cases}$$

21

写成矩阵形式，为二行一列矩阵

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 13)

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$$

$$\Psi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\Psi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$$

这两种情况的物理意义：

$$\omega_1 = \left| \Psi_{\frac{1}{2}} \right|^2 = (\Psi_1^*, 0) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\Psi_1|^2$$

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

$$\omega_2 = \left| \Psi_{-\frac{1}{2}} \right|^2 = (0, \Psi_2^*) \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = |\Psi_2|^2$$

t 时刻， x, y, z 处找到自旋 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 的电子的几率密度

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 14)

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

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

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 = \Psi^+ \Psi = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2$$



是 t 时刻, x, y, z 处找到电子的几率密度

归一化条件:

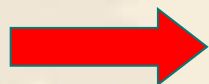
$$\int \Psi^+ \Psi d\tau = \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d\tau = \int |\Psi_1|^2 d\tau + \int |\Psi_2|^2 d\tau = 1$$

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 15)

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 $\chi(S_z)$

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

 $\chi(S_z)$


$$\begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}} = \chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \chi_{-\frac{1}{2}} = \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数 (续 16)

自旋函数的正交归一性

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{-\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}^+ \chi_{-\frac{1}{2}} = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$$

$$\longleftrightarrow \chi_{\alpha}^+ \chi_{\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

$$(\alpha, \beta = \pm \frac{1}{2})$$

自旋算符的本征值方程

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

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

任意一个算符 \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： $\bar{G} = \psi^+ G \psi = \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$

对坐标和自旋同时求平均

$$\bar{G} = \int \psi^+ G \psi d\tau$$

考虑氢原子和类氢原子在磁场中的情况

在无外磁场的情况下，体系的定态Schrödinger方程

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{ze_s^2}{r}$$

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

27

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

$$\hat{H}^{(0)} \psi_{nlm}(\vec{r}) = E_{nl} \psi_{nlm}$$

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

$$\omega_0 = (E_{21} - E_{10}) / \hbar$$

在有强磁场的情况下 (忽略自旋与轨道运动的相互作用能) 磁场引起的附加能量

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

取的 \vec{B} 方向为 z 轴方向，则

$$U = \frac{e}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B_s \quad B_s = \begin{cases} Bc & (SI) \\ B & (CGS) \end{cases}$$

定态Schrödinger方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{2e^2}{r} + \frac{eB_s}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \right] \psi = E\psi$$

本征函数：

$$\psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm}(r, \theta) \chi_{m_s}$$

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

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

代入以上方程，写成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{2e_s^2}{r} + \frac{e\hbar B_S}{2\mu c} (m + 2m_s) \right] \psi_{nlmm_s} = E_{nlmm_s} \psi_{nlmm_s}$$

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 $m_s = \frac{1}{2}$ ，

$$E_{nlm\frac{1}{2}} = E_{nl} + \frac{e\hbar B_S}{2\mu c} (m + 1)$$

当 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 时 $m_s = -\frac{1}{2}$,

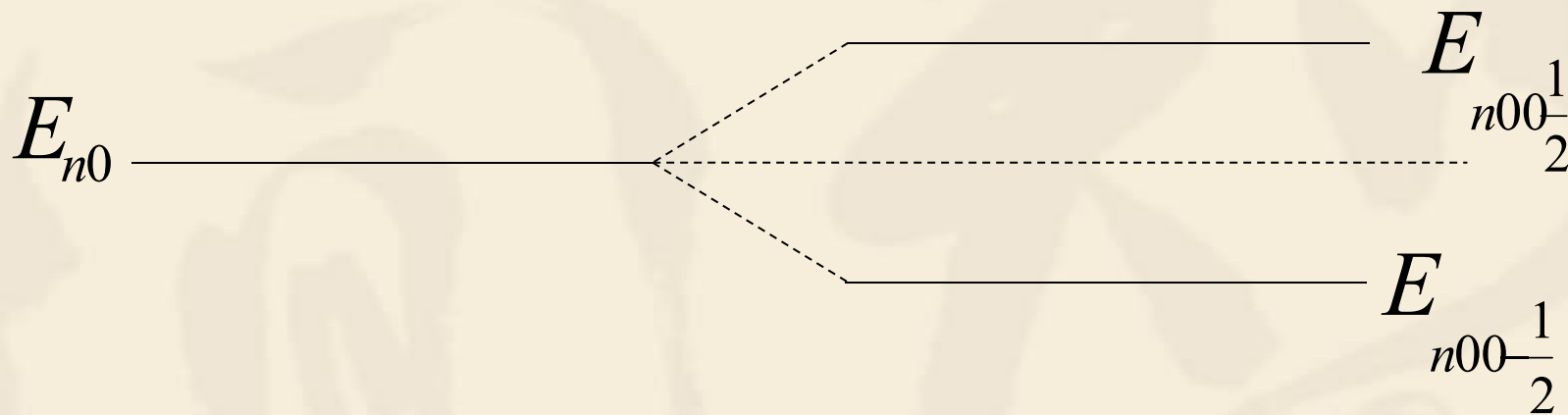
$$E_{nlm-\frac{1}{2}} = E_{nl} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} (m-1)$$

