旋转矩阵与
旋-轨耦合项
$\vec{s}\cdot\vec{l}$ 的计算

旋转矩阵与旋-轨耦合项 $\vec{s}\cdot\vec{l}$ 的计算

2023.03.24

Euler 角与旋转矩阵

从群论角度考虑，旋-轨耦合效应会引入双值群 (Double group)[1]
双值群的生成元可以通过自旋轴向确定的 Euler 角确定。

WIEN2k 软件在旋-轨耦合计算时，须指定磁化轴向，由此可确定 Euler 角

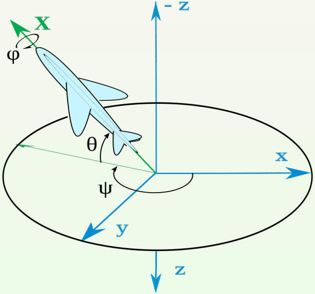

Fig.: The Euler angles yaw aircraft-principal axes orientation Cartesian coordingate system.

[1] 轨道角动量是三维空间的连续旋转本征值，可用 SO(3) 群表示; 自旋角动量则是二维复矢量的幺正群，用 SU(2) 群表示。两个群的 Lie 代数同构，但 Lie 群群元是一对二的关系。而点群都是 SO(3) 群的子群，因此不能用来描述 SU(2) 群，从而引入双值群

Euler 角表示的旋转操作

简要说明如下: 旋-轨耦合引入 Möbius 变换，用 Euler angles 表示为

$$\Pi_u(g_\phi) = \Pi_u\left[\begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\right] = \pm\begin{pmatrix}e^{i\frac{\phi}{2}} & 0\\ 0 & e^{-i\frac{\phi}{2}}\end{pmatrix}$$

$$\Pi_u(g_\theta) = \Pi_u\left[\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta\\ 0 & \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}\right] = \pm\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2} & i\sin\frac{\theta}{2}\\ i\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$$

应用 Euler angles，可以定义旋转操作

$$g(\phi,\theta,\psi) = g_\phi g_\theta g_\psi = \begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta\\ 0 & \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\psi & -\sin\psi & 0\\ \sin\psi & \cos\psi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\cos\phi\cos\psi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi & -\cos\phi\sin\psi - \cos\theta\sin\phi\cos\psi & \sin\phi\sin\theta\\ \sin\phi\cos\psi + \cos\theta\cos\phi\sin\psi & -\sin\phi\sin\psi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi & -\cos\phi\sin\theta\\ \sin\psi\sin\theta & \cos\psi\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}$$

因此 SU(2) 群的生成元用 Euler 角表示

Euler 表示的旋转操作

$$\Pi_u(g(\phi,\theta,\psi)) = \pm \begin{pmatrix} e^{i\frac{\phi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\phi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & i\sin\frac{\theta}{2} \\ i\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\psi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\psi}{2}} \end{pmatrix}$$

$$= \pm \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\phi+\psi}{2}} & i\sin\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\phi-\psi}{2}} \\ i\sin\frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\phi-\psi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\phi+\psi}{2}} \end{pmatrix}$$

为简化表示，习惯上将生成元记作

$$\pm\Pi_u(g_{\alpha,\beta}) = \pm \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\overline{\beta} & \overline{\alpha} \end{pmatrix} \in \mathrm{SU}(2)$$

不难看出有

$$\cos\frac{\theta}{2} = |\alpha|, \qquad \sin\frac{\theta}{2} = |\beta|, \qquad (0 \leqslant \theta \leqslant \pi)$$

$$\frac{\phi+\psi}{2} = \arg\alpha, \qquad \frac{\psi-\phi}{2} = \arg\beta$$

如果将 $\Pi(g_{\alpha,\beta})$ 代入 $\Pi_u(g(\phi,\theta,\psi))$ 则可将空间旋转操作 $g(\phi,\theta,\psi)$ 用复数形式的 α,β 表示为

$$g_{\alpha,\beta} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(\alpha^2-\beta^2+\overline{\alpha^2}-\overline{\beta^2}\right) & \frac{i}{2}\left(-\alpha^2-\beta^2+\overline{\alpha^2}+\overline{\beta^2}\right) & -\alpha\beta-\overline{\alpha}\overline{\beta} \\ \frac{i}{2}\left(\alpha^2-\beta^2-\overline{\alpha^2}+\overline{\beta^2}\right) & \frac{1}{2}\left(\alpha^2+\beta^2+\overline{\alpha^2}+\overline{\beta^2}\right) & -i\left(+\alpha\beta-\overline{\alpha}\overline{\beta}\right) \\ \alpha\overline{\beta}+\overline{\alpha}\beta & i\left(-\alpha\overline{\beta}+\overline{\alpha}\beta\right) & \alpha\overline{\alpha}-\beta\overline{\beta} \end{pmatrix}$$

