7 自旋

7.1* Stern-Gerlach 实验

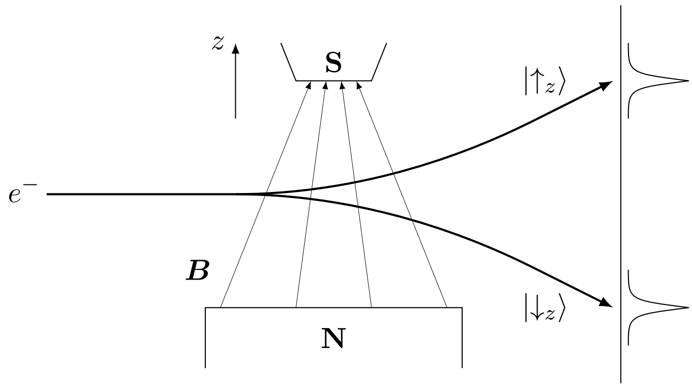

图 1 Stern-Gerlach 实验示意图

分裂是由于粒子磁矩与磁场相互作用引起的，磁偶极矩在均匀外磁场中的势能

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}.$$

在很小线度内非均匀磁场的作用下

$$\begin{aligned} \boldsymbol{F} &= -\nabla V = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}) \\ &= (\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla)\boldsymbol{B} + \cancel{(\boldsymbol{B} \cdot \nabla)\boldsymbol{\mu}} + \boldsymbol{\mu} \times \cancel{(\nabla \times \boldsymbol{B})} + \boldsymbol{B} \times \cancel{(\nabla \times \boldsymbol{\mu})} \end{aligned}$$

因此磁矩仅在 z 方向上受力

$$\boldsymbol{F} = 0 + 0 + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \boldsymbol{k}.$$

银原子第一激发能 10.2 eV，而热运动能量 $\sim k_{\mathrm{B}} T$

$$T = 1 \times 10^5 \,\mathrm{K}, \quad k_{\mathrm{B}} T = 8.6 \,\mathrm{eV}$$

一般实验条件，温度 $\ll 10^5\,\mathrm{K}$，银原子处于基态．只有当磁矩为量子化的 (即磁矩在 z 方向的投影量子化) 时，条纹才可能是分立的．

银原子在磁场中只有两个取向，有力地证明了原子在磁场中的取向是量子化的．如果角动量空间量子化理论是正确的，要得到偶数个 μ_z 的值，唯一可能性是角量子数不是整数，而是半整数．说明电子除具有轨道角动量外还应具有自旋角动量．

7.2　电子自旋

电子自旋假设

1. 电子不是质点，有内禀的运动——自旋.
2. 自旋角动量与轨道角动量类似
$$|\boldsymbol{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar.$$
其中 s 为自旋量子数.
3. 电子自旋角动量在空间相对外磁场的取向也是空间量子化的，
$$s_z = \pm\frac{\hbar}{2}.$$

自旋的表达　自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 和轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 具有相同形式关系
$$\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{S}_x\,\boldsymbol{i} + \hat{S}_y\,\boldsymbol{j} + \hat{S}_z\,\boldsymbol{k}.$$
满足角动量算符的共有性质
$$\hat{\boldsymbol{S}} \times \hat{\boldsymbol{S}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{S}} \tag{7.1}$$
$\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 的共同本征态 $|s, m\rangle$
$$\hat{S}^2\,|s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2\,|s, m\rangle\,, \qquad s = 0, 1/2, 1, \ldots \tag{7.2}$$
$$\hat{S}_z\,|s, m\rangle = m\hbar\,|s, m\rangle\,, \qquad m = -s, -s+1, \ldots, s. \tag{7.3}$$

讨论 $s = 1/2$　$\hat{\boldsymbol{S}}$ 在任意方向上的投影只能取两个数值 $\pm\hbar/2$，表象
$$|\updownarrow\rangle \equiv |\pm\rangle := \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Pauli 算符　定义
$$\hat{\boldsymbol{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,.$$
有对易关系
$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,.$$
由 $\hat{S}_x$ 等的本征值知，$\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 的本征值均为 ± 1.

