双电子的自旋波函数
（自旋单态和三重态）

中性氦原子有两个电子，要研究氦原子的状态就涉及到两个电子的自旋态问题。设两个电子的自旋算符分别为 $\vec{S}_1$ 与 $\vec{S}_2$，令

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \tag{1}$$

表示两个电子自旋算符之和，因为 $\vec{S}_1$，$\vec{S}_2$ 分别属于两个电子，是不同的自由度，分别作用在各自的自旋波函数上，所以 $[\vec{S}_1, \vec{S}_2] = 0$。由此不难证明 $\vec{S}$ 的三个分量满足角动量算符的普遍对易关系，即：

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

$$[S_x,S_y]=i\hbar S_z,[S_y,S_z]=i\hbar S_x,[S_z,S_x]=i\hbar S_y \tag{2}$$

令 $$\vec{S}^2=S_x^2+S_y^2+S_z^2 \tag{3}$$

利用式(2)，不难证明:

$$[\vec{S}^2,S_\alpha]=0\ ,\quad \alpha=x,y,z$$

两个电子组成的体系, 自旋自由度为2, 既可选（S_{1z},S_{2z}）为自旋力学量的完全集, 也可选(S^2,S_z)为自旋力学量完全集。

设 S_{1z} 的本征态分别记为 $\alpha(1)$, $\beta(1)$,

S_{2z} 的本征态分别记为 $\alpha(2)$, $\beta(2)$,

$$\alpha(1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \quad \beta(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1$$

$$\alpha(2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \quad \beta(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$$

则 (S_{1z}, S_{2z}) 的共同本征态共有四个，即

$$\alpha(1)\alpha(2)\,,\ \beta(1)\beta(2)\,,\ \alpha(1)\beta(2)\,,\ \beta(1)\alpha(2) \qquad (5)$$

显然, 它们也是 $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ 的本征态, 本征值分别为 $\hbar, -\hbar, 0, 0$。试问：它们是否为 $\vec{S}^2$ 的本征态?

利用

$$\vec{S}^2=(\vec{S}_1+\vec{S}_2)^2=\vec{S}_1^2+\vec{S}_2^2+2\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$$

$$=\frac{3}{2}\hbar^2+\frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x}+\sigma_{1y}\sigma_{2y}+\sigma_{1z}\sigma_{2z})$$

并注意

$$\sigma_x\alpha=\beta\ ,\ \sigma_x\beta=\alpha\ ,\ \sigma_y\alpha=i\beta\ ,\ \sigma_y\beta=i\alpha$$

$$\sigma_z\alpha=\alpha\ ,\ \sigma_z\beta=-\beta,$$

这里 $\overline{\sigma_1}$ 和 $\overline{\sigma_2}$ 分别作用于第一和第二个电子的自旋波函数上

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x \alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$$

$$\sigma_y \alpha = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = i\beta$$

$$\sigma_z \alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$$

$$\sigma_x \beta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$$

$$\sigma_y \beta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -i\alpha$$

$$\sigma_z \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\beta$$

$$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})$$

$$\hat{\Sigma} = \sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}$$

$$\hat{\Sigma}\alpha_1\alpha_2 = \beta_1\beta_2 + (i\beta_1)(i\beta_2) + \alpha_1\alpha_2 = \alpha_1\alpha_2$$

$$\hat{\Sigma}\beta_1\beta_2 = \alpha_1\alpha_2 + (i\alpha_1)(i\alpha_2) + \beta_1\beta_2 = \beta_1\beta_2$$

$$\vec{S}^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\vec{S}^2\beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2\beta(1)\beta(2)$$

即 $\alpha(1)\alpha(2)$ 及 $\beta(1)\beta(2)$ 是 $\vec{S}^2$ 的本征态。

$$\hat{\Sigma}\alpha_1\beta_2 = \beta_1\alpha_2 + (i\beta_1)(-i\alpha_2) + \alpha_1(-\beta_2)$$
$$= 2\beta_1\alpha_2 - \alpha_1\beta_2 \neq \alpha_1\beta_2$$

$$\hat{\Sigma}\beta_1\alpha_2 = \alpha_1\beta_2 + (-i\alpha_1)(i\beta_2) + (-\beta_1)\alpha_2$$
$$= 2\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2 \neq \beta_1\alpha_2$$