利用 Euler 角清楚地表明: SO(3) 与 SU(2) 构成满射同态群

$$\begin{cases} p: & \mathrm{SU}(2) \to \mathrm{SO}(3) \\ \Pi_u(\pm g_{\alpha\beta}) \to g_{\alpha\beta} \end{cases}$$

旋-轨耦合项的贡献

考虑旋-轨耦合后 Hamiltonian 的修正为

$$H_{\mathrm{SO}} = \frac{h}{2Mc^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\vec{s}\cdot\vec{l}$$

算符 $\vec{s}\cdot\vec{l}$ 主要作用于波函数的角度和自旋部分，即

$$\mathrm{SO}_{m_1,m_2,\sigma_1,\sigma_2,L} = \langle\sigma_1|\langle y_{l,m_1}|\hat{S}\cdot\hat{L}|y_{l,m_2}\rangle|\sigma_2\rangle = \langle\sigma_1|\hat{S}|\sigma_2\rangle\langle y_{l,m_1}|\hat{L}|y_{l,m_2}\rangle$$

因此可分别计算 $\langle y_{l,m_1}|\hat{l}|y_{l,m_2}\rangle$ 和 $\langle\sigma_1|\hat{s}|\sigma_2\rangle$:
利用升降算符与复数表示的球谐函数的关系

$$\begin{aligned}
\hat{L}_{-}y_{l,m} &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}y_{l,m-1} = & \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}y_{l,m-1} \\
\hat{L}_{+}y_{l,m} &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}y_{l,m+1} = & \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}y_{l,m+1}
\end{aligned}$$

这里 $y_{l,m}$ 表示复数表示的球谐函数。

旋-轨耦合项的贡献

旋转矩阵与
旋-轨耦合项
$\vec{s}\cdot\vec{l}$ 的计算

类似地，自旋角动量的升降算符为

$$\begin{aligned}\hat{S}_- &= \hat{S}_x - \mathrm{i}\hat{S}_y \\ \hat{S}_+ &= \hat{S}_x + \mathrm{i}\hat{S}_y\end{aligned}$$

因此直角坐标系下的自旋算符用升降算符表示为

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \\ \hat{S}_y &= \frac{1}{2\mathrm{i}}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)\end{aligned}$$

根据上述讨论，$\vec{s}\cdot\vec{l}$ 可表示为:

$$\begin{pmatrix} \langle\alpha|\mathrm{SO}|\alpha\rangle & \langle\alpha|\mathrm{SO}|\beta\rangle \\ \langle\beta|\mathrm{SO}|\alpha\rangle & \langle\beta|\mathrm{SO}|\beta\rangle \end{pmatrix}$$

这里 SO 略去角动量下标，表示将 $\vec{s}\cdot\vec{l}$ 展开后的形式

旋-轨耦合项的贡献

根据升降算符的关系，不难看出，$\vec{s}\cdot\vec{l}$ 的矩阵表示中

1. 电子自旋 z 方向分量，对矩阵的对角元有贡献
2. 电子自旋在 x 与 y 方向分量，将对矩阵的非对角元有贡献

自旋角动量是二维复矢量的幺正群，用 $\mathrm{SU}(2)$ 群表示，指定磁化轴向后，$\mathrm{SU}(2)$ 群的生成元可由 Euler 角表示的旋转矩阵 Π_u 表示，

$$\vec{s}\cdot\vec{l} = \Pi_u^* \vec{s}\cdot\vec{l}_{\mathrm{orig}} \Pi_u$$

具体地，针对各类 l 和 s 的组合，$\vec{s}\cdot\vec{l}$ 矩阵的形式有 (单位是 $\hbar^2$)

- $\Delta m_s = 0$ & $\Delta m = 0$，矩阵对角元有贡献项，形如

$$\Pi_u^* \begin{pmatrix} \frac{m_l}{2} & 0 \\ 0 & \frac{m_l}{2} \end{pmatrix} \Pi_u$$

- $|\Delta m_s| = 1$ & $|\Delta m| = 1$，矩阵非对角元有贡献项，形如

$$\Pi_u^* \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)}}{2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Pi_u \quad \text{和} \quad \Pi_u^* \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)}}{2} & 0 \end{pmatrix} \Pi_u$$

具体可根据 l, m_l, s, m_s 允许的组合依次类推

谢谢大家！