将 $\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y$ 分别左、右乘 $\hat{\sigma}_x$，再结合 $\hat{\sigma}_x^2 = 1$

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_z = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = \mathrm{i}\hat{\sigma}_z. \tag{7.4}$$

或

$$\hat{\sigma}_\alpha\hat{\sigma}_\beta = \delta_{\alpha\beta} + \mathrm{i}\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\sigma}_\gamma. \tag{7.5}$$

其中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 是 Levi-Civita 符号.

自旋算符的矩阵形式-Pauli 矩阵 在 $\{\hat{\sigma}^2, \hat{\sigma}_z\}$ 表象下

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \tag{7.6}$$

由 $\sigma_x^\dagger = \sigma_x$，$\sigma_x\sigma_z = -\sigma_z\sigma_x$，可设

$$\begin{bmatrix} a & b \\ b^* & c \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a & b \\ b^* & c \end{bmatrix},$$

$a = c = 0$，又 $\sigma_x^2 = 1$，可取

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{7.7}$$

进而

$$\sigma_y = \mathrm{i}\sigma_x\sigma_z = \begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix} \tag{7.8}$$

Pauli 矩阵都是 Hermite 的、零迹的、自逆的.

电子自旋态 电子的旋量波函数 (spinor)

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \begin{bmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}, t) \end{bmatrix} \equiv \psi_1(\boldsymbol{r}, t)\left|\uparrow_z\right\rangle + \psi_2(\boldsymbol{r}, t)\left|\downarrow_z\right\rangle.$$

一般情况，自旋运动和轨道运动有相互作用，此时 $\psi_1 \neq \psi_2$. 当自旋和轨道非耦合时，可以分离出自旋波函数 $\chi(s_z)$

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi_0(\boldsymbol{r}, t)\chi(s_z).$$

电子自旋磁矩　实验发现，电子自旋磁矩等于 Bohr 磁矩

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2m_{\mathrm{e}}},$$

则电子自旋磁矩算符

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{s}} := -\frac{2}{\hbar}\mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{S}} = -\frac{e}{m_{\mathrm{e}}}\hat{\boldsymbol{S}}\,.$$

则

$$\hat{\mu}_{sz}\left|\pm\right\rangle = \mp\mu_{\mathrm{B}}\left|\pm\right\rangle.$$

轨道磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{\ell}}$ 和自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{s}}$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{\ell}} = g_\ell\frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}\hat{\boldsymbol{L}}, \quad \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{s}} = g_s\frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}\hat{\boldsymbol{S}},$$

其中旋磁比 $g_\ell = -1$，而 $g_s = -2$，这是一种相对论效应.

例 7.2.1: 自旋翻转

处于恒稳磁场

$$\boldsymbol{B} = B_0[\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\cos\varphi, \cos\theta]$$

中的电子，$t=0$ 时处于 $\left|\uparrow_z\right\rangle$ 态，求 $t>0$ 自旋翻转的概率.

解：　Hamilton 量

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{s}}\cdot\boldsymbol{B} = \mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{B} = \mu_{\mathrm{B}}B_0\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\\ \sin\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta\end{bmatrix},$$

易得，能量本征值 $\pm\mu_{\mathrm{B}}B_0$，及本征态

$$\begin{aligned}\left|\uparrow_u\right\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi/2}\left|\uparrow_z\right\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\left|\downarrow_z\right\rangle,\\ \left|\downarrow_u\right\rangle &= -\sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi/2}\left|\uparrow_z\right\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\left|\downarrow_z\right\rangle.\end{aligned}$$

将待求波函数按定态展开，

$$\begin{aligned}\psi(0) &= \left|\uparrow_z\right\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\left|\uparrow_u\right\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\left|\downarrow_u\right\rangle;\\ \psi(t) &= \cos\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mu_{\mathrm{B}}B_0t/\hbar}\left|\uparrow_u\right\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi/2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mu_{\mathrm{B}}B_0t/\hbar}\left|\downarrow_u\right\rangle.\end{aligned}$$

