第七章、自旋

$ 7.1 自旋自由度的引入

一个粒子除了具有能量，动量和轨道角动量之外，还可能具有一些非经典的自由度。其中之一，是在 1925 年由 G. E. Uhlenbeck 和 S. A. Goudsmit 通过分析已知的实验事实提出的电子的自旋自由度。

当时已知，钠原子光谱中波长为 $5893\mathring{A}$ 的黄线实际上是由两条波长分别为 $\lambda = 5896\mathring{A}$(称为 D_1 线) 和 $\lambda = 5890\mathring{A}$(称为 D_2 线) 的光谱线组成。这一现象称为光谱线的精细结构。其次，在弱磁场中，D_1 又分裂成 4 条谱线。类似地，D_2 也分裂成 6 条谱线。这种现象称为反常 Zeeman 效应。 Uhlenbeck 和 Goudsmit 发现，若要求电子是高速旋转的粒子，从而具有一个数值为 $S = \frac{\hbar}{2}$ 的附加角动量，称为自旋角动量，则可以在 Bohr 的量子论框架下解释实验上看到的现象。

当时，这一理论遭到了 Lorentz 和 Pauli 等人的反对。特别是 Lorentz 指出，若要直径小于 10^{-13} 厘米的电子具有一个 $\frac{\hbar}{2}$ 的角动量，其表面的旋转速度必须远大于光速。而这是不可能的。直到 Thomas 利用从 Dirac 方程推导出的自旋 - 轨道耦合相互作用正确地计算出碱金属原子光谱的精细结构以后，这些批评才被停止。现在，人们已经放弃了电子自旋的机械起源说法，而把它视作一个内部力学量 (或称内部自由度) 。按照 Heisenberg 的量子力学理论，真正有意义的问题是这个力学量如何将体系内的两个状态联系起来的，而不是它有无经典对应。由于学术界尽量不引入新的术语的约定，这一内部力学量仍被称为自旋。

事实上，早在 1922 年，电子的自旋已经被 Stern 和 Gerlach 在实验上观测到。他们在一个热炉中蒸发银，而得到银原子蒸汽。然后，他们让一些银原子通过一列小孔逸出而得到一束银原子流。最后，在垂直于这束流的 z 方向，他们加上一个非均匀的磁场 $\mathbf{B} = B(z)\mathbf{e}_z$ 。根据经典电磁学，当银原子具有磁矩 μ 时，它会得到一个由于外磁场存在而引起的附加能量 $U(z) = -\mu \cdot \mathbf{B}$ 。因

此，银原子受到的磁场力为

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= -\nabla U(z) = \nabla(\mu\cdot\mathbf{B}) \\ &= [(\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} + (\mathbf{B}\cdot\nabla)\mu + \mu\times(\nabla\times\mathbf{B}) + \mathbf{B}\times(\nabla\times\mu)] \\ &= [(\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} + \mu\times(\nabla\times\mathbf{B})]. \qquad (1)\end{aligned}$$

利用 Maxwell 方程 $\nabla\times\mathbf{B}=0$ ，我们最后得到

$$\mathbf{F} = (\mu\cdot\nabla)\mathbf{B} = \mu_z\frac{\partial B(z)}{\partial z}\mathbf{e}_z = \mu\cos\theta\frac{\partial B(z)}{\partial z}\mathbf{e}_z. \qquad (2)$$

由于银原子的磁矩 μ 与 z 轴夹角 θ 的分布在经典力学中是随机的，人们将期待在拦住银原子束的屏上凝聚的银原子的分布会是连续的。但是 Stern 与 Gerlach 看到的是在垂直方向上分开的两团分布。这说明银原子的磁矩 μ 在 z 方向上的投影是量子化的。当时，Stern 和 Gerlach 将这一现象解释成，银原子的轨道角动量为 $L=\hbar$ ，它在 z 轴方向有两个分立的投影 $\hbar$ 和 $-\hbar$ 。而 $L_z=0$ 的分量在 Bohr 的老的量子论中是没有任何物理后果的。现在我们知道，这些银原子所具有的轨道角动量实际是零。而导致 Stern 和 Gerlach 所看到的实验结果的完全是由电子的自旋自由度引起的。

