第五章 自旋与角动量初步

一、电子自旋的实验依据

1 Stern-Gerlach实验

1.1 轨道磁矩

- 玻尔磁子：$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- 轨道磁矩：$\hat{\vec{\mu}}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{L}}$

1.2 结论

- 原子在磁场中的取向是量子化的；
- 除轨道角动量外，电子还具有角量子数S=1/2的自旋角动量。

二、电子自旋的描述与自旋算符

1 电子自旋假设

- 电子存在一种内禀的自旋运动，响应地有自旋角动量和自旋磁矩；
- 若S为电子的自旋量子数，则自旋角动量$\vec{S}$的大小为$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$；
- 电子自旋角动量相对外磁场的取向是空间量子化的。特别的，其在z方向的投影只能取两个值，即$S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$

2 自旋算符

2.1 自旋算符

- $\hat{\vec{S}} = \vec{i}\hat{S}_x + \vec{j}\hat{S}_y + \vec{k}\hat{S}_z$
- $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$

2.2 对易关系

- $\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar\hat{\vec{S}}$
- $\begin{cases} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \end{cases}$
- $[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$

2.3 共同本征态

- $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$的共同本征态为$|Sm\rangle$
- 自旋量子数：$S = 0, 1/2, 1, 3/2, \cdots$
- 自旋磁量子数：$m = -S, -S+1, \cdots, S-1, S$
- 本征方程：

$$\begin{cases} \hat{S}^2|Sm\rangle = S(S+1)\hbar^2|Sm\rangle \\ \hat{S}_z|Sm\rangle = m\hbar|Sm\rangle \end{cases}$$

2.4 电子自旋情况

- $S = \frac{1}{2}, m = \pm\frac{1}{2}$
- $\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}$
- $\hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4}$
- 共同本征态：$|Sm\rangle = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |\pm\rangle$

3 泡利算符

3.1 泡利算符

- $\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}$
- $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1$
- $\hat{\sigma}^2 = 3$

3.2 对易关系

- $\hat{\vec{\sigma}} \times \hat{\vec{\sigma}} = 2i\hat{\vec{\sigma}}$
- $\begin{cases} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\hat{\sigma}_x \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\hat{\sigma}_y \end{cases}$
- $[\hat{\sigma^2}, \hat{\sigma}_x] = [\hat{\sigma^2}, \hat{\sigma}_y] = [\hat{\sigma^2}, \hat{\sigma}_z] = 0$

3.3 反对易关系

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0 \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 0 \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 0 \end{cases}$$

3.4 分量关系

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_y \end{cases}$$

3.5 本征值

$\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$的本征值均为$\pm 1$。

3.6 泡利矩阵

- x分量：

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, |+\rangle_x = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}, |-\rangle_x = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}$$

- y分量：

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, |+\rangle_y = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2}i \end{bmatrix}, |-\rangle_y = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2}i \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}$$

- z分量：

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, |+\rangle_z = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, |-\rangle_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

4 电子自旋态

4.1 电子的二分量波函数

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) \end{bmatrix} = c_1\psi_1(\vec{r}, t) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + c_2\psi_2(\vec{r}, t) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

其中$\Psi_1(\vec{r}, t)$对应$S_z = \frac{\hbar}{2}$时的波函数，$\Psi_2(\vec{r}, t)$对应$S_z = -\frac{\hbar}{2}$时的波函数。

4.2 二分量波函数的性质

- 归一性：$\int \Psi^H \Psi d\tau = \int (|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2) d\tau = 1$
- 空间概率密度：$w(\vec{r}, t) = \Psi^H \Psi = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2$
- 自旋状态的概率：

$$\begin{cases} P(S_z = \frac{\hbar}{2}) = \int |\Psi_1|^2 d\tau = c_1^2 \\ P(S_z = -\frac{\hbar}{2}) = \int |\Psi_2|^2 d\tau = c_2^2 \end{cases}$$