因此自旋翻转的概率

$$\left|\langle\downarrow_z|\psi\rangle\right|^2 = \sin^2\theta\sin^2\frac{\mu_{\mathrm{B}}B_0}{\hbar}t.$$

7.3 角动量算符

若矢量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 满足对易关系

$$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{J}}.$$

则称 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 为角动量算符，易证，其平方算符与其分量对易

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0.$$

取守恒量完全集 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$，定义升降算符

$$\hat{J}_{\pm} := \hat{J}_x \pm \mathrm{i}\hat{J}_y. \tag{7.9}$$

注意，升降算符不是 Hermite 的

$$\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp},$$

因此它也不是力学量.

注意到

$$\begin{aligned}
\hat{J}_{\pm}\hat{J}_{\mp} &= (\hat{J}_x \pm \mathrm{i}\hat{J}_y)(\hat{J}_x \mp \mathrm{i}\hat{J}_y) \\
&= \hat{J}_x^2 \mp \mathrm{i}[\hat{J}_x, \hat{J}_y] + \hat{J}_y^2 \\
&= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm \hbar \hat{J}_z.
\end{aligned}$$

因此

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_{\pm}\hat{J}_{\mp} + \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z. \tag{7.10}$$

角动量的本征值谱 设 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 的本征态为 $|\lambda, m\rangle$

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2 |\lambda, m\rangle &= \lambda\hbar^2 |\lambda, m\rangle, \\
\hat{J}_z |\lambda, m\rangle &= m\hbar |\lambda, m\rangle.
\end{aligned}$$

由 $[\hat{J}^2, \hat{J}_+] = 0$，

$$\langle \lambda', m' | [\hat{J}^2, \hat{J}_+] |\lambda, m\rangle = (\lambda' - \lambda)\hbar^2 \langle \lambda', m' | \hat{J}_+ |\lambda, m\rangle = 0,$$

因此，只有当 $\lambda = \lambda'$ 时，$\langle \lambda', m' | \hat{J}_+ |\lambda, m\rangle$ 才可能不为 0：

$$\langle \lambda', m' | \hat{J}_+ |\lambda, m\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \langle \lambda, m' | \hat{J}_+ |\lambda, m\rangle. \tag{7.11}$$

由 $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm$，

$$\begin{aligned}\left\langle\lambda, m'\right| [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] \left|\lambda, m\right\rangle &= (m' - m \mp 1)\hbar \left\langle\lambda, m'\right| J_\pm \left|\lambda, m\right\rangle \\ &= \pm\hbar \left\langle\lambda, m'\right| J_\pm \left|\lambda, m\right\rangle,\end{aligned}$$

因此 $\hat{J}_\pm$ 使 m 加、减 1：

$$\left\langle\lambda', m'\right| \hat{J}_\pm \left|\lambda, m\right\rangle = \delta_{\lambda\lambda'}\,\delta_{m\pm1,m'} \left\langle\lambda, m\pm1\right| \hat{J}_\pm \left|\lambda, m\right\rangle. \tag{7.12}$$

由 $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z$，

$$\left\langle\lambda, m\right| [\hat{J}_+, \hat{J}_-] \left|\lambda, m\right\rangle = 2m\hbar^2.$$

插入封闭关系[I]

$$\begin{aligned}&\sum_{m'} \left\langle m\right| \hat{J}_+ \left|m'\right\rangle\left\langle m'\right| \hat{J}_- \left|m\right\rangle - \left\langle m\right| \hat{J}_- \left|m'\right\rangle\left\langle m'\right| \hat{J}_+ \left|m\right\rangle = 2m\hbar^2 \\ =& \left\langle m\right| \hat{J}_+ \left|m-1\right\rangle\left\langle m-1\right| \hat{J}_- \left|m\right\rangle - \left\langle m\right| \hat{J}_- \left|m+1\right\rangle\left\langle m+1\right| \hat{J}_+ \left|m\right\rangle\end{aligned}$$

