量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第七章：自旋与全同粒子

第一讲：电子自旋

2007年诺贝尔物理学奖-巨磁阻效应(GMR)

法国科学家阿尔贝·费尔和德国科学家彼得·格林贝格尔共同获得2007年诺贝尔物理学奖。

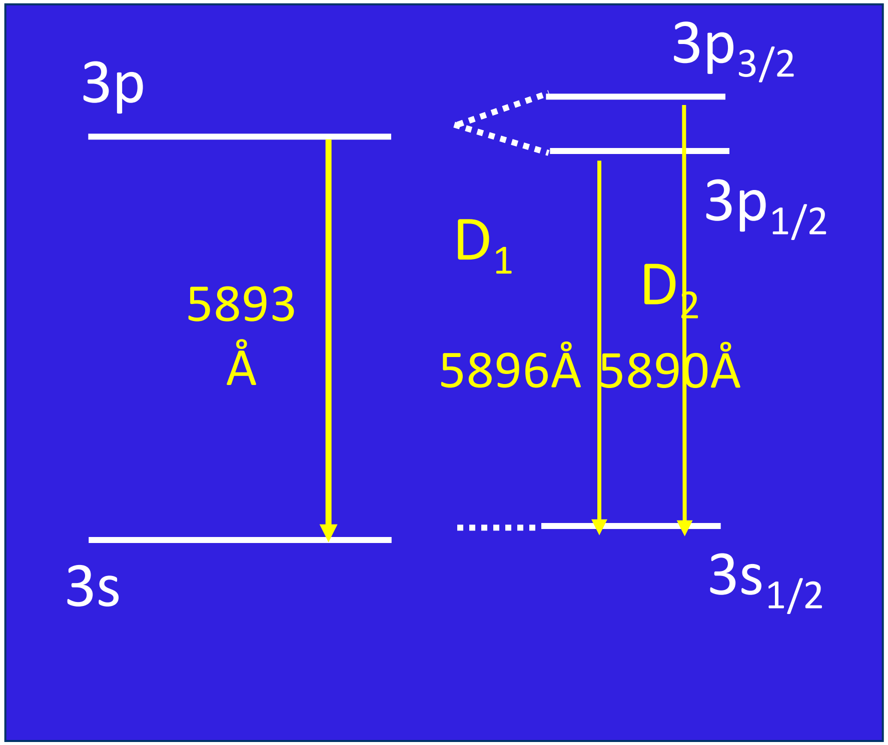
巨磁电阻效应:是指在一个巨磁电阻系统中，非常弱小的磁性变化就能导致电阻发生巨大变化的特殊效应。

自旋充满着深沉的秘密和神奇的应用，如电子自旋究竟是怎么形成的？为什么是自旋决定了微观粒子的统计规律？电子为什么会按自旋进行配对？

1. 电子自旋的发现

光谱线精细结构

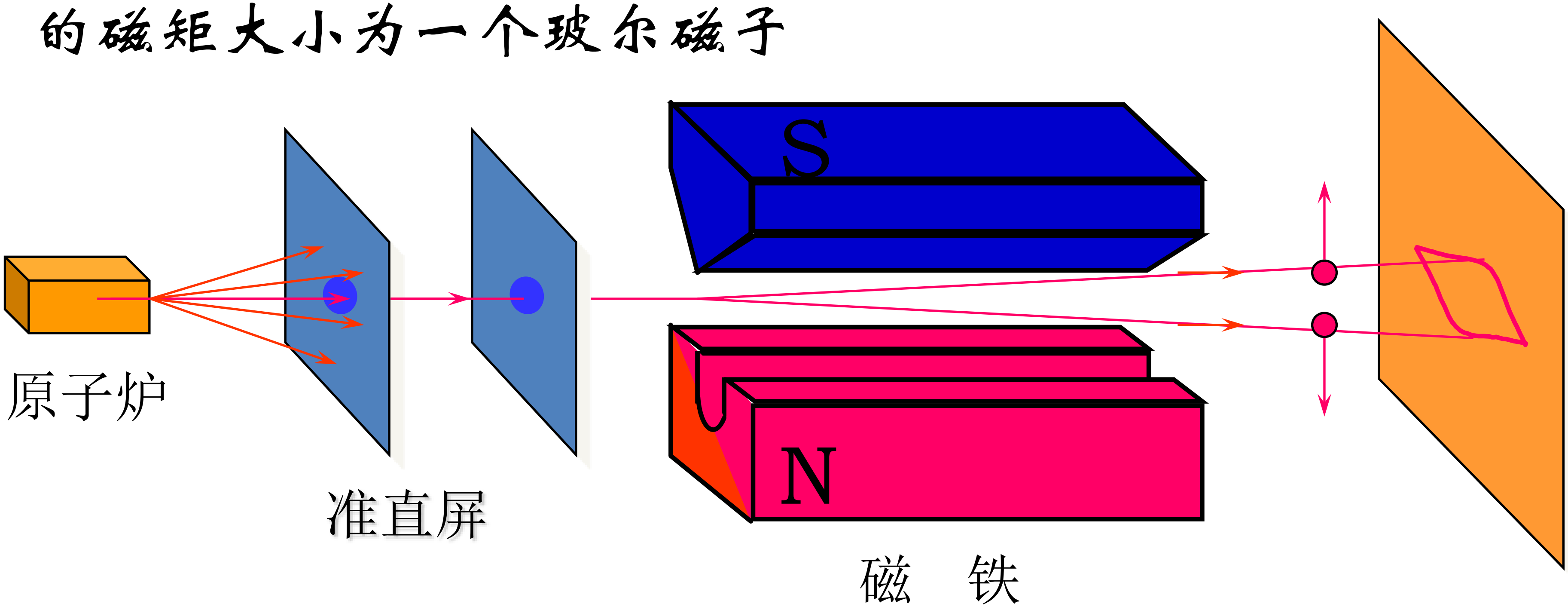
钠原子光谱中的一条亮黄线 $\lambda \approx 5893$Å，用高分辨率的光谱仪观测，可以看到该谱线其实是由靠的很近的两条谱线组成。