$ 7.2 电子的自旋态和自旋算符

为了将电子的自旋自由度考虑进来， Pauli 引入了如下的记号

$$\Psi(\mathbf{r},\, s_z) = \begin{pmatrix} \psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}. \qquad (3)$$

这里， $\left|\psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 和 $\left|\psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 分别是在空间 $\mathbf{r}$ 处发现在 z 方向上具有自旋投影值 $s_z=\frac{\hbar}{2}$ 或是 $s_z=-\frac{\hbar}{2}$ 的电子的几率密度。而归一化条件则可以被写作

$$\int d\mathbf{r}\,\left(\psi^*\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right),\, \psi^*\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right)\right)\begin{pmatrix} \psi\left(\mathbf{r},\, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \psi\left(\mathbf{r},\, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} = \sum_{s_z=\pm\frac{\hbar}{2}}\int d\mathbf{r}\,|\psi(\mathbf{r},\, s_z)|^2 = 1. \qquad (4)$$

在有些情况下，例如哈密顿量不显含自旋变量时，波函数可以被写成如下的形式

$$\Psi(\mathbf{r},\, s_z) = \varphi(\mathbf{r})\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{r})\chi(s_z). \qquad (5)$$

这里， a 和 b 为两个复常数。当 $\varphi(\mathbf{r})$ 已经归一化时， a 和 b 应当满足条件

$$\chi^{\dagger}(s_z)\chi(s_z) = (a^*,\, b^*)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{6}$$

特别是当 $a=1, b=0$ 时，我们有

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{7}$$

它代表电子自旋在 z 方向上投影为 $\frac{\hbar}{2}$ 的态。同理，

$$\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

代表电子自旋在 z 方向上投影为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态。而

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a\chi_{\uparrow} + b\chi_{\downarrow} \tag{9}$$

则可以解释成这两个态的一个线性叠加态。

既然自旋是角动量，我们很自然要求它的算符满足角动量算符所满足的对易关系，即

$$\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z,\ \ \hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x,\ \ \hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y. \tag{10}$$

为了决定这些算符的具体形式，我们取 $\chi_{\uparrow}$ 和 $\chi_{\downarrow}$ 为 $\hat{S}_z$ 的本征态，即

$$\hat{S}_z\chi_{\uparrow} = \hat{S}_z\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\uparrow}, \tag{11}$$

以及

$$\hat{S}_z\chi_{\downarrow} = \hat{S}_z\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\chi_{\downarrow}. \tag{12}$$

显然，这里只有一种选择，即

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{13}$$

然后，我们再来决定

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}. \tag{14}$$

由于 $\hat{S}_z\hat{S}_x - \hat{S}_x\hat{S}_z = i\hbar\hat{S}_y$ ，我们有

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
= \ & \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a-a & b+b \\ -c-c & -d+d \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\times 2\begin{pmatrix} 0 & b \\ -c & 0 \end{pmatrix} \\
= \ & i\hbar\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{15}$$

由此，我们得到

$$\alpha = \delta = 0, \quad b = i\beta, \quad c = -i\gamma. \tag{16}$$

又利用对易关系式 $\hat{S}_y\hat{S}_z - \hat{S}_z\hat{S}_y = i\hbar\hat{S}_x$ ，我们有

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \\
= \ & \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \alpha-\alpha & -\beta-\beta \\ \gamma+\gamma & -\delta+\delta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\times 2\begin{pmatrix} 0 & -\beta \\ \gamma & 0 \end{pmatrix} \\
= \ & i\hbar\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{17}$$

由此，我们得到

$$a = d = 0, \quad \beta = -ib, \quad \gamma = ic, \tag{18}$$

将 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 写作

$$\hat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix} \tag{19}$$

后，再利用对易式 $\hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x = i\hbar\hat{S}_z$ ，我们有

$$\begin{aligned} \hat{S}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y\hat{S}_x &= \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -ib \\ ic & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} ibc & 0 \\ 0 & -ibc \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -ibc & 0 \\ 0 & ibc \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2ibc & 0 \\ 0 & -2ibc \end{pmatrix} \\ &= i\hbar\hat{S}_z = i\frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{20}$$