由

$$\left\langle m-1\right| \hat{J}_- \left|m\right\rangle = \left\langle m\right| \hat{J}_+ \left|m-1\right\rangle^*$$

上式即

$$\left|\left\langle m\right| \hat{J}_+ \left|m-1\right\rangle\right|^2 - \left|\left\langle m-1\right| \hat{J}_+ \left|m\right\rangle\right|^2 = 2m\hbar^2. \tag{7.13}$$

令 $\left\langle m+1\right| \hat{J}_+ \left|m\right\rangle = \xi_m\hbar$，则

$$\left|\xi_{m-1}\right|^2 - \left|\xi_m\right|^2 = 2m.$$

解得 $\left|\xi_m\right|^2 = -m(m+1) + \text{const}.$

因为要求 $\left|\xi_m\right|^2 \geqslant 0$，因此

$$m(m+1) \leqslant \text{const}.$$

上式说明 m 存在一个上界 $\overline{m}$ 和下界 $\underline{m}$，使得

$$\begin{aligned}\xi_{\overline{m}} &= \left\langle\overline{m}+1\right| \hat{J}_+ \left|\overline{m}\right\rangle = 0; \\ \xi_{\underline{m}-1} &= \left\langle\underline{m}-1\right| \hat{J}_- \left|\underline{m}\right\rangle^* = 0.\end{aligned}$$

[I] 下面所有 λ 均相同，故略去.

因此 const $= \overline{m}(\overline{m}+1) = (\underline{m}-1)\underline{m}$，显然要求 $\overline{m} > \underline{m}$，故 $\overline{m} = -\underline{m} =: j$.

由于相邻的 m 相差 1，故 j 只能为半整数 0, ½, 1, ³⁄₂, …，且

$$|\xi_m|^2 = j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1).$$

下面求 $\hat{J}^2$ 的本征值，对

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) + \hat{J}_z^2$$

取平均值

$$\lambda\hbar^2 = \frac{\hbar^2}{2}\left(|\xi_{m-1}|^2 + |\xi_m|^2\right) + m^2\hbar^2$$

解得 $\lambda = j(j+1)$.

因此 $\hat{J}^2, \hat{J}_z$ 是对角矩阵

$$\hat{J}^2 |j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j,m\rangle, \qquad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \tag{7.14}$$

$$\hat{J}_z |j,m\rangle = m\hbar |j,m\rangle, \qquad m = -j, -j+1, \dots, j. \tag{7.15}$$

比如对于电子的自旋，$j = 1/2, m = \pm 1/2$.

而 $\hat{J}_\pm$ 的矩阵元

$$\hat{J}_\pm |j,m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}\, |j, m\pm 1\rangle. \tag{7.16}$$

例 7.3.1: $\hat{J}_x$ 的平均值

在 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 的本征态 $|j,m\rangle$ 上

$$\bar{J}_x = \frac{1}{2}(\bar{J}_+ + \bar{J}_-) = \frac{1}{2}\langle j,m| J_+ + J_- |j,m\rangle = 0.$$

$$\overline{J_x^2} = \frac{1}{4}\langle j,m| J_+^2 + J_+J_- + J_-J_+ + J_-^2 |j,m\rangle.$$

$\hat{J}_y$ 同理，故

$$\bar{J}_x = \bar{J}_y = 0,$$

$$\overline{J_x^2} = \overline{J_y^2} = \frac{1}{2}\left(\overline{J^2} - \overline{J_z^2}\right) = \frac{\hbar^2}{2}\left[\ell(\ell+1) - m^2\right].$$

例 7.3.2

基底 $|1,-1\rangle, |1,0\rangle, |1,1\rangle$，为方便略去 $j\equiv 1$

$$J_x = \begin{bmatrix} 0 & \langle -1|\hat{J}_x|0\rangle & 0 \\ \langle 0|\hat{J}_x|-1\rangle & 0 & \langle 0|\hat{J}_x|1\rangle \\ 0 & \langle 1|\hat{J}_x|0\rangle & 0 \end{bmatrix}$$