两个本征态 $\alpha(1)\beta(2)$与$\beta(1)\alpha(2)$ 则不是 $\vec{S}^2$ 的本征态。

是否可以找到 $\alpha_1\beta_2$ 和 $\alpha_2\beta_1$ 的线性组合

$$\chi = C_1\alpha_1\beta_2 + C_2\alpha_2\beta_1,$$

使其为 $\vec{S}^2$ 的本征函数？

$$\chi = c_1 \alpha_1 \beta_2 + c_2 \alpha_2 \beta_2$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Sigma}\chi &= \hat{\Sigma}\left(c_1 \alpha_1 \beta_2 + c_2 \alpha_2 \beta_1\right) \\
&= c_1 (2\beta_1 \alpha_2 - \alpha_1 \beta_2) + c_2 (2\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \\
&= (-c_1 + 2c_2)\alpha_1 \beta_2 + (2c_1 - c_2)\beta_1 \alpha_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\vec{S}^2 \chi &= \frac{3\hbar^2}{2}(c_1 \alpha_1 \beta_2 + c_2 \alpha_2 \beta_1) \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2}\Big[(-c_1 + 2c_2)\alpha_1 \beta_2 + (2c_1 - c_2)\beta_1 \alpha_2\Big] \\
&= \hbar^2 \Big[(c_1 + c_2)\alpha_1 \beta_2 + (c_1 + c_2)\beta_1 \alpha_2\Big]
\end{aligned}$$

本征方程 $\vec{S}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi$

$$\vec{S}^2\chi = \hbar^2(C_1 + C_2)\alpha(1)\beta(2) + \hbar^2(C_1 + C_2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$= \lambda\hbar^2[C_1\alpha(1)\beta(2) + C_2\beta(1)\alpha(2)]$$

由此可得出

$$\begin{cases} (1-\lambda)C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + (1-\lambda)C_2 = 0 \end{cases}$$

此方程有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 \\ 1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

解之，得两根，　　$\lambda = 0, 2$

$$\lambda = 0 \qquad c_1 = -c_2$$

$$\chi = c_1(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \equiv c_1\left(|\alpha_1\rangle\,|\beta_2\rangle - |\beta_1\rangle\,|\alpha_2\rangle\right)$$

$$\begin{aligned}\langle\chi\,|\chi\rangle = |c_1|^2\Big(&\langle\alpha_1\,|\alpha_1\rangle\,\langle\beta_2\,|\beta_2\rangle + \langle\beta_1\,|\beta_1\rangle\,\langle\alpha_2\,|\alpha_2\rangle\\ &- \langle\alpha_1\,|\alpha_2\rangle\,\langle\beta_2\,|\beta_1\rangle - \langle\alpha_2\,|\alpha_1\rangle\,\langle\beta_1\,|\beta_2\rangle\Big)\\ = 2|c_1|^2 = 1 &\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

$$\chi(\lambda = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\Big)$$

$$\lambda = 2 \qquad c_1 = c_2$$

$$\chi = c_1(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \equiv c_1\left(|\alpha_1\rangle\,|\beta_2\rangle + |\beta_1\rangle\,|\alpha_2\rangle\right)$$

$$\begin{aligned}\langle\chi\,|\chi\rangle = |c_1|^2\Big(&\langle\alpha_1\,|\alpha_1\rangle\,\langle\beta_2\,|\beta_2\rangle + \langle\beta_1\,|\beta_1\rangle\,\langle\alpha_2\,|\alpha_2\rangle\\ &+\langle\alpha_1\,|\alpha_2\rangle\,\langle\beta_2\,|\beta_1\rangle + \langle\alpha_2\,|\alpha_1\rangle\,\langle\beta_1\,|\beta_2\rangle\Big)\end{aligned}$$

$$= 2|c_1|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

$$\chi(\lambda = 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\Big)$$

$(\vec{S}^2, S_z)$ 的共同本征态，记为 χ_{SM_s}， S=1,

$M_s = \pm 1, 0$ 的三个态称为自旋三重态(triplet),

而 $S = 0, M_s = 0$ 的态称为自旋单态(singlet)。

$(\vec{S}^2, S_z)$ 共同本征函数 χ_{SM_s}	S	Ms
$\alpha(1)\alpha(2)$	1	1
$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$	1	0
$\beta(1)\beta(2)$	1	-1
$1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$	0	0