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

$$E_{100\frac{1}{2}} = E_{10} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

$$E_{100-\frac{1}{2}} = E_{10} - \frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

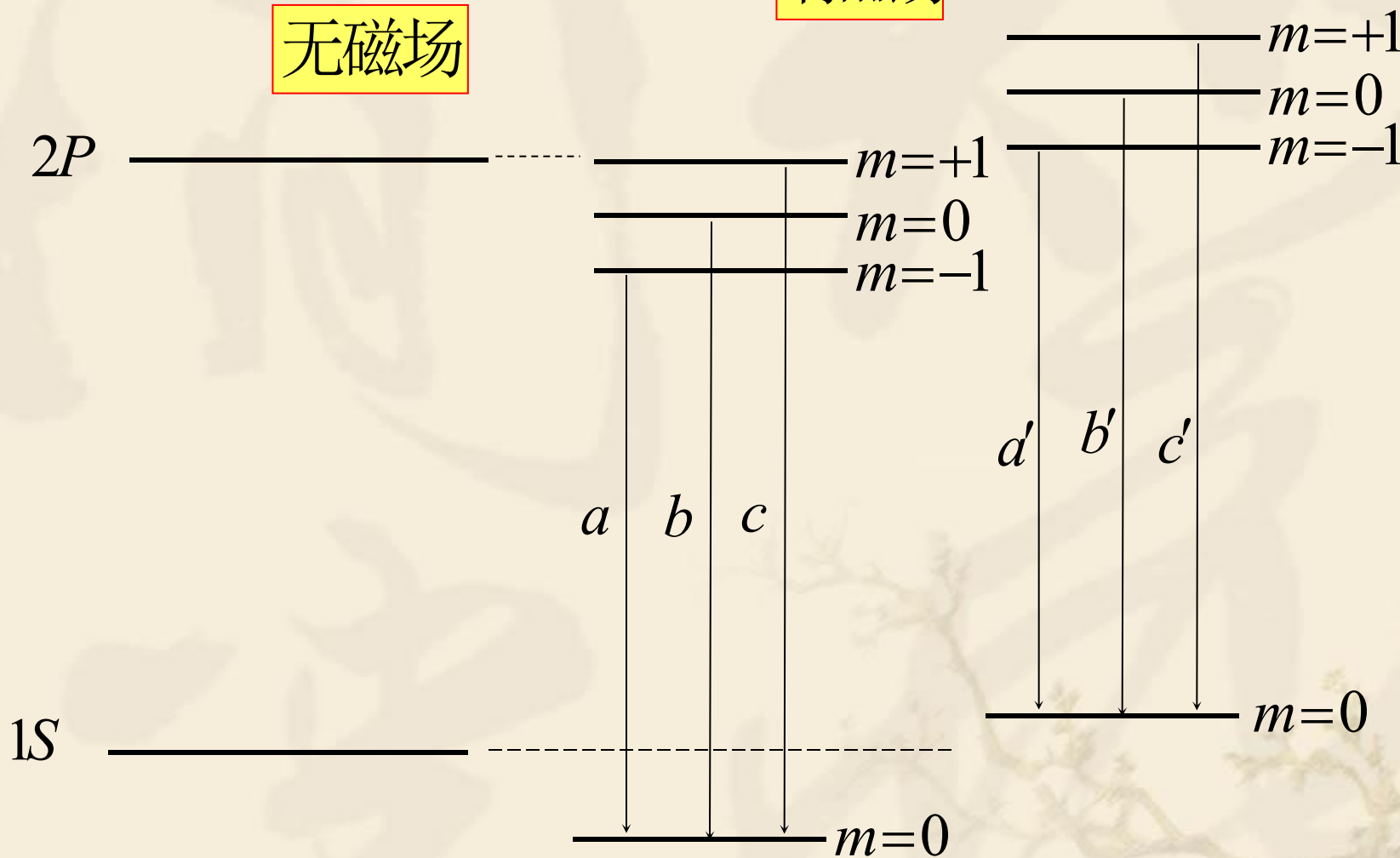
2P态的能级 $n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{211\frac{1}{2}} = E_{21} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} (1 + 1) = E_{21} + \frac{e\hbar B_s}{\mu c} \\ E_{210\frac{1}{2}} = E_{21} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} (0 + 1) = E_{21} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} \\ E_{21-1\frac{1}{2}} = E_{21} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{211-\frac{1}{2}} = E_{21} \\ E_{210-\frac{1}{2}} = E_{21} + \frac{eB_s \hbar}{2\mu c} (0 - 1) = E_{21} - \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} \\ E_{21-1-\frac{1}{2}} = E_{21} + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} (-1 - 1) = E_{21} - \frac{e\hbar B_s}{\mu c} \end{array} \right.$$