由

$$\langle m\pm 1|\hat{J}_x|m\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)};$$
$$\langle m\pm 1|\hat{J}_y|m\rangle = \pm\frac{\hbar}{2\mathrm{i}}\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}.$$

可得

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \frac{\mathrm{i}\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}.$$

7.4 角动量合成

设角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 互相独立，也即它们的分量分别满足角动量的对易关系，而它们互相之间是对易的

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

则矢量和 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2$ 也是一个角动量算符，称为总角动量，它满足角动量的一般对易关系 $\hat{\boldsymbol{J}}\times\hat{\boldsymbol{J}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{J}}$.

容易看出 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 并不对易.

非耦合表象 力学量完全集 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$，基底

$$|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle = |j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,m_2\rangle,$$

也就是说，$\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 只对 $|j_1,m_1\rangle$ 作用，$\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 只对 $|j_2,m_2\rangle$ 作用.

维数 $(2j_1+1)(2j_2+1)$，封闭关系

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m_2| = I.$$

耦合表象　力学量完全集 $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2; \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$，基底

$$|j_1, j_2, j, m\rangle$$

封闭关系

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} \sum_{m=-j}^{j} |j_1, j_2, j, m\rangle\langle j_1, j_2, j, m| = I.$$

非耦合/耦合表象间基底变换　对于确定的 j_1 和 j_2，在 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维空间中

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2, j, m\rangle\,,$$

定义矢量耦合系数 Clebsch-Gordan 系数

$$\mathrm{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2, j, m\rangle$$

则

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \mathrm{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \tag{7.17}$$

总角动量本征值谱　对于确定的 j_1 和 j_2，总角量子数 j 的取值系列为

$$j = |j_1 - j_2|\,, \ldots, j_1 + j_2 \tag{7.18}$$

由 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle = m\hbar\, |j_1, j_2, j, m\rangle = m\hbar \sum_{m_1, m_2} \mathrm{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\,; \\
(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1, j_2, j, m\rangle = (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) \sum_{m_1, m_2} \mathrm{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \\
= (m_1 + m_2)\hbar \sum_{m_1, m_2} \mathrm{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\,.
\end{aligned}$$

由 $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ 正交归一，$m = m_1 + m_2$.

故 $j_{\max} = m_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max} = j_1 + j_2$，又表象变换不改变维数

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} 2j + 1 = (2j_1+1)(2j_2+2) \quad \Rightarrow \quad j_{\min} = |j_1 - j_2|\,. \qquad \square$$

7.5　碱金属原子能谱的双线结构和 Zeeman 效应

碱金属原子 ($_3$Li, $_{11}$Na 等) 中的原子实[II]比较稳定，低激发能级来自价电子的激发．价电子的 Hamilton 量

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r). \tag{7.19}$$

屏蔽 Coulomb 场

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} - \lambda\frac{ae^2}{r^2}, \quad 0 < \lambda \ll 1.$$

非耦合表象：力学量完全集 $\{\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$，有

$$\hat{H}_0 \left|n, \ell, m_\ell, m_s\right\rangle = E^0_{n\ell} \left|n, \ell, m_\ell, m_s\right\rangle,$$

表达式中略去了电子自旋 $s \equiv 1/2$．其简并度 $2(2\ell + 1)$.

耦合表象：$\{\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$，有

$$\hat{H}_0 \left|n, \ell, j, m_j\right\rangle = E^0_{n\ell} \left|n, \ell, j, m_j\right\rangle.$$

自旋-轨道耦合项　除了 Coulomb 作用外，价电子的自旋磁矩还受到来自电子轨道运动的内磁场的作用．内磁场很强，一般 ~ 10 T．电子的自旋磁矩与内磁场的相互作用能 (Thomas 项)

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r)\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} \tag{7.20}$$

通过 Dirac 方程并取非相对论极限可知

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

$\hat{H}_{LS}$ 对能级的贡献很小，但能引起能级劈裂，形成能谱的双线结构．在原子核的壳结构中，核子之间的强自旋轨道耦合起着极其重要的作用．

为使

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2}\xi(r)\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)$$

最大限度对角化，力学量完全集应该包括尽量多的与 $\hat{H}$ 对易的算符，由于非耦合表象中的 $\hat{L}_z, \hat{S}_z$ 与 $\hat{J}^2$ 不对易，故选取非耦合表象基底来计算 $\hat{H}$ 的矩阵元.