比较方程两边后，我们有

$$bc = \frac{\hbar^2}{4}. \tag{21}$$

当然，从这一方程，我们并不能够将 b 和 c 唯一地定下来。为了使得自旋算符 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 是厄密的， Pauli 做了如下的选择

$$b = c = \frac{\hbar}{2}. \tag{22}$$

由此，我们得到自旋算符的 Pauli 表示

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{23}$$

特别是，矩阵

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{24}$$

在文献中被称为 Pauli 矩阵。可以很容易地验证，这些矩阵满足下面的对易关系式

$$\begin{aligned} &\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y, \\ &\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}, \quad \hat{\sigma}_x^\dagger = \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_y^\dagger = \hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_z^\dagger = \hat{\sigma}_z, \end{aligned} \tag{25}$$

以及

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0, \quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 0, \quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 0. \tag{26}$$

这些恒等式今后经常会被用到。

$ 7.2 **总角动量的本征态**

作为角动量，自旋 $\hat{\mathbf{S}}$ 可以与轨道角动量 $\hat{\mathbf{L}}$ 相加，从而得到

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}. \tag{27}$$

$\hat{\mathbf{J}}$ 被称之为电子的总角动量算符。由于 $\hat{\mathbf{S}}$ 和 $\hat{\mathbf{L}}$ 是电子的不同的自由度，我们可以要求对易关系式

$$\left[\hat{L}_\alpha,\, \hat{S}_\beta\right] = 0 \tag{28}$$

对于任何的指标 α 和 β 都成立。由此，我们可以看到，总角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 也满足角动量算符所满足的对易关系

$$\left[\hat{J}_\alpha,\, \hat{J}_\beta\right] = i\hbar \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{J}_\gamma. \tag{29}$$

同理，总角动量算符的平方 $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ 与总角动量算符的各个分量也都是彼此对易的。

另外一件重要的事实是，关系式

$$\left[\hat{L}^2,\, \hat{J}^2\right] = 0 \tag{30}$$

成立。因此，我们可以取 $\left(\hat{J}^2,\, \hat{J}_z,\, \hat{L}^2,\, \hat{S}^2\right)$ 作为一组电子态的完备力学量集合。而相应的本征态则可以写作

$$\phi(\theta,\, \varphi,\, s_z) = \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\, \varphi,\, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\, \varphi,\, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}. \tag{31}$$

下面，我们来看如何决定 $\phi_1\left(\theta,\, \varphi,\, \frac{\hbar}{2}\right)$ 和 $\phi_2\left(\theta,\, \varphi,\, -\frac{\hbar}{2}\right)$ 的具体形式。

首先，我们要求 $\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z)$ 是算符 $\hat{J}_z$ 的本征态。即我们有

$$
\begin{aligned}
\hat{J}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} &= q\hbar \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} \\
&= \hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} \\
&= \hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ -\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}. \qquad (32)
\end{aligned}
$$

由此，我们得到

$$
\hat{L}_z \begin{pmatrix} \phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(q-\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) \\ \left(q+\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix}, \qquad (33)
$$

或是

$$
\begin{aligned}
\hat{L}_z\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right) &= \left(q-\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right), \\
\hat{L}_z\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right) &= \left(q+\frac{1}{2}\right)\hbar\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right). \qquad (34)
\end{aligned}
$$

换句话说， $\phi_1\left(\theta,\,\varphi,\,\frac{\hbar}{2}\right)$ 和 $\phi_2\left(\theta,\,\varphi,\,-\frac{\hbar}{2}\right)$ 都是 $\hat{L}_z$ 的本征态。因此，我们可以取

$$
\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \begin{pmatrix} aY_{lm}\left(\theta,\,\varphi\right) \\ bY_{l(m+1)}\left(\theta,\,\varphi\right) \end{pmatrix}, \qquad (35)
$$

并由此得到

$$
\hat{J}_z\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z), \quad \hat{L}^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = l(l+1)\hbar^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z). \qquad (36)
$$