问题：为什么是两条？

Stern-Gerlach实验

1921年，**斯特恩和盖拉赫**发现处于S态的银原子（可改用氢原子）射线，经过非均匀磁场后分为两束。每一束的磁矩大小为一个玻尔磁子



结论:

1. S态的银(氢)原子有磁矩,
2. 磁矩在磁场中只有两种取向，**大小为一个玻尔磁子**

2. 磁矩的来源

设氢原子磁矩为$\boldsymbol{M}$，外磁场为$\boldsymbol{B}$，则它在 Z 向磁场中的势能为：

$$U=-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}=-MB_z\cos\theta,\ F_z=-\frac{\partial U}{\partial z}=M\frac{\partial B_z}{\partial z}\cos\theta$$

分析

原子磁矩可任意取向，$\cos\theta$可在 $(-1,+1)$ 之间连续变化，因此感光板上应呈现连续的带。而实验结果是：只出现两条分立线：

根据简并度计算公式 $2l+1=2\Rightarrow l=\frac{1}{2}$

$$l=\frac{1}{2},\ m=-l,-l+1,\ldots,\Rightarrow l=\pm\frac{1}{2},\ L_z=m\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$$

这是非常严重的事：（1）角动量量子数l怎么可能是半整数呢？（2）更不得了的是：根据量子理论，处于1s态的氢原子 $l=0$，电子根本没有轨道磁矩！

$\pm\frac{1}{2}\hbar$ 源于何处？

电子自旋假说

1925年，乌伦贝克和哥德斯密特提出电子自旋假说：电子除了可以绕核运动，它同时还“自旋”，自旋具有自旋角动量和自旋磁矩！

(1) 每个电子具有自旋角动量S，它空间任意一方向的分量只有两个值：

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

(2) 电子具有自旋磁矩M_s，在空间任一方向上的投影大小为一个玻尔磁子

$$\left| M_{s_z} \right| = M_B = \frac{e\hbar}{2\mu_e} = \frac{e}{\mu_e}\frac{\hbar}{2} = \frac{e}{\mu} S_z$$

$$\Rightarrow \boxed{M_{s_z} = -\frac{e}{\mu} S_z,\ \boldsymbol{M}_S = -\frac{e}{\mu} \boldsymbol{S}}$$

自旋回旋磁比率： $$M_{s_z} = -\frac{e}{\mu} S_z \Rightarrow \frac{M_{s_z}}{S_z} = -\frac{e}{\mu}$$

轨道回旋磁比率： $$\boldsymbol{M}_l = -\frac{e}{2\mu}\boldsymbol{L},\ M_{l_z} = -\frac{e}{2\mu} L_z \Rightarrow \frac{M_{l_z}}{L_z} = -\frac{e}{2\mu}$$

$$\boxed{\frac{M_{s_z}}{S_z} = 2\frac{M_{l_z}}{L_z}}$$

因此：电子的自旋回旋磁比率是轨道回旋磁比率的两倍！这说明不能把电子视为自转的陀螺，因为带电荷的自转陀螺，其回旋磁比率与轨道回旋磁比率相同。电子自旋的存在，只是一种相对论量子力学效应。它与时空坐标自由度无关。

电子真象地球一样有自旋？

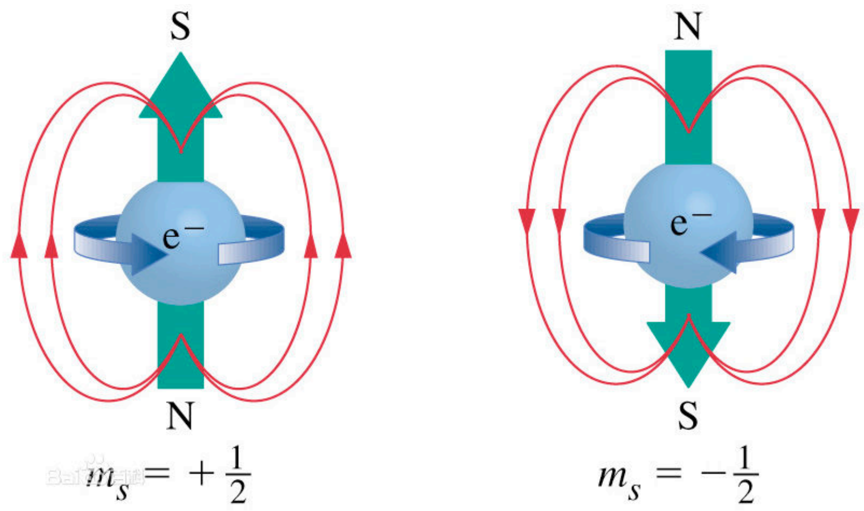
$$\frac{e^2}{r_e} \sim mc^2, r_e \cdot p \sim \hbar$$

$$v = \frac{p}{m} \approx \frac{\hbar}{mr_e} \approx \left(\frac{\hbar c}{e^2}\right)c = 137c$$