[II]原子核及内层满壳电子，比如 Li^+.

用对角矩阵元近似代表能级

$$
\begin{aligned}
E_{n\ell j} &\doteq \langle n,\ell,j,m_j|\,\hat{H}\,|n,\ell,j,m_j\rangle \\
&= E^0_{n\ell} + \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right]\langle n,\ell,j,m_j|\,\xi(r)\,|n,\ell,j,m_j\rangle
\end{aligned}
$$

而

$$
\begin{aligned}
&\langle n,\ell,j,m_j|\,\xi(r)\,|n,\ell,j,m_j\rangle \\
&= \sum_{s_z}\sum_{s'_z}\int \langle n,\ell,j,m_j|\boldsymbol{r},s\rangle\langle \boldsymbol{r},s|\,\xi(r)\,\big|\boldsymbol{r}',s'\big\rangle\,\big\langle \boldsymbol{r}',s'\big|n,\ell,j,m_j\big\rangle\,\mathrm{d}^3r\,\mathrm{d}^3r'
\end{aligned}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r},s|n,\ell,j,m_j\rangle &= R_{n\ell}(r)\sum_{m_\ell,m_s}\mathrm{C}^{jm_j}_{\ell m_\ell s m_s}\,Y^{m_\ell}_\ell(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z); \\
\langle \boldsymbol{r},s|\,\xi(r)\,\big|\boldsymbol{r}',s'\big\rangle &= \xi(r)\,\delta(r-r')\,\delta(\theta-\theta')\,\delta(\varphi-\varphi')\,\delta_{s,s'}.
\end{aligned}
$$

故

$$
\langle n,\ell,j,m_j|\,\xi(r)\,|n,\ell,j,m_j\rangle = \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r)\xi(r)R_{n\ell}(r)r^2\,\mathrm{d}r = \langle\xi\rangle_{n\ell}\,.
$$

计及 $\hat{H}_{LS}$ 后碱金属原子的能级

$$
E_{n\ell j} \doteq E^0_{n\ell} + \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right]\langle\xi\rangle_{n\ell}
$$

$\ell \neq 0$ 时，$j=\ell\pm 1/2$，能级分裂为两条

$$
E_{n\ell j} \doteq E^0_{n\ell} + \begin{cases} \dfrac{\hbar^2}{2}\ell\,\langle\xi\rangle_{n\ell}\,, & j=\ell+\dfrac{1}{2} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2}(\ell+1)\,\langle\xi\rangle_{n\ell}\,, & j=\ell-\dfrac{1}{2} \end{cases}
$$

自旋角动量和轨道角动量平行的态的能量比反平行态的能量高.

$\ell=0$ 时，$j=1/2$ 不分裂.

正常 Zeeman 效应　1896 年，Zeeman 做实验发现原子在外磁场中发光谱线一分为三的现象，称为 Zeeman 效应. 他的老师 Lorentz 利用电子论[III]对此给出了理论解释，1902 年二人共同获得 Nobel 物理学奖.

[III]用到了中学学到的 Lorentz 力.

在外磁场下价电子的 Hamilton 量 (忽略 $\hat{H}_{LS}$)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\mu_\mathrm{B} B_0}{\hbar}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z),$$

非耦合表象中 $\hat{H}$ 是对角化的，

$$E_{n\ell m_\ell m_s} = E^0_{n\ell} + \mu_\mathrm{B} B_0 (m_\ell + 2m_s).$$

外磁场破坏了原子的球对称性，使能级关于磁量子数的简并完全消除.