有磁场

无磁场



$$S = \frac{\hbar}{2}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2}$$

2P→1S跃迁频率

$$\omega = \frac{E_{nlm\frac{1}{2}} - E_{n'l'm'\frac{1}{2}}}{\hbar} = \frac{E_{nlm-\frac{1}{2}} - E_{n'l'm'-\frac{1}{2}}}{\hbar}$$

由此和选择定则

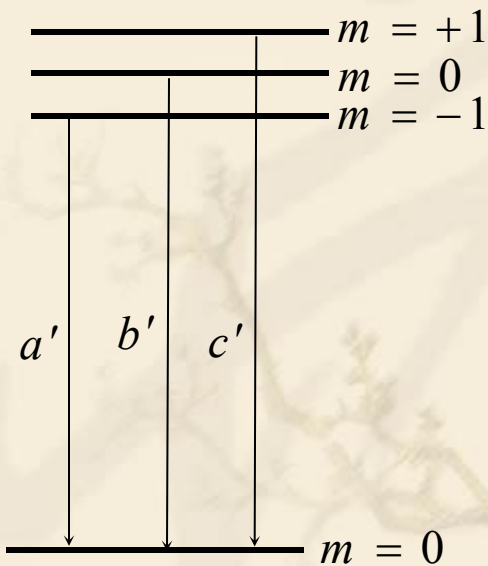
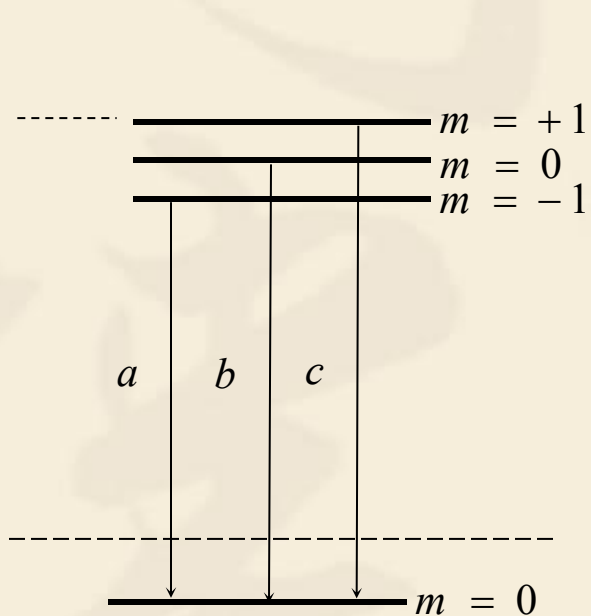
$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta S_z = 0$$

知

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{e\hbar B_s}{2\mu c}$$

即2P→1S跃迁频率可取三个值

$$\left\{ \begin{array}{l} a, a' \text{ 谱线频率 } \omega = \omega_0 - \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} \\ b, b' \text{ 谱线频率 } \omega = \omega_0 \\ c, c' \text{ 谱线频率 } \omega = \omega_0 + \frac{e\hbar B_s}{2\mu c} \end{array} \right.$$



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、宇称、奇异数.....

例：电子、质子、中子、超子、重子、轻子、微子.....同类核原子、分子.....