从以上讨论可以看出，自旋为$\hbar/2$的二粒子体系的4个自旋态，可以是(s_{1z}, s_{2z})的共同本征态(5)。

$s_z = \pm\hbar/2$ 的自旋态可以形象地记为：$\alpha = |\uparrow\rangle$, $\beta = |\downarrow\rangle$.

于是，式(5)可以表示为：

$$|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \;, \; |\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \;, \; |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \;, \; |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$$

以他们为基矢的表象，称为角动量非耦合表象。

而$(\vec{S}^2, S_z)$的共同本征态 χ_{SM} 可以表示为

$$\chi_{00} = 1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2],$$

$$\chi_{10} = 1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2],$$

$$\chi_{11} = |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 ,$$

$$\chi_{1-1} = |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 ,$$

以它们为基矢的表象，称为角动量耦合表象。

由两个粒子组成的复合体系的量子态，如果能够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

例如 $|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$，$|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$，$|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$，$|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ 均为可分离态，这是可以理解的，因为(s_{1z},s_{2z})都是单体算符。而式(19)中的 χ_{11}和$\chi_{1\text{-}1}$为可分离态，但 χ_{00} 和 χ_{10}则为纠缠态，这是因为 $\vec{S}^2=(\vec{s}_1+\vec{s}_2)^2$

$$=\vec{s}_1^{\,2}+\vec{s}_2^{\,2}+2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2=3/2\ \hbar^2+2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2=(3+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2)\hbar^2/2$$

是二体算符，但 $S_z=s_{1z}+s_{2z}$是单体算符。

自旋为 $\hbar/2$ 的二粒子体系的 4 个归一化的纠缠态可以如下构成:

$$\chi_{00}=1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2-|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2],$$

$$\chi_{10}=1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2+|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2],$$

$$1/\sqrt{2}\,(\chi_{11}-\chi_{1-1})=1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2-|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2],$$

$$1/\sqrt{2}\,(\chi_{11}+\chi_{1-1})=1/\sqrt{2}\,[|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2+|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2]$$

可以证明，它们是二体算符完全集的共同本征态，称为Bell基

表8.2 Bell基

Bell 基	$\sigma_{1z}\sigma_{2z}$	$\sigma_{1x}\sigma_{2x}$
$\lvert\psi^-\rangle_{12}=1/\sqrt{2}[\lvert\uparrow\rangle_1\lvert\downarrow\rangle_2-\lvert\downarrow\rangle_1\lvert\uparrow\rangle_2]$	-1	-1
$\lvert\psi^+\rangle_{12}=1/\sqrt{2}[\lvert\uparrow\rangle_1\lvert\downarrow\rangle_2+\lvert\downarrow\rangle_1\lvert\uparrow\rangle_2]$	-1	$+1$
$\lvert\phi^-\rangle_{12}=1/\sqrt{2}[\lvert\uparrow\rangle_1\lvert\uparrow\rangle_2-\lvert\downarrow\rangle_1\lvert\downarrow\rangle_2]$	$+1$	-1
$\lvert\phi^+\rangle_{12}=1/\sqrt{2}[\lvert\uparrow\rangle_1\lvert\uparrow\rangle_2+\lvert\downarrow\rangle_1\lvert\downarrow\rangle_2]$	$+1$	$+1$