4.4 非耦合状态

当自旋和轨道运动非耦合时，二分量波函数可以写为

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0(\vec{r}, t)\chi(s_z)$$

其中$\chi(s_z)$为电子的自旋波函数，可写为

$$\chi(s_z) = c_1\chi_{1/2}(s_z) + c_2\chi_{-1/2}(s_z)$$

5 电子磁矩

- 玻尔磁子：$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$
- 轨道磁矩：$\hat{\vec{\mu}}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{L}}$
- 自旋磁矩：$\hat{\vec{\mu}}_s = -\frac{2\mu_B}{\hbar}\hat{\vec{S}}$
- 电子磁矩与外磁场的相互作用能：$W = -(\hat{\vec{\mu}}_l + \hat{\vec{\mu}}_s) \cdot \vec{B}$

6 电子在外磁场中的运动

- 若忽略电子的轨道运动，则

$$\hat{H} = \mu_B(\hat{\sigma}_x B_x + \hat{\sigma}_y B_y + \hat{\sigma}_z B_z)$$

- 若外磁场沿(θ, φ)方向，则对应的本征态为

$$\begin{cases} |(\theta,\varphi)+\rangle = \begin{bmatrix} cos(\theta/2)e^{-i\varphi/2} \\ sin(\theta/2)e^{i\varphi/2} \end{bmatrix} \\ \\ |(\theta,\varphi)-\rangle = \begin{bmatrix} -sin(\theta/2)e^{-i\varphi/2} \\ cos(\theta/2)e^{i\varphi/2} \end{bmatrix} \end{cases}$$

- 将初始状态用本征态展开：

$$\Psi(0) = c_1|(\theta,\varphi)+\rangle + c_2|(\theta,\varphi)-\rangle$$

- 则t时刻自旋状态为

$$\Psi(t) = c_1 e^{-\frac{i\mu_B B_0}{\hbar}t}|(\theta,\varphi)+\rangle + c_2 e^{\frac{i\mu_B B_0}{\hbar}t}|(\theta,\varphi)-\rangle$$

- t时刻自旋状态为ψ的概率为

$$P(\Psi(t) = \psi) = \langle\psi|\Psi(t)\rangle$$

三、角动量的合成

1 角动量的合成规则

1.1 总角动量

设角动量$\hat{\vec{J}}_1$和$\hat{\vec{J}}_2$相互独立，即它们的各分量是互相对易的，也即

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0 \quad i, j = x, y, z$$

则矢量和$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$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

$$\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar\hat{\vec{J}}$$

1.2 对易关系

- $[\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = 0$
- $[\hat{\vec{J}}, \hat{J}_1^2] = [\hat{\vec{J}}, \hat{J}_2^2] = 0$
- $[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = 0$

1.3 力学量完全集

- 非耦合表象：$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$
- 耦合表象：$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$

2 非耦合表象和耦合表象

2.1 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：$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$
- 维数：$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$

- 封闭关系：

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}|j_1m_1j_2m_2\rangle\langle j_1m_1j_2m_2|=I$$

- 本征方程：

$$\begin{cases}\hat{J}_1^2|j_1m_1j_2m_2\rangle=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1m_1j_2m_2\rangle\\ \hat{J}_{1z}|j_1m_1j_2m_2\rangle=m_1\hbar|j_1m_1j_2m_2\rangle\\ \hat{J}_2^2|j_1m_1j_2m_2\rangle=j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1m_1j_2m_2\rangle\\ \hat{J}_{2z}|j_1m_1j_2m_2\rangle=m_2\hbar|j_1m_1j_2m_2\rangle\end{cases}$$

2.2 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：$|j_1j_2jm\rangle$
- 维数：$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}}(2j+1)=(2j_1+1)(2j_2+1)$
- 封闭关系：

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}}\sum_{m=-j}^{j}|j_1j_2jm\rangle\langle j_1j_2jm|=I$$

- 本征方程：

$$\begin{cases}\hat{J}_1^2|j_1j_2jm\rangle=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle\\ \hat{J}_2^2|j_1j_2jm\rangle=j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle\\ \hat{J}^2|j_1j_2jm\rangle=j(j+1)\hbar^2|j_1j_2jm\rangle\\ \hat{J}_z|j_1j_2jm\rangle=m\hbar|j_1j_2jm\rangle\end{cases}$$

2.3 表象变换

- 矢量耦合系数：

$$C_{j_1m_1j_2m_2}^{jm}=\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle$$

- 表象变换：

$$\begin{aligned}|j_1j_2jm\rangle&=\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}|j_1m_1j_2m_2\rangle\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle\\&=\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}C_{j_1m_1j_2m_2}^{jm}|j_1m_1j_2m_2\rangle\end{aligned}$$