跃迁的选择定则为

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad \Delta m_\ell = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0.$$

注意: 跃迁只在 $s = 1/2$ 或 $s = -1/2$ 两组能级内部进行，而不允许 $s = \pm 1/2$ 间跃迁. 因此每条光谱线都分裂为三条，间隔相同.

反常 Zeeman 效应 后来又发现了比三条谱线更复杂的分裂现象，称为反常 Zeeman 效应. 这是因为在外磁场较弱时不能忽略 $\hat{H}_{LS}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} + \frac{\mu_\mathrm{B} B_0}{\hbar}(\hat{J}_z + \hat{S}_z).$$

由于 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{S}_z$ 不对易，第三项矩阵元关于 j 不对角，但因磁场 B_0 较小，可取对角矩阵元近似

$$E_{n\ell j m_j} \doteq E_{n\ell j} + \omega_\mathrm{L}\left(m_j\hbar + \langle n\ell j m_j|\, \hat{S}\, |n\ell j m_j\rangle\right)$$

换基底得

$$\langle n\ell j m_j|\, \hat{S}\, |n\ell j m_j\rangle = \hbar \sum_{m_\ell m_s} \left|\mathrm{C}^{jm_j}_{\ell m_\ell s m_s}\right|^2 m_s = \hbar \sum_{m_s} \left|\mathrm{C}^{jm_j}_{\ell, m_\ell - m_s, s m_s}\right|^2 m_s.$$

由

7.6 自旋单态、三重态及纠缠态

单体近似下两个电子的自旋函数 两电子体系，自旋自由度为 2. 可选择 $\{\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 为自旋力学量的完全集，也可以选 $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 为自旋力学量完全集.

单体近似下，忽略两个电子间的 s-s 耦合. 两电子的自旋函数 $\chi(s_{1z}, s_{2z})$ 是每个电子自旋函数 $\chi_\alpha(s_z)$ 之积

$$\chi(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{m_s}(s_{1z})\chi_{m_s'}(s_{2z}), \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2}, \quad m_s = m_s' = \pm\frac{1}{2}.$$

无耦合表象 $\{\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 的基底 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$，有对称自旋函数

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\updownarrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

及反对称函数

$$|\Updownarrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

这四个构成正交归一系．下面证明，他们也是 $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 的本征态．

两电子体系的总角动量平方算符

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

又

$$\begin{gathered} S_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \quad S_z|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \\ S_x|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle \quad S_x|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \\ S_y|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \qquad S_y|\downarrow\rangle = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}|\uparrow\rangle. \end{gathered}$$

故

$$\begin{aligned} S|\uparrow\uparrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle + 2\sum S_{1\alpha}|\uparrow\rangle S_{2\alpha}|\uparrow\rangle \\ &= \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 0 + 0 + \frac{1}{2}\right)\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle, \\ S_z|\uparrow\uparrow\rangle &= S_{1z}|\uparrow\uparrow\rangle + S_{2z}|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar|\uparrow\uparrow\rangle. \end{aligned}$$

因此四个态

$$\begin{aligned} &\chi_{11}: && S|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle && S_z|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar|\uparrow\uparrow\rangle \\ &\chi_{1-1}: && S|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle, && S_z|\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar|\downarrow\downarrow\rangle; \\ &\chi_{10}: && S|\updownarrow\rangle = 2\hbar^2|\updownarrow\rangle, && S_z|\updownarrow\rangle = 0; \\ &\chi_{00}: && S|\Updownarrow\rangle = 0, && S_z|\Updownarrow\rangle = 0. \end{aligned}$$

可作为耦合表象 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 的基底

自旋三重态：两电子自旋相互平行的态是三重简并的；自旋单态：两电子自旋相互反平行的态是单一的．

纠缠态　由两个粒子组成的复合体系的量子态，可表示为每个粒子的量子态的乘积，称为可分离态，如 χ_{11}, χ_{1-1}；反之则为纠缠态，如 χ_{10}, χ_{00}．