最后，我们要选定常数 a 和 b，使得 $\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z)$ 也是 $\hat{J}^2$ 的本征态。为此，我们利用等式

$$
\begin{aligned}
\hat{J}^2 &= \left(\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{S}}\right)^2 = \hat{L}^2+\hat{S}^2+2\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} \\
&= \begin{pmatrix} \hat{L}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_z \end{pmatrix} \qquad (37)
\end{aligned}
$$

这里，算符 $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}_+^\dagger$ 分别称为轨道角动量的升和降算符。这是由于我们有下面的关系式

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ Y_{lm}(\theta,\,\varphi) &= \sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,\hbar\,Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\,,\\ \hat{L}_- Y_{lm}(\theta,\,\varphi) &= \sqrt{l(l+1)-m(m-1)}\,\hbar\,Y_{l(m-1)}(\theta,\,\varphi)\,.\end{aligned} \tag{38}$$

在这里，我们仅证明第一式。第二式的证明类似。

按照定义，我们有

$$\hat{L}_z|lm\rangle = m\hbar|lm\rangle. \tag{39}$$

让我们考虑如下定义的态

$$|\widetilde{\Psi}\rangle \equiv \hat{L}_+|lm\rangle. \tag{40}$$

对于我们的计算，一个十分有用的恒等式为

$$\hat{A}\hat{B} = \left[\hat{A},\,\hat{B}\right] + \hat{B}\hat{A}. \tag{41}$$

首先，我们将 $\hat{L}^2$ 作用到 $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 上。利用恒等式 (41) ，我们有

$$\hat{L}^2|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}^2\hat{L}_+|lm\rangle = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_+\right]|lm\rangle + \hat{L}_+\hat{L}^2|lm\rangle. \tag{42}$$

由于

$$\left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_+\right] = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right] = \left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_x\right] + i\left[\hat{L}^2,\,\hat{L}_y\right] = 0, \tag{43}$$

上式又可被写作

$$\hat{L}^2|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}_+\hat{L}^2|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2\hat{L}_+|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2|\widetilde{\Psi}\rangle. \tag{44}$$

换句话说， $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 也是 $\hat{L}^2$ 的本征态，且本征值亦为 $l(l+1)\hbar^2$ 。

其次，恒等式

$$\begin{aligned}\hat{L}_z|\widetilde{\Psi}\rangle &= \hat{L}_z\hat{L}_+|lm\rangle = \left(\left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_+\right] + \hat{L}_+\hat{L}_z\right)|lm\rangle\\ &= \left[\hat{L}_z,\,\hat{L}_+\right]|lm\rangle + \hat{L}_+\hat{L}_z|lm\rangle = \hbar\hat{L}_+|lm\rangle + m\hbar\hat{L}_+|lm\rangle\\ &= (m\hbar+\hbar)\hat{L}_+|lm\rangle = (m+1)\hbar|\widetilde{\Psi}\rangle\end{aligned} \tag{45}$$

成立。这意味着，$|\widetilde{\Psi}\rangle$ 也是 $\hat{L}_z$ 的本征态，且本征值为 $(m+1)\hbar$ 。

综上所述，我们有

$$|\widetilde{\Psi}\rangle = \hat{L}_+|lm\rangle = k|l(m+1)\rangle. \tag{46}$$

为了决定系数 k ，我们考虑 $|\widetilde{\Psi}\rangle$ 与自身的内积。

$$\begin{aligned}
&\langle\widetilde{\Psi}|\widetilde{\Psi}\rangle = |k|^2\langle l(m+1)|l(m+1)\rangle = |k|^2 \\
= \ & = \langle lm|\hat{L}_+^\dagger\hat{L}_+|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}_-\hat{L}_+|lm\rangle \\
= \ & \langle lm|\left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right)|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hat{L}_x\hat{L}_y|lm\rangle \\
= \ & \langle lm|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + i\left[\hat{L}_x,\, \hat{L}_y\right]|lm\rangle = \langle lm|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z|lm\rangle \\
= \ & \left(l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2\right)\langle lm|lm\rangle = \left(l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2\right).
\end{aligned} \tag{47}$$