2. 不可区分性

经典力学中，两物体性质相同时，仍然可以区分，因各自有确定轨道。

微观体系（粒子），因为运动具有波粒二象性，无确定轨道，在位置几率重迭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（位置等），不会引起系统状态的改变。

几率分布不变：

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

40

全同性原理是量子力学中的基本原理之一，也
称**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 $q_i = (r_i, s_i)$

$U(q_i, t)$ 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

则体系的哈密顿算符：

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

两粒子互换，哈密顿算符不变

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

薛定格方程：

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

再交换 q_i 与 q_j

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

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

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

再交换 q_i 与 q_j

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

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

当 $\lambda = 1$ 时

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

即波函数为对称函数

当 $\lambda = -1$ 时

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

即波函数为反对称函数

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： $\phi(t) = \phi_s(t)$

它满足薛定格方程：
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_s(t) = \hat{H}(t) \phi_s(t)$$

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

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

它是两个对称函数之和，故也是对称的。

同样可证明反对称函数在以后任何时刻都是反对称的。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

结论：描写全同粒子系统状态的波函数只能是对称的或反对称的，它们的对称性不随时间变化。

费米子和玻色子：

费米子：自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 奇数倍的粒子称为费米子。如电子、质子、中子等粒子，自旋均为 $\frac{\hbar}{2}$ ，它们均为费米子。

玻色子：自旋为 \hbar 的整数倍的粒子称为玻色子。如介子、光子的自旋分别为 0 或 \hbar ，它们均为玻色子。

玻色子服从玻色—爱因斯坦统计，其波函数是对称的。

费米子系统服从费米—狄拉克统计，其波函数是反对称的。

一、两粒子体系

在不考虑粒子间相互作用时，体系的哈密顿算符

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

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：

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

47

体系的哈密顿算符的本征值方程为：

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

本征波函数 $\Phi(q_1, q_2) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2)$ (7.7-4)

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

若两粒子交换，则 $\Phi(q_2, q_1) = \phi_i(q_2)\phi_j(q_1)$ (7.7-6)

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 (7.7-4) 和 (7.7-6) 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， $i \neq j$

则 (7.7-4) 和 (7.7-6) 式的函数既不对称，也不反对称，故不符合全同粒子体系波函数的要求。

这表明 (7.7-4) 和 (7.7-6) 两式所表示的函数，只能部分满足全同粒子体系对波函数的要求，不能完全满足，故不能作为全同粒子体系的波函数。

但由 (7.7-4) 和 (7.7-6) 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：

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

费米系统：

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

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 $\Phi_s(q_1, q_2) \neq 0$ ，故几率密度 $|\Phi_s(q_1, q_2)|^2 \neq 0$ ，所以允许。

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 $\Phi_A(q_1, q_2) = 0$ ，故使几率密度 $|\Phi_A(q_1, q_2)|^2 = 0$ ，所以不允许。

50

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 粒子体系

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

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

体系的本征方程：

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

本征函数 $\Phi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \phi_i(q_1)\phi_j(q_2)\cdots\phi_k(q_N)$ (7.7-13)

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

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，哈密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格方程。

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本征函数是反对称的，依照 (7.7-13) 式

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

称为
斯莱
特行
列式

52

$\phi_i(q_l)$ 是归一化的， $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 是 Φ_A 的归一化因子。将斯莱特行列式展开，共有 $N!$ 项如 (7.7-13) 式的形式，因而， Φ_A 是体系薛定格方程 $\hat{H}\Phi_A = E\Phi_A$ 的本征函数解。

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，这就使行列式改变符号。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。这就是泡利的不相容原理。**

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

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

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。它由 (7.7-13) 式进行构成。所不同的是单粒子态 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：

$$\Phi_s(q_1, q_2, \dots, q_N) = C \sum_P \phi_{i_1}(q_1) \phi_{j_2}(q_2) \cdots \phi_{k_N}(q_N)$$

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：

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

式中，因为 N 个粒子排列共有

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

种不相同的形式。

所以归一化因子为：

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

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：

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

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， $\sum_P p$ 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：

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

由于单粒子态是正交归一的，则上式变为：

$$C^2 \cdot N! = 1 \quad \longrightarrow$$

归一化常数

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

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

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

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:

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

设两单粒子态为 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

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

两粒子同处于 φ_β 态，一粒子处于 φ_α 态

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

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：

$$\frac{(\text{粒子数} + \text{单态数} - 1)!}{\text{粒子数}!(\text{单态数} - 1)!} = \frac{(3 + 3 - 1)!}{3!(3 - 1)!} = 10$$

(1) 三个玻色子分别处于三个单态上：

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

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

(2) 三个粒子处于同一个单态上

$$\begin{cases} \Phi_s^{(2)}(q_1, q_2, q_3) = \phi_1(q_1)\phi_1(q_2)\phi_1(q_3) \\ \Phi_s^{(3)}(q_1, q_2, q_3) = \phi_2(q_1)\phi_2(q_2)\phi_2(q_3) \\ \Phi_s^{(4)}(q_1, q_2, q_3) = \phi_3(q_1)\phi_3(q_2)\phi_3(q_3) \end{cases}$$

(3) 两粒子处在同一态，一粒子处在另一态

$$n_1 = 2 \left\{ \begin{array}{l} n_2 = 1 \quad \Phi_s^{(5)}(q_1, q_2, q_3) = \sqrt{\frac{1!2!}{3!}} \{ \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_2(q_3) \\ \quad + \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_2) + \varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_2(q_1) \} \\ n_3 = 1 \quad \Phi_s^{(6)}(q_1, q_2, q_3) = \sqrt{\frac{1}{3}} \{ \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_2)\varphi_3(q_3) \\ \quad + \varphi_1(q_1)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_2) + \varphi_1(q_2)\varphi_1(q_3)\varphi_3(q_1) \} \end{array} \right.$$

$$n_2 = 2$$

$$n_1 = 1$$

$$\Phi_s^{(7)}(q_1, q_2, q_3) = \sqrt{\frac{1}{3}} \{ \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_1(q_3) + \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_2) + \varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_1(q_1) \}$$

$$n_3 = 1$$

$$\Phi_s^{(8)}(q_1, q_2, q_3) = \sqrt{\frac{1}{3}} \{ \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_2)\varphi_3(q_3) + \varphi_2(q_1)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_2) + \varphi_2(q_2)\varphi_2(q_3)\varphi_3(q_1) \}$$

$$n_3 = 2$$

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

三种十个态!

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。

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$$

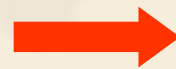
若粒子是玻色子，则 Φ 为对称波函数，这时 ϕ 和 χ 均为对称或均为反对称的。

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。

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。

电子体系的
自旋角动量

$$\vec{\hat{S}} = \vec{\hat{S}}_1 + \vec{\hat{S}}_2$$



$$\begin{cases} \hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x} \\ \hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \end{cases}$$

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

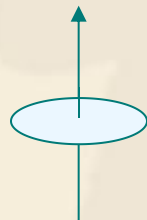
$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar\hat{S}_\gamma, \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_\alpha] = 0$$

$$[\hat{S}_{1\alpha}, \hat{S}_{2\beta}] = 0$$

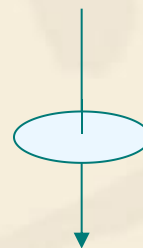
§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续1)

单电子的自旋状态

$$\chi_{1/2} = |\uparrow\rangle$$



$$\chi_{-1/2} = |\downarrow\rangle$$



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，

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

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)

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续2)

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

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：

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}^2 \chi_S^{(1)} = 2\hbar^2 \chi_S^{(1)} \\ \hat{S}^2 \chi_S^{(2)} = 2\hbar^2 \chi_S^{(2)} \\ \hat{S}^2 \chi_S^{(3)} = 2\hbar \chi_S^{(3)} \\ \hat{S}^2 \chi_A = 0 \end{array} \right.$$

\hat{S}^2 的本征值：

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (s=0,1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_z \chi_S^{(1)} = \hbar \chi_S^{(1)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(2)} = -\hbar \chi_S^{(2)} \\ \hat{S}_z \chi_S^{(3)} = 0 \\ \hat{S}_z \chi_A = 0 \end{array} \right.$$

\hat{S}_z 的本征值：

$$S_z = m_s \hbar \quad (m_s=0, \pm 1)$$

Prove: 对于单电子

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

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

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

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续3)

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

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

两电子体系

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

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续6)

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

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

即

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

同理可证

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

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续7)