电子半径的上限是 $10^{-22}\ m$ ，

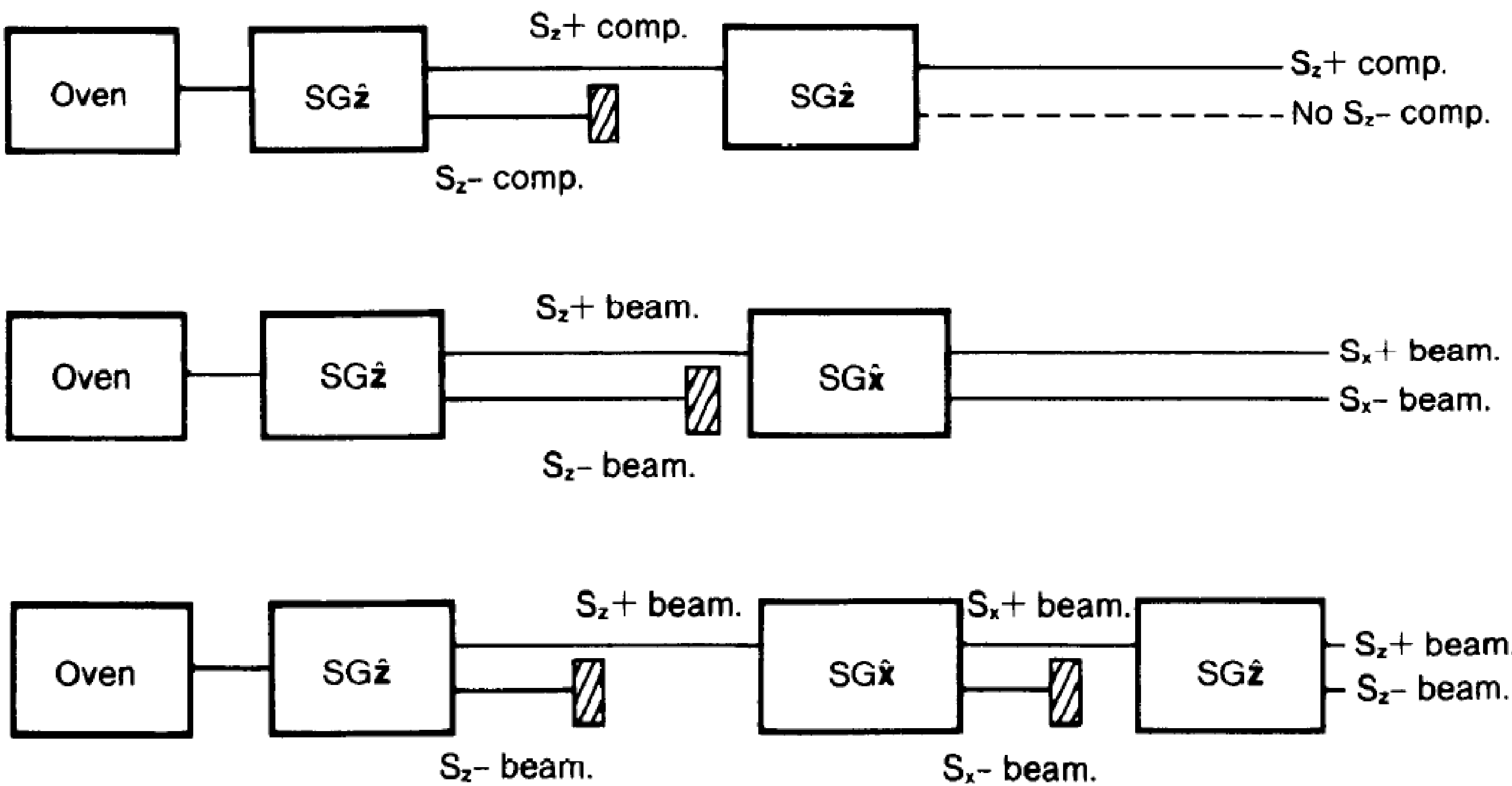
电子的经典半径约为 $2.8\times10^{-15}\ m$

要在这么小的球表面获得如此大的自旋角动量，电子表面的线速度约为真空光速的数十倍，这显然是不可能的。（泡利）



实际上，目前最精确的实验测量都表明，电子没有半径，是点粒子，泡利的刚体自旋计算模型本身也是错误的！

Stern-Gerlach 实验的升级版



总之：我们并不了解电子，无法明确其非轨道角动量的来源，聊以“自旋”称之！

“电子具有固有的（内禀的与生俱来的）磁矩，与它本身做什么样的运动是无关的，并且在磁场中只有两种取向”即具有角动量特性，这是实验事实！

*狄拉克方程,是一个关于自由带电粒子满足狭义相对论要求的波动方程,自动给出了电子的自旋及其分量的取值。因此理论上看，自旋是一种纯粹的相对论量子力学效应，没有经典对应。

因此，可以暂时不去理会电子磁矩的物理来源，只从其“角动量”特性出发，先研究其基本性质。

电子的自旋角动量在数学上满足角动量代数——一种特殊的李代数

3. 电子自旋角动量算符

为了描述实验上测到的电子的这种固有属性，

（1）引入厄米算符 $\hat{S}$ 表征电子的自旋角动量。

$$\hat{S}$$

（2）它在空间任意方向的分量只能有两个值

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

其他的一切，只能根据它是角动量这个特性，进行推演！

自旋算符的推演

(1) 由于空间方向选取的任意性，有如下算符及本征值

$$\begin{cases} S_x = \pm\dfrac{\hbar}{2} \\ S_y = \pm\dfrac{\hbar}{2} \\ S_z = \pm\dfrac{\hbar}{2} \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} S^2 = \dfrac{3}{4}\hbar^2 = \dfrac{1}{2}(\dfrac{1}{2}+1)\hbar^2 \\ S = \dfrac{\sqrt{3}}{2}\hbar \end{cases}$$

(2) 对易关系： $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) = (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3)$

分量与分量间不对易

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\mathbf{S}} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_z \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_x \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = \mathrm{i}\hbar \hat{S}_y \end{cases}$$

分量与平方对易

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}^2] = 0 \qquad \alpha = x, y, z \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \hat{S}^2 \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}^2 = 0 \\ \hat{S}^2 \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}^2 = 0 \end{cases}$$

利用全反对称张量ε_{ijk}和爱因斯坦求和约定，有

$$\hat{S}_i \hat{S}_j - \hat{S}_j \hat{S}_i = \mathrm{i}\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k = \mathrm{i}\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k, \quad (i, j, k = 1, 2, 3, \ \varepsilon_{123} = 1)$$

（3）本征值及量子数：

将自旋角动量本征值表示为角动量本征值的一般形式：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2,\ l = 0, 1, 2, \ldots, \rightarrow \text{轨道角量子数}$$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2,\ s = \frac{1}{2} \rightarrow \text{自旋（角）量子数}$$

$$L_z = m\hbar,\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l \rightarrow \text{轨道磁量子数}$$

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar,\ m_s \equiv s_z = \pm\frac{1}{2} \rightarrow \text{自旋磁量子数}$$

(4) 自旋本征态矢及其矩阵形式

$[\hat{S}_z, \hat{S}^2]=0$ 意味着它们有共同的本征态矢：

$$\begin{cases} \hat{S}^2 |sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |sm_s\rangle \\ \hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s\hbar |sm_s\rangle \end{cases} \xrightarrow{\text{类比}} \begin{cases} \hat{L}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle \\ \hat{L}_z |lm\rangle = m\hbar |lm\rangle \end{cases}$$