因此，我们有

$$k = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\,\hbar. \tag{48}$$

公式 (38) 得证。

应用公式 (38) ，我们得到

$$\begin{aligned}
&\hat{J}^2\phi(\theta,\,\varphi,\,s_z) = \hat{J}^2\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} = j(j+1)\hbar^2\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} \\
= \ & \begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} aY_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ bY_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix} \\
= \ & \begin{pmatrix} a\left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m\right]\hbar^2\, Y_{lm}(\theta,\,\varphi) + b\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar^2\, Y_{lm}(\theta,\,\varphi) \\ a\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar^2\, Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi) + b\left[l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1)\right]\hbar^2\, Y_{lm+1}(\theta,\,\varphi) \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

比较上式两边的系数后，我们得到联立方程组

$$\begin{aligned}
j(j+1)a = \lambda a &= a\left(l(l+1) + \frac{3}{4} + m\right) + b\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}, \\
j(j+1)b = \lambda b &= a\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} + b\left(l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1)\right).
\end{aligned} \tag{49}$$

移项后，我们进一步得到齐次方程组

$$\left(l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda\right)a + \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\,b = 0,$$

$$\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,a+\left(l(l+1)+\frac{3}{4}-(m+1)-\lambda\right)b=0. \tag{50}$$

解此方程组，我们得到下面两个解

$$\lambda_1=\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right),\quad \lambda_2=\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right). \tag{51}$$

由于按定义，λ 对应于 $\hat{J}^2$ 的本征值 $j(j+1)$，我们看到，第一个解给出 $j=l+\frac{1}{2}$，而第二个解对应的是 $j=l-\frac{1}{2}$。

将 λ_1 代入方程组 (50) 后，我们得到

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)\right]a+\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,b=0, \tag{52}$$

或是

$$(-l+m)\,a+\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,b=0. \tag{53}$$

由此，我们解得

$$a=\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}\,b. \tag{54}$$

若我们取

$$b=\sqrt{l-m}, \tag{55}$$

则可以将算符 $\hat{J}^2$ 对应于本征值 $j=l+\frac{1}{2}$ 的本征态写作

$$\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)=C\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}\,Y_{lm}(\theta,\,\varphi)\\ \sqrt{l-m}\,Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\end{pmatrix}. \tag{56}$$

这里，归一化因子 C 由下面的方程

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\ \phi^\dagger_{l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)\phi_{l+\frac{1}{2}}(\theta,\,\varphi,\,s_z)\\ &= C^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\,(l+m+1)Y^*_{lm}(\theta,\,\varphi)Y_{lm}(\theta,\,\varphi)\\ &+ C^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\,(l-m)\,Y^*_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)Y_{l(m+1)}(\theta,\,\varphi)\\ &= C^2(l+m+1)+C^2(l-m)=(2l+1)C^2\end{aligned} \tag{57}$$

决定。即

$$C = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}. \tag{58}$$

因此，对应于本征值 $j = l + \frac{1}{2}$ ，我们最后得到

$$\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1}\, Y_{lm}\,(\theta,\, \varphi) \\ \sqrt{l-m}\, Y_{l(m+1)}\,(\theta,\, \varphi) \end{pmatrix}. \tag{59}$$

同理，当 $l \neq 0$ 时，我们有如下的对应于总角动量本征值 $j = l - \frac{1}{2}$ 的本征函数

$$\phi_{j=l-\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} -\sqrt{l-m}\, Y_{lm}\,(\theta,\, \varphi) \\ \sqrt{l+m+1}\, Y_{l(m+1)}\,(\theta,\, \varphi) \end{pmatrix}. \tag{60}$$