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

即

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

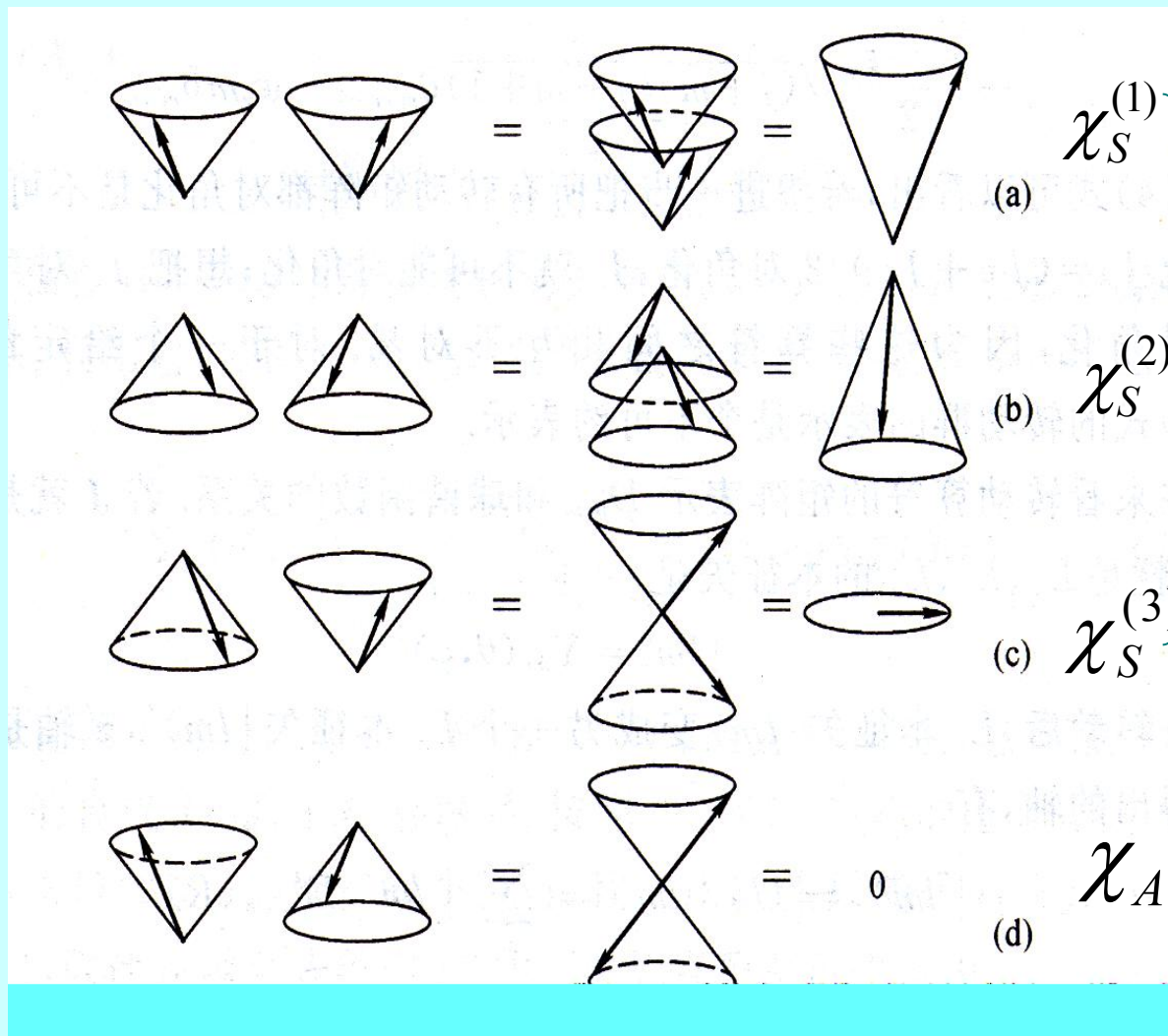
同理可证

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

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续8)

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



对称波函数

自旋平行三重态

S^2 三重简并

反对称波函数

自旋反平行独态

S^2 无简并

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续 10)

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

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

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续 1)

两电子体系自旋平行三重态

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

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

两电子体系自旋自旋反平行独态

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

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)

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续 1 2)

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

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

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

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

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

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

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

§ 7.8 两个电子的自旋函数 (续 1 3)

表: Bell基

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

周世勋教材：7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.8

设氢原子处于

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

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的平均值。

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的平均值。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研