由于 $s=1/2,\ m_s=\pm 1/2$，只有两个本征态矢：

$$|sm_s\rangle = \begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = |\uparrow\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle = |\downarrow\rangle \end{cases}$$

本征方程： $\hat{S}^2 \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle,\ \hat{S}_z \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle = \pm\frac{1}{2}\hbar \left|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle$

BTW, 本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 是本征矢 $|lm\rangle$ 在角位置表象下的表示

假设有状态矢量$|\psi>$按照本征态矢展开：

$$|\psi\rangle = a\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + b\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$$

态矢及其厄米共轭的矩阵形式为：

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \ \langle\psi| = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}$$

本征态矢的矩阵形式为：

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\rangle = 1|\uparrow\rangle + 0|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |\downarrow\rangle = 0|\uparrow\rangle + 1|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

本征态矢正交归一性：

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

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

（5）自旋算符的矩阵表示

根据算符的一般性理论，算符在其自身表象中为对角矩阵，矩阵的维度是本征态矢（本征函数）的数目，矩阵元是与本征态矢对应的本征值

$$\hat{S}^2\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle,\quad \hat{S}_z\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle=\pm\frac{1}{2}\hbar\left|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$S^2=3\hbar^2/4 \qquad S_z=\pm\hbar/2$$

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

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=|\uparrow\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=|\downarrow\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

再由对易关系，可得其他两个，写在一起，有：

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

为简便起见，可定义泡利算符σ，它的本征值是“±1”

$$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

$$\boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2i\boldsymbol{\sigma}$$

泡利算符有（反）对易关系（单位矩阵等同于1）

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}$$

泡利算符在信息学中有重要应用

4、描述电子量子力学状态的波函数

电子除了具有三个空间自由度，还具有自旋自由度。要对它的状态作出完全的描述，还必须考虑其自旋状态，即要考虑它在某一给定空间方向上的两个可能取值（投影）的波幅，从而波函数中还应该包括自旋投影这个变量(不妨取为z轴方向的投影s_z)，记为：

$$\psi(\mathbf{r},s_z,t)=\psi(x,y,z,s_z,t)$$

与连续变量$\mathbf{r}$不同，s_z只能取$\pm\hbar/2$两个分立值，因此使用二分量波函数是方便的，即

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi(\mathbf{r},\hbar/2,t)\\ \psi(\mathbf{r},-\hbar/2,t)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\psi_\uparrow\\ \psi_\downarrow\end{pmatrix}$$

电子二分量波函数的物理意义 $(\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z)$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(\boldsymbol{r}, \hbar/2, t) \\ \psi(\boldsymbol{r}, -\hbar/2, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

$\left|\psi_\uparrow\right|^2 = \left|\psi(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{2}, t)\right|^2$ 是t时刻电子自旋向上($s_z = \frac{\hbar}{2}$)且位置在$\boldsymbol{r}$处的概率密度

$\int\left|\psi_\uparrow\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int\left|\psi(\boldsymbol{r}, \frac{\hbar}{2}, t)\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 表示t时刻电子自旋向上($s_z = \frac{\hbar}{2}$)的概率

$\left|\psi_\downarrow\right|^2 = \left|\psi(\boldsymbol{r}, -\frac{\hbar}{2}, t)\right|^2$ 是t时刻电子自旋向下($s_z = -\frac{\hbar}{2}$)且位置在$\boldsymbol{r}$处的概率密度

$\int\left|\psi_\downarrow\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int\left|\psi(\boldsymbol{r}, -\frac{\hbar}{2}, t)\right|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 表示t时刻电子自旋向下($s_z = -\frac{\hbar}{2}$)的概率

当波函数是不含矩阵的普通函数时，它的厄米共轭等于复共轭

$$w=\psi^{\dagger}\psi=(\psi_{\uparrow}^{*}\ \ \psi_{\downarrow}^{*})\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}\\ \psi_{\downarrow}\end{pmatrix}=|\psi_{\uparrow}|^{2}+|\psi_{\downarrow}|^{2}=w_{\uparrow}+w_{\downarrow}$$

是t时刻，在$\boldsymbol{r}=(x, y, z)$处处找到电子的概率密度

归一化条件(时间变量略去不写)：

$$\int\psi^{\dagger}\psi\,\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=\int(\psi_{\uparrow}^{*}\ \ \psi_{\downarrow}^{*})\begin{pmatrix}\psi_{\uparrow}\\ \psi_{\downarrow}\end{pmatrix}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=\int|\psi_{\uparrow}|^{2}\,\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}+\int|\psi_{\downarrow}|^{2}\,\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=1$$

即： $\int|\psi(\boldsymbol{r},s_z)|^{2}\mathrm{d}\tau$

$$=\int(\psi^{*}(\boldsymbol{r},\hbar/2)\ \ \psi^{*}(\boldsymbol{r},-\hbar/2))\begin{pmatrix}\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)\\ \psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)\end{pmatrix}\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}$$

$$=\int[|\psi(\boldsymbol{r},\hbar/2)|^{2}+|\psi(\boldsymbol{r},-\hbar/2)|^{2}]\,\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}=1$$

力学量的平均值：

$$\hat{F} = f\left(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}, \hat{S}_z\right),\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{F} = \begin{pmatrix} F_{11}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) & F_{12}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) \\ F_{21}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) & F_{22}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}) \end{pmatrix}$$

先计算自旋矩阵部分，再计算空间积分：

$$\overline{F} = \int \psi^{\dagger} \hat{F} \psi \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = \int \left(\psi_{\uparrow}^{*} \quad \psi_{\downarrow}^{*}\right) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}$$

$$= \int (\psi_{\uparrow}^{*} F_{11} \psi_{\uparrow} + \psi_{\uparrow}^{*} F_{12} \psi_{\downarrow} + \psi_{\downarrow}^{*} F_{21} \psi_{\uparrow} + \psi_{\downarrow}^{*} F_{22} \psi_{\downarrow}) \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}$$