需要强调一点的是，当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时， m 可以取值的范围是

$$m = l,\, l-1,\, \cdots\cdots, -(l+1). \tag{61}$$

这是由于，从 $Y_{lm}(\theta,\, \varphi)$ 的脚标来看， $m_{\max} = l$ 。而从 $Y_{l(m+1)}(\theta,\, \varphi)$ 的脚标来看， $m_{\min} = -(l+1)$ 。自然，这里有一个问题。既当 $m = m_{\min}$ 时，本征波函数 $\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 的第一个分量为 $Y_{l(-(l+1))}(\theta,\, \varphi)$ 。而它没有意义。幸好，此时它前面的因子为

$$\sqrt{l + m_{\min} + 1} = \sqrt{l - (l+1) + 1} = 0. \tag{62}$$

因此，我们可以将第一个分量取为零。在这种情况下，相应的磁量子数 m_j 的取值为

$$m_j = l + \frac{1}{2},\, l - \frac{1}{2}, \cdots\cdots - l - \frac{1}{2}. \tag{63}$$

故本征波函数 $\phi_{j=l+\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 有 $2j+1 = 2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1 = 2l+2$ 个分量。

同理，当 $j = l - \frac{1}{2}$ ， $l \neq 0$ 时， $m_{\max} = l - 1$ 。这是由 $\phi_{j=l-\frac{1}{2}}(\theta,\, \varphi,\, s_z)$ 的第二个分量 $Y_{l(m+1)}(\theta,\, \varphi)$ 决定的。又由于 $m_{\min} = -l$ ，故我们有

$$m = l-1,\, l-2,\, \cdots\cdots, -l, \tag{64}$$

或是

$$m_j = m_{\max} + \frac{1}{2} = l - \frac{1}{2},\, l - \frac{3}{2},\, \cdots\cdots, m_{\min} - \frac{1}{2} = -l. \tag{65}$$

共有 $2j+1=2(l-1/2)+1=2l$ 个分量。

$ 7.3 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应

电子的自旋会对于类氢原子的光谱带来一些可以观测到的结果。首先，当不考虑电子的自旋时，氢原子中电子的哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}. \tag{66}$$

当考虑自旋的影响时，我们应加进下面的自旋 - 轨道耦合相互作用项

$$\hat{H}'=\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(-\frac{e^2}{r}\right)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\equiv\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}. \tag{67}$$

它是由相对论效应引起的，可以从 Dirac 方程中推导出来。我们要在这里强调一下的是，对于任何有限值 r，$\xi(r)>0$ 都成立。考虑到这一项的影响后，我们有 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{\hbar^2r^2}\hat{L}^2\right)+V(r)+\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right]\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r}). \tag{68}$$

注意到 $\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 可以写成

$$\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}=\frac{1}{2}\left[\left(\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{S}}\right)^2-\hat{L}^2-\hat{S}^2\right]=\frac{1}{2}\left[\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right]. \tag{69}$$

因此，上面的公式又可以改写作

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{\hbar^2r^2}\hat{L}^2\right)+V(r)+\frac{1}{2}\xi(r)\left(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right)\right]\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r}). \tag{70}$$

若取

$$\Psi(\mathbf{r})=R(r)\psi_{ljm_j}(\theta,\,\varphi,\,s_z), \tag{71}$$

则我们有

$$\begin{aligned} ER(r) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r) \\ &+ \frac{1}{2}\xi(r)\left[j(j+1)\hbar^2-l(l+1)\hbar^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right]R(r). \end{aligned} \tag{72}$$

这里有两种情况。

(i) 当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)+\frac{l\hbar^2}{2}\xi(r)R(r)=ER(r). \tag{73}$$

(ii) 而当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R}{\partial r}+V(r)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)-\frac{(l+1)\hbar^2}{2}\xi(r)R(r)=ER(r). \tag{74}$$

因此，不考虑电子自旋时的哈密顿量 $\hat{H}$ 对应于 l 的简并能级 E_{nl} 现在分裂成两条

$$E_{nlj=l+\frac{1}{2}}>E_{nlj=l-\frac{1}{2}}. \tag{75}$$

其后果是使得碱金属原子的光谱线产生了双线结构。

我们前面已经提到，将氢原子置于外磁场中时，其光谱线会发生分裂。这是由于附加的 Zeeman 相互作用

$$\widetilde{H}=\frac{eB}{2mc}\hat{L}_z \tag{76}$$

导致的。同理，由于电子所具有的自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 也会贡献一个附加相互作用，使得 Zeeman 相互作用项变为

$$\widetilde{H}=\frac{eB}{2mc}\left(\hat{L}_z+2\hat{S}_z\right). \tag{77}$$

注意，$\hat{S}_z$ 前的系数是 2，不是 1。它的严格推导有赖于对于描述电子运动的相对论 Dirac 方程做非相对论近似。这在‘‘高等量子力学’’课程中会提到的。