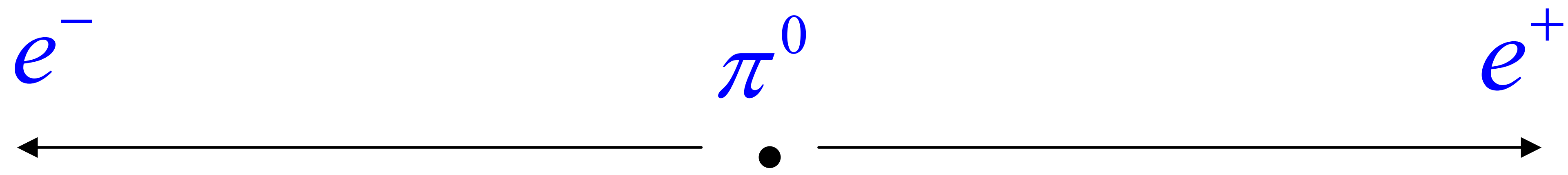
注意，二粒子体系的自旋二体算符的完全集可以有多种选择。例如这四个Bell基是（$\sigma_{1x}\sigma_{2x}$，$\sigma_{1y}\sigma_{2y},\sigma_{1z}\sigma_{2z}$）中任何两个算符的共同本征态，或等价地是（$S_x^2,S_y^2,S_z^2$）中任何两个算符的共同本征态。

纠缠态一词是Schrödinger(1935年)的一篇论文中给出的。同年，Einstein-Podolsky-Rosen(EPR)的一篇论文对量子力学的正统诠释(Copenhagen诠释)提出批评，就涉及纠缠态。

在1935年，爱因斯坦、珀都斯凯（Podolsky）和偌森（Rosen）发表了著名的EPR佯谬，目的是想用来证明（在纯理论的基础上）现实主义是唯一经得起考验的观点。下面，介绍一个简化的EPR佯谬实验方案，它由大卫·博姆首先引入。考虑一个中性 π^0 介子到电子−正电子对的衰变：

$$\pi^0 \to e^- + e^+$$

假设 π^0 介子是静止的，电子和正电子的运动方向相反（如下图）。



EPR实验的博姆方案：一个静止π^0介子衰变为电子-正电子对

由于π^0的自旋是零，所以角动量守恒要求电子和正电子对处在单态组态：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow_-\right\rangle\left|\downarrow_+\right\rangle+\left|\downarrow_-\right\rangle\left|\uparrow_+\right\rangle\right)$$

如果电子的自旋向上，正电子的自旋必须向下，反之亦然。在任何一个特定的π^0介子衰变中，量子力学无法预测将得到哪一种自旋组合，但是它明确指出电子、正电子自旋的测量是相关的，平均来说得到每一种组合的概率为1/2。

现在假设在一个实验中我们让电子和正电子各自沿反方向飞行10米远，或者，原理上可以是10光年远，然后测量电子的自旋。如果你测量电子的自旋向上，你立即就知道20米远（或者20光年远）正电子的自旋向下，如果有人在远处测量正电子的自旋的话。

对现实主义者来说，这没什么奇怪的——电子在产生的那一时刻就有向上的自旋（正电子向下） 只是量子力学无法告知我们而已。

但是“正统学派”的观点是，在测量介入之前粒子的自旋是不确定的；是测量使电子的波函数发生坍缩，同时“产生出”20米（或20光年）远处正电子的自旋。Einstein、Podolsky 和 Rosen 认为这样的超距怪异作用（spooky action-at-a-distance）是十分荒谬的，他们认为正统学派的观点是站不住脚的；不管量子力学能不能做出预言这一点，但电子和正电子始终有确定的自旋。

EPR论据是基于任何影响的传播速度都不能快于光速这个基本假设之上的。这个原则被称为定域性。你可能会试图去假设波函数的坍缩不是瞬时的，而是以一定的速度“传播”的。但是，这样的假设将违反角动量守恒，因为如果我们在电子波函数坍缩的消息传到之前测量正电子的自旋，将有50%概率发现两者自旋都向上。无论你在抽象上如何想象这样的理论；而实验结果是确凿的，违反角动量守恒的结果不会出现——自旋的相关性是完美无缺的。显然，无论本质是什么，波函数的坍缩是瞬时的。

摘自David J. Griffiths，《Introduction to quantum mechanics》(中译本)