5、电子自旋波函数

当自旋与轨道没有耦合，电子的哈密顿量可写成：

$$H(\mathbf{r}, s_z) = H(\mathbf{r}) + H(s_z)$$

电子波函数可分离变量（在给定时刻下，可以忽略时间变量）：

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \phi(\mathbf{r})\chi(s_z)$$

$\chi(s_z)$ 是描述自旋态的波函数，称为自旋波函数。考虑自旋自由度之后的电子波函数之所以是二分量的，就在于自旋波函数是二分量的，其一般形式为：

$$\chi(s_z) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad \sum_{s_z = \pm\hbar/2} |\chi(s_z)|^2 = \chi^\dagger \chi = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

其中

$$|a|^2 = |\chi(\hbar/2)|^2 \text{表示} s_z = \hbar/2 \text{的概率},$$

$$|b|^2 = |\chi(-\hbar/2)|^2 \text{表示} s_z = -\hbar/2 \text{的概率}$$

$\hat{s}_z$ 的本征态记为$\chi_{m_s}(s_z)$，$m_s\hbar$表示相应的本征值。$m_s=\pm 1/2$ 的态，即自旋在z方向投影分别是$\pm\hbar/2$的态，分别为：

$$\chi_{1/2}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\equiv\alpha,\quad \chi_{-1/2}(s_z)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\equiv\beta$$

这两个本征态，构成电子自旋波函数的一组正交归一完备基，自旋波函数由它们展开表达为

$$\chi(s_z)=a\chi_{1/2}(s_z)+b\chi_{-1/2}(s_z)=a\alpha+b\beta$$

$$\chi_{1/2}^{\dagger}\chi_{1/2}=(1\quad 0)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=1,\quad \chi_{-1/2}^{\dagger}\chi_{-1/2}=(0\quad 1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=1,$$

$$\chi_{1/2}^{\dagger}\chi_{-1/2}=(\chi_{-1/2}^{\dagger}\chi_{1/2})^{\dagger}=(1\quad 0)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0.$$

自旋算符的本征值方程

$$\hat{S}^2\chi_{m_S}(s_z) = s(s+1)\hbar^2\chi_{m_S}(s_z) \Leftrightarrow \hat{S}^2\chi_{\pm 1/2}(s_z) = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_{\pm 1/2}(s_z)$$

$$\hat{S}_z\chi_{m_S}(s_z) = m_s\hbar\chi_{m_S}(s_z) \Leftrightarrow \hat{S}_z\chi_{\pm 1/2}(s_z) = \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_{\pm 1/2}(s_z)$$

对于中心势场的电子，不考虑旋轨耦合时，电子的本征波函数为：

$$\psi \to$$

$$\psi_{nlmm_s}(x, y, z, s_z) = \psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, s_z)$$

$$= \phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\chi_{m_s}(s_z)$$

$$= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(s_z)$$

例：磁场中的氢原子，类氢原子

先不考虑轨道与自旋的耦合，设外磁场方向沿 Z 向，磁场引起的附加能为

$$U_B = -\hat{\boldsymbol{M}} \cdot \boldsymbol{B} = -(\hat{\boldsymbol{M}}_L + \hat{\boldsymbol{M}}_S) \cdot \boldsymbol{B}$$

$$= -(\hat{M}_{L_z} + \hat{M}_{S_z})B = \frac{e}{2\mu}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)B$$

哈密顿量：

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

波函数：

$$\psi = \phi_{nlm}\chi_{m_s} = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}$$

S-方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)]\begin{pmatrix}\psi_\uparrow\\ \psi_\downarrow\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}\psi_\uparrow\\ \psi_\downarrow\end{pmatrix}\Rightarrow$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)]\psi_\uparrow\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=E\psi_\uparrow\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$$

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

得到：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+\hbar)]\psi_\uparrow=E\psi_\uparrow$$

同理可得：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z-\hbar)]\psi_\downarrow=E\psi_\downarrow$$

$s_z = \hbar/2$ 时，取 +；
$s_z = -\hbar/2$ 时，取 – 。

合并后的 S -方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z \pm \hbar)]\psi = E\psi$$

（1） 若 $B=0$ 时，只是有心力场问题，方程退化为不考虑自旋时的情况。

对于氢原子，有解： $V(r) = -\frac{e_s^2}{r}$， $E_n = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$， $\psi = \phi_{nlm}$

对于类氢原子，如 Li，Na，……等碱金属原子，离子实中的电子对原子核有库仑屏蔽作用，根据前面的近似解结论，此时体系的能级不仅与 n 有关，而且与 l 有关，记为 E_{nl}，s-方程变为：

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)]\phi_{nlm} = E_{nl}\phi_{nlm}$$

（2）现有 $B\neq 0$，根据前面求解过程，ϕ_{nlm} 是方程的解

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z\pm\hbar)]\phi_{nlm}=E\phi_{nlm}\Rightarrow$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)]\phi_{nlm}+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z\pm\hbar)\phi_{nlm}=E\phi_{nlm}\Rightarrow$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)]\phi_{nlm}+\frac{eB}{2\mu}(m\hbar\pm\hbar)\phi_{nlm}=E\phi_{nlm}\Rightarrow$$

$$E_{nl}\phi_{nlm}+\frac{e\hbar B}{2\mu}(m\pm 1)\phi_{nlm}=E\phi_{nlm}\Rightarrow$$

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

分析：轨道磁量子数m，自旋磁量子数m_s

$$E = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(m \pm 1) = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(m + 2m_s) = E_{nlmm_s}$$

（1）在外磁场中，能级与n, l, m都有关。简并现象被消除。

（2）能级同时还与描述自旋状态的量子数m_s有关。

当氢原子处于S态，$l = 0, m = 0$，有：

$$E_{nlmm_s} = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(m + 2m_s)$$
$$= E_{n0} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(0 \pm 1) = E_{n0} \pm \frac{e\hbar B}{2\mu} = E_{n0} \pm M_B B$$