因此，在存在外磁场的情况下，氢原子中电子运动所满足的 Schrödinger 方程为

$$\left(\frac{\hat{P}^2}{2m}-\frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r})+\xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r})+\frac{eB}{2mc}\left(\hat{L}_z+2\hat{S}_z\right)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}). \tag{78}$$

要精确求解这一方程有一定的困难。这是由于

$$\psi(\mathbf{r})=R_{nl}(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\,\varphi,\,s_z) \tag{79}$$

是完备算符组 $(\hat{J}^2,\, \hat{L}^2,\, \hat{J}_z)$ 的共同本征函数，但它不是 $\hat{S}_z$ 的本征函数。正是由于 Zeeman 相互作用项中算符 $\hat{S}_z$ 的存在，使得无法精确求解上面的 Schrödinger 方程。若我们满足于定性地理解反常 Zeeman 效应，可以暂时将该项中的一半略去，而将上面的方程写作

$$\left(\frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) + \xi(r)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r}) + \frac{eB}{2mc}\hat{J}_z\psi(\mathbf{r}) \cong E\psi(\mathbf{r}). \tag{80}$$

这一方程的本征函数仍为

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)\phi_{ljm_j}(\theta,\, \varphi,\, s_z), \tag{81}$$

而其本征值则为

$$E_{nlm_j} = E_{nlj} + m_j\hbar\omega_L. \tag{82}$$

因此，原来的每一条能级，现在分裂成 $2j+1$ 条。又由于 j 为半整数，我们看到 E_{nlj} 总是分裂成偶数条能级。

$ 7.4 **自旋单重态与三重态**

上面，我们仅仅讨论了单个电子的自旋。当有多个电子存在于体系之内十，它们的总自旋为

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \cdots + \hat{\mathbf{S}}_N. \tag{83}$$

不难证明，若我们要求

$$\left[\hat{S}_{i\alpha},\, \hat{S}_{j\beta}\right] = 0 \tag{84}$$

当 $i \neq j$ 时成立的话，则这样定义的自旋算符的三个分量 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 仍然满足对易关系

$$\left[\hat{S}_x,\, \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z, \quad \left[\hat{S}_y,\, \hat{S}_z\right] = i\hbar\hat{S}_x, \quad \left[\hat{S}_z,\, \hat{S}_x\right] = i\hbar\hat{S}_y. \tag{85}$$

同理，我们可以定义

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \tag{86}$$

并且证明

$$\left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_x\right] = \left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_y\right] = \left[\hat{S}^2,\, \hat{S}_z\right] = 0. \tag{87}$$

关于多个角动量算符耦合的一般理论，我们将在学习角动量算符理论时讨论。下面，我们将仅考虑两个电子自旋互相耦合的情况。

在这种情况下，我们有

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \left(\hat{\mathbf{S}}_1+\hat{\mathbf{S}}_2\right)^2=\hat{S}_1^2+\hat{S}_2^2+2\hat{\mathbf{S}}_1\cdot\hat{\mathbf{S}}_2\\ &= \frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+\frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+2\times\frac{1}{4}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\otimes\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\otimes\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\otimes\hat{\sigma}_{2z}\right)\\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\hat{I}_1\otimes\hat{I}_2+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\otimes\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\otimes\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\otimes\hat{\sigma}_{2z}\right).\end{aligned}\tag{88}$$

分别用

$$\alpha(1)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1,\quad \beta(1)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1,\quad \alpha(2)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2,\quad \beta(2)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2\tag{89}$$

表示自旋算符 $\hat{S}_{1z}$ 和 $\hat{S}_{2z}$ 的本征态。因此，自旋算符 $\hat{\mathbf{S}}=\hat{\mathbf{S}}_1+\hat{\mathbf{S}}_2$ 作用其上的是一个四维空间。它的一组基底是

$$\alpha(1)\otimes\alpha(2),\quad \alpha(1)\otimes\beta(2),\quad \beta(1)\otimes\alpha(2),\quad \beta(1)\otimes\beta(2).\tag{90}$$