其中：$M_B = e\hbar/2\mu_e$

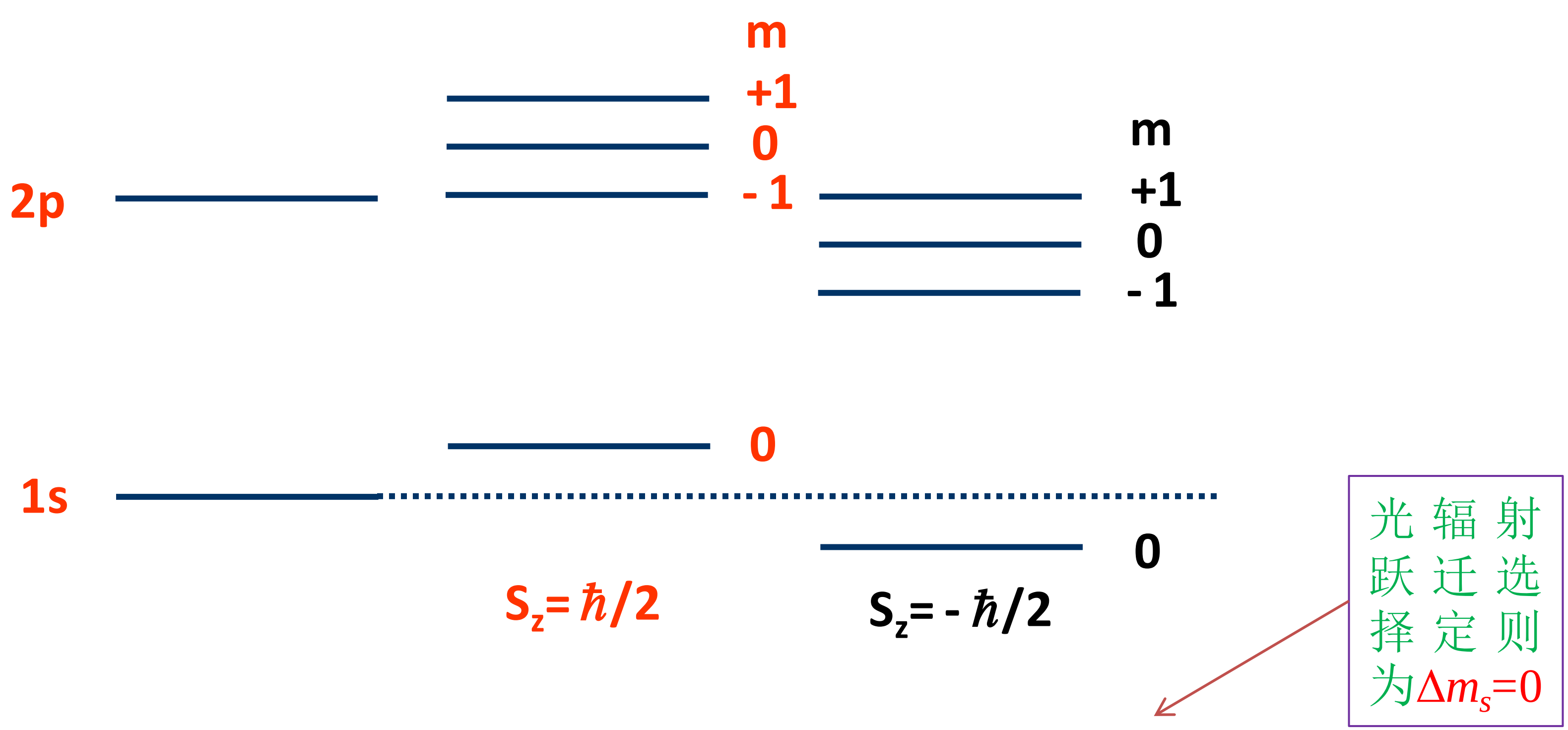
原来只与n有关的一个能级分裂成二个能级，这正是斯特恩－盖拉赫的实验发现

解释简单塞曼效应…

在强磁场作用下，光谱线的分裂的现象。

$$E = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(m + 2m_s) = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2\mu}(m \pm 1) = E_{nlmm_s}$$

能级分裂图（光辐射跃迁选择定则为$\Delta m_s=0$）：



(a) 无外磁场

(b) 有外磁场（两组对应相同的谱线分裂）

谱线频率

当 $B=0$： $\omega_0=\dfrac{E_{nl}-E_{n'l'}}{\hbar}$

当 $B\neq 0$ ： $E=E_{nl}+\dfrac{e\hbar B}{2\mu}(m+2m_s)=E_{nl}+\dfrac{e\hbar B}{2\mu}(m\pm 1)=E_{nlmm_s}$

$$\omega=\frac{E_{nlmm_s}-E_{n'l'm'm'_s}}{\hbar}$$

$$=\frac{1}{\hbar}[E_{nl}+\frac{e\hbar B}{2\mu}(m+2m_s)-E_{n'l'}+\frac{e\hbar B}{2\mu}(m'+2m'_s)]$$

$$=\frac{E_{nl}-E_{n'l'}}{\hbar}+\frac{eB}{2\mu}(m-m')=\omega_0+\frac{eB}{2\mu}\Delta m$$

(note: $\Delta m_s=m_s-m'_s=0$)

$$\omega = \omega_0 + \frac{eB}{2\mu}\Delta m$$

根据选择定则： $\Delta m = 0, \ \pm 1, \ (\Delta l = \pm 1)$

有：

$$\omega = \begin{cases} \omega_0 + \dfrac{eB}{2\mu} \\ \omega_0 \\ \omega_0 - \dfrac{eB}{2\mu} \end{cases}$$

无磁场时的一条谱线在强磁场中被分裂成三条

当磁场较弱时，自旋-轨道耦合不能忽略，将产生复杂(反常）塞曼效应

6、自旋-轨道耦合（L-S）

当自旋与轨道之间的耦合不可忽略时，相对论量子力学和实验表明，L-S耦合的能量如下，可看成微扰：

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

电子的哈密顿量应写成：

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}}$$

轨道和自旋角动量不可分离，因此均不再是守恒量，不能构成完备集。但它们之和：即体系的总角动量却是守恒量

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = (\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}})^2 = (\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}) \cdot (\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}) = \hat{\boldsymbol{L}}^2 + \hat{\boldsymbol{S}}^2 + 2\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} \Rightarrow$$

$$\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}^2) = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2)$$

单位矩阵取为1

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)+\xi(r)\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2-\frac{3}{4}\hbar^2)$$

这样，***J***和***L***可变量分离，问题变成了求体系的总角动量***J***的本征问题

$$\hat{J}^2\psi_j=j\psi_j$$

…求总角动量***J***的本征问题…

…求 J 的本征问题…

$$\hat{J}^2 \psi_j = j \psi_j$$

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}} \equiv \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2$$

$$\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{L}}, \quad \hat{\boldsymbol{S}} \times \hat{\boldsymbol{S}} = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{S}}, \quad [\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{\boldsymbol{S}}] = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_1 = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{J}}_1, \quad \hat{\boldsymbol{J}}_2 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 = \mathrm{i}\hbar \hat{\boldsymbol{J}}_2, \quad [\hat{\boldsymbol{J}}_1, \hat{\boldsymbol{J}}_2] = 0$$

对易关系（旋转变换生成元满足的李代数）：

$$(1)\ \begin{cases}[\hat{J}_x,\ \hat{J}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{J}_z\\ [\hat{J}_y,\ \hat{J}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{J}_x\\ [\hat{J}_z,\ \hat{J}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{J}_y\end{cases}$$

$$(2)\ [\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{\boldsymbol{J}}]=0$$

$$(3)\ [\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{J}_i^{\,2}]=0,\ i=1,2$$

$$(4)\ [\hat{J}_z,\ \hat{J}_i^{\,2}]=0,\ i=1,2$$

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2,\ [\hat{\boldsymbol{J}}_1,\hat{\boldsymbol{J}}_2]=0}$$

例证：

$$[\hat{J}_x,\ \hat{J}_y]=[\hat{J}_{1x}+\hat{J}_{2x},\ \hat{J}_{1y}+\hat{J}_{2y}]$$

$$=[\hat{J}_{1x},\ \hat{J}_{1y}]+[\hat{J}_{1x},\ \hat{J}_{2y}]+[\hat{J}_{2x},\ \hat{J}_{1y}]+[\hat{J}_{2x},\ \hat{J}_{2y}]$$

$$=\mathrm{i}\hbar\hat{J}_{1z}+0+0+\mathrm{i}\hbar\hat{J}_{2z}$$

$$=\mathrm{i}\hbar(\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z})=\mathrm{i}\hbar\hat{J}_z$$

综合上述对易关系可知：四个角动量算符

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{\boldsymbol{J}} \cdot \hat{\boldsymbol{J}} = \hat{J}^2, \ \hat{J} = \left|\hat{\boldsymbol{J}}\right|$$

$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_z$ 两两对易

$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 也两两对易

这四个角动量算符有共同的本征函数系。记为：

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

耦合表象基矢

故也有共同本征函数系，记为：

$$\left| j_1, j_2, m_1, m_2 \right\rangle = \left| j_1, m_1 \right\rangle \left| j_2, m_2 \right\rangle$$

无耦合表象基矢

$$\hat{J}^2 \left| j_1, j_2, j, m \right\rangle = j(j+1)\hbar^2 \left| j_1, j_2, j, m \right\rangle$$

$$\hat{J}_z \left| j_1, j_2, j, m \right\rangle = m\hbar \left| j_1, j_2, j, m \right\rangle$$

无耦合表象：$\left|j_1,m_1\right\rangle\left|j_2,m_2\right\rangle,\ j_1=l,\ m_1=m_l;\ j_2=s,\ m_2=m_s$

$$\psi_{nlm_lm_s}=R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z)\Rightarrow\left|n,l,m_l,m_s\right\rangle$$

$$E_n=-\frac{\mu Z^2e^4}{2\hbar^2n^2},\ n=1,2,3,\cdots$$

耦合表象：

$$\Psi_{nljm}=R_{nl}(r)Y_{ljm}(\theta,\varphi,s_z)$$

$$\left|j_1,j_2,j,m\right\rangle\quad\Rightarrow\left|n,j_1,j_2,j,m\right\rangle$$

$$j_1=l,\ j_2=s=1/2\quad\Rightarrow\left|n,l,1/2,j,m\right\rangle$$

原来简并的E_n能级因$L-S$耦合而分裂

当然：$\Psi_{nljm}(r,\theta,\varphi,s_z)$与$\psi_{nlm_lm_s}(r,\theta,\varphi,s_z)$

这两种表象可以通过一个幺正变换进行联系

计算能量一级修正

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2)$$

本征方程 $(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n$

因为H_0的本征值是简并的，因此需要使用简并微扰法求解。

$$\psi_n = \sum_{ljm} C_{ljm}\psi_{nljm}$$

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

$$H'_{l'j'm',ljm} = \left\langle n,l',\tfrac{1}{2},j',m' \middle| \hat{H}' \middle| n,l,\tfrac{1}{2},j,m \right\rangle$$

计算此矩阵元...

简并微扰论回顾

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

$$[\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}]\left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3, \cdots, f$$

$$H'_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_{n\alpha}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \phi_{n\beta}^{(0)} \right\rangle$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & \cdots \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{f1} & H'_{f2} & \cdots & H'_{ff} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow E_{nk}^{(1)}, \quad k = 1, 2, \ldots, f$$

$$\sum_{\alpha=1}^{f} [H'_{\beta\alpha} - E_{nk}^{(1)} \delta_{\beta\alpha}] c_{\alpha k}^{(0)} = 0$$

零级态矢：$\left|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} c_{\alpha k}^{(0)} \left|\phi_{n\alpha}^{(0)}\right\rangle$

$$E_{nk} = E_n^{(0)} + E_{nk}^{(1)}, \quad k = 1, 2, \ldots, f,$$

$$H'_{l'j'm',ljm} = \langle n,l',\tfrac{1}{2},j',m' | \hat{H}' | n,l,\tfrac{1}{2},j,m \rangle, \quad \hat{H}' = \xi(r)\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2)$$

$$H'_{l'j'm',ljm} = \langle nl' | \xi(r) | nl \rangle \langle l',\tfrac{1}{2},j',m' | \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} | l,\tfrac{1}{2},j,m \rangle$$

$$= \langle nl' | \xi(r) | nl \rangle \langle l',\tfrac{1}{2},j',m' | \tfrac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \tfrac{3}{4}\hbar^2) | l,\tfrac{1}{2},j,m \rangle$$

$$= \langle nl' | \xi(r) | nl \rangle \tfrac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}]\hbar^2 \langle l',\tfrac{1}{2},j',m' | l,\tfrac{1}{2},j,m \rangle$$

$$= \langle nl' | \xi(r) | nl \rangle \tfrac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}]\hbar^2 \delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}$$

$$= \langle nl | \xi(r) \tfrac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}]\hbar^2 | nl \rangle \delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}$$

$$= H'_{nlj}\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm} \Rightarrow$$