在这组基底下， $\hat{S}^2$ 可以写作一个矩阵。为此，我们需要计算 $\hat{S}^2$ 在各个基底态上的作用 (为了节省篇幅，下面的计算中将略去直乘号) 。我们有

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\alpha(1)\alpha(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\alpha(1)\alpha(2)\\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2(i)^2\beta(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)\\ &= 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{91}$$

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\alpha(1)\beta(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\alpha(1)\beta(2)\\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)-\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)\\ &= \hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\hbar^2\beta(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{92}$$

$$\begin{aligned}&\hat{S}^2\beta(1)\alpha(2)=\frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x}+\hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y}+\hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\beta(1)\alpha(2)\\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\beta(2)-\frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\alpha(2)\\ &= \hbar^2\alpha(1)\beta(2)+\hbar^2\beta(1)\alpha(2),\end{aligned}\tag{93}$$

$$
\begin{aligned}
\hat{S}^2\beta(1)\beta(2) = \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\beta(1)\beta(2) \\
= \frac{3}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar^2(-i)^2\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar^2\beta(1)\beta(2) \\
= 2\hbar^2\beta(1)\beta(2).
\end{aligned} \tag{94}
$$

由此，我们得到 $\hat{S}^2$ 的矩阵为

$$
\hat{S}^2 = \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix}. \tag{95}
$$

它的本征值由下面的方程

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Det}\left|\hat{S}^2 - \lambda\hat{I}\right| &= \begin{vmatrix} 2\hbar^2-\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2-\lambda & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2-\lambda \end{vmatrix} \\
&= \left(2\hbar^2-\lambda\right)^2\left[\left(\hbar^2-\lambda\right)^2 - \hbar^4\right] = 0
\end{aligned} \tag{96}
$$

来决定。由此，我们可以得到 $\hat{S}^2$ 的前两个本征值为

$$
\lambda_1 = 2\hbar^2, \quad \lambda_2 = 2\hbar^2. \tag{97}
$$

而后两个本征值则由方程

$$
\left(\hbar^2-\lambda\right)^2 - \hbar^4 = 0 \tag{98}
$$

给出。由此，我们得到 $\lambda_3 = 2\hbar^2$ 和 $\lambda_4 = 0$ 。

对应于三个简并的本征值 $\lambda_{1,2,3} = 2\hbar^2$ 本征态分别为

$$
\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, \tag{99}
$$

$$
\psi_2 = \beta(1)\beta(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2, \tag{100}
$$

$$
\begin{aligned}
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]
\end{aligned}
\tag{101}
$$

同理，我们可以解得 $\hat{S}^2$ 相应于本征值 $\lambda_4=0$ 的本征态为

$$
\psi_4=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]. \tag{102}
$$

现在，让我们考虑一下这些态的物理意义。由于 $\hat{S}^2$ 是总角动量算符，我们期待它的本征值为 $S(S+1)\hbar^2$ 。因此， ψ_1, ψ_2 和 ψ_3 是自旋值为 1 的态，而 ψ_4 则是自旋为零的态。同时，不难验证，若用算符 $\hat{S}_z=\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$ 作用在这些态上，我们得到

$$
\hat{S}_z\psi_1=\hbar\psi_1,\quad \hat{S}_z\psi_2=-\hbar\psi_2,\quad \hat{S}_z\psi_3=0\,\psi_3,\quad \hat{S}_z\psi_4=0\,\psi_4. \tag{103}
$$

因此，它们也是 $\hat{S}_z$ 的本征态。其中， (ψ_1, ψ_2, ψ_3) 称为三重态，而 ψ_4 则称为单重态。这些态在凝聚态物理和原子分子物理的研究中有很大的用处。

练习：习题集 6.12， 6.14， 6.19， 6.22， 6.27， 6.46 。

阅读教科书 308 至 316 页的 9.5 节。