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

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

$$[H'_{nlj} - E_n^{(1)}] = 0 \Rightarrow$$

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

$$= \left\langle nl \middle| \xi(r) \middle| nl \right\rangle \tfrac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}]\hbar^2$$

由上式给出的能量一级修正可以看出，L-S耦合使原来简并能级分裂开来，简并消除，但是是部分消除。这是因为$E_{nlj}^{(1)}$仍与 m 无关，同一j值，m 可取 $2j+1$个值，所以还有$2j+1$度简并。

求 $<\xi(r)>$ 若 $V(r)=-\dfrac{Ze^2}{r}$, 则 $\xi(r)=\dfrac{1}{2\mu^2c^2}\dfrac{1}{r}\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}=\dfrac{Ze^2}{2\mu^2c^2}\dfrac{1}{r^3}$

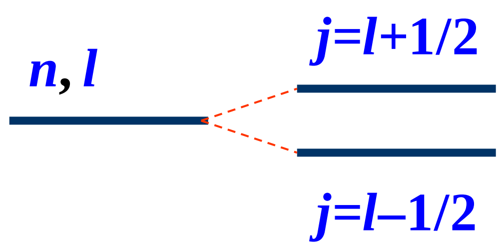
$$\langle nl|\xi(r)|nl\rangle=\int_0^\infty R_{nl}{}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r=\frac{Ze^2}{2\mu^2c^2}\int_0^\infty\frac{R_{nl}{}^2(r)}{r}\mathrm{d}r$$

$$=\frac{e^2}{2\mu^2c^2a^3}\frac{Z^4}{n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)},\ \text{其中}\ a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$E_{nlj}^{(1)}=\langle nl|\xi(r)|nl\rangle\tfrac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-\tfrac{3}{4}]\hbar^2$$

$$E_{nlj}=E_n^{(0)}+E_{nlj}^{(1)},\ j=l+s$$

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



这是两种不同自旋状态导致的能级分裂(由于存在自旋-轨道耦合)

其中, $\alpha=e^2/\hbar c=1/137$ 是精细结构常数。

精细光谱结构

对给定的 n, l 值， → $j = l \pm (1/2)$有二值

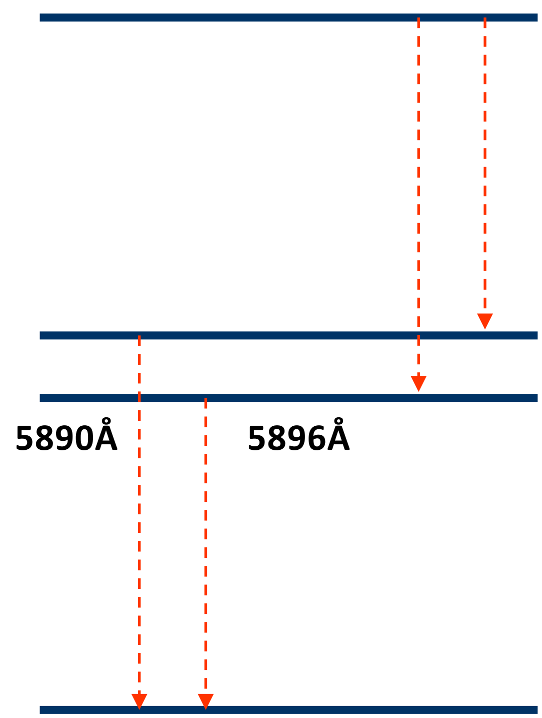
即：具有相同 n, l 的能级有二个，由于$\xi(r)$ 通常很小，这二个能级间距很小，产生精细光谱结构

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

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

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

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



钠原子 2p 项精细结构（L-S耦合导致的光谱分裂）

作业：1　求在自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 中，$\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 的不确定关系：

$$\overline{(\Delta S_x)^2}\,\overline{(\Delta S_y)^2} = ?$$

2.求出 $\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$ 的矩阵形式

3.证明：$\boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}$

4.　试述电子自旋理论的实验基础有哪些？

5.已知氢子处于状态

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\psi_{210} + \frac{\sqrt{2}}{3}\psi_{310} \\ -\frac{2}{3}\psi_{100} \end{pmatrix}$$

求能量 E 及自旋 Z 分量的可能值和平均值

例　求在自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 中，$\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 的不确定关系：

$$\overline{(\Delta S_x)^2}\,\overline{(\Delta S_y)^2} = ?$$

解：在 $\hat{S}_z$ 表象中 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$、$\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 的矩阵表示分别为

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

∴ 在 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 态中

$$\overline{S_x} = \chi_{\frac{1}{2}}^{+} S_x \chi_{\frac{1}{2}} = (1 \quad 0)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\overline{S_x^2} = \chi_{\frac{1}{2}}^{+} \hat{S}_x^2 \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix}0 & 1 \\ 1 & 0\end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix}0 & 1 \\ 1 & 0\end{pmatrix} \begin{pmatrix}1 \\ 0\end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\overline{(\Delta S_x)^2} = \overline{S_x^2} - \overline{S_x}^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\overline{S_y} = \chi_{\frac{1}{2}}^{+} \hat{S}_y \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix}0 & -i \\ i & 0\end{pmatrix} \begin{pmatrix}1 \\ 0\end{pmatrix} = 0$$

$$\overline{S_y^2} = \chi_{\frac{1}{2}}^{+} \hat{S}_y^2 \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix}0 & -i \\ i & 0\end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix}0 & -i \\ i & 0\end{pmatrix} \begin{pmatrix}1 \\ 0\end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\overline{(\Delta S_y)^2} = \overline{S_y^2} - \overline{S_y}^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\overline{(\Delta S_x)^2}\,\overline{(\Delta S_y)^2} = \frac{\hbar^4}{16}$$