3 总角动量的本征值谱

- $m=m_1+m_2$
- $j_{max}=j_1+j_2$
- $j_{min}=|j_1-j_2|$
- $j=|j_1-j_2|,|j_1-j_2|+1,\cdots,j_1+j_2$

四、全同粒子体系

1 多粒子体系的描写

1.1 波函数

$$\Psi=\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N;t)$$

1.2 哈密顿量

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^N-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+U(q_1,q_2,\cdots,q_N;t)$$

1.3 薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi$$

2 全同性假设

- 全同粒子：全部内禀性质完全相同的一类微观粒子。

- 全同性假设：全同粒子体系中任一两个粒子交换都不改变体系的物理状态。

3 交换算符与对称性

3.1 交换算符

- 定义：对$\forall i \neq j$有

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_i, \cdots, q_j) = \Psi(q_j, \cdots, q_i)$$

- 性质：$\hat{P}_{ij}$是幺正厄米算符。
- 对称性：

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \begin{cases} \Psi & \text{对称波函数} \\ -\Psi & \text{反对称波函数} \end{cases}$$

3.2 玻色子

- 交换对称性：$\hat{P}_{ij}\Psi^S = \Psi^S$
- 自旋量子数为整数：$S_b = m\hbar$
- 满足对易规则：$[b(\vec{q}_1), b(\vec{q}_2)] = 0$
- 实例：光子，α粒子

3.3 费米子

- 交换反对称性：$\hat{P}_{ij}\Psi^A = -\Psi^A$
- 自旋量子数为半整数：$S_f = (m + \frac{1}{2})\hbar$
- 满足反对易规则：$\{f(\vec{q}_1), f(\vec{q}_2)\} = 0$
- 实例：电子，质子，中子

3.4 复合粒子

- 多个玻色子构成玻色子
- 偶数个费米子构成玻色子
- 奇数个费米子构成费米子

4 全同粒子体系哈密顿量

- 性质：任意交换两个全同粒子，体系的哈密顿量不变
- 公式：

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^H = \hat{H} \Leftrightarrow [\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$$

5 对称与反对称波函数

5.1 单粒子近似

对于无耦合体系，其总波函数为单个粒子波函数的乘积

$$\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = \Psi_1(q_1)\Psi_2(q_2)\cdots\Psi_N(q_N)$$

5.2 两粒子体系

- 玻色子：

$$\begin{cases} \Psi_{kk}^S(q_1, q_2) = \psi_k(q_1)\psi_k(q_2) \\ \Psi_{k_1k_2}^S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{k1}(q_1)\psi_{k2}(q_2) + \psi_{k1}(q_2)\psi_{k2}(q_1)] \end{cases}$$

- 费米子：$k_1 \neq k_2$时

$$\Psi_{k_1k_2}^A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{k1}(q_1)\psi_{k2}(q_2) - \psi_{k1}(q_2)\psi_{k2}(q_1)]$$

5.3 N粒子体系

- 玻色子：

$$\begin{aligned} &\Psi_{n_1\cdots n_N}^S(q_1, \cdots, q_N) \\ &= \sqrt{\frac{\prod_i n_i!}{N!}}\sum_P P[\psi_{k_1}(q_1)\cdots\psi_{k_N}(q_N)] \end{aligned}$$

- 费米子：

$$\Psi^A_{k_1\cdots k_N}(q_1,\cdots,q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{k_1}(q_1) & \psi_{k_1}(q_2) & \cdots & \psi_{k_1}(q_N) \\ \psi_{k_2}(q_1) & \psi_{k_2}(q_2) & \cdots & \psi_{k_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_N}(q_1) & \psi_{k_N}(q_2) & \cdots & \psi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}$$

5.4 泡利不相容原理

不可能有两个或更多费米子处于完全相同的量子状态。

五、自旋单态、三重态及纠缠态

1 单体近似下的电子自旋函数

1.1 单体近似

$$\chi(s_{1z},s_{2z}) = \chi_{m_{s1}}(s_{1z})\chi_{m_{s2}}(s_{2z})$$

其中$m_{s1},m_{s2}=\pm 1/2$

1.2 对称与反对称自旋函数

$$\begin{cases} \chi_S^{(1)} = \chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z}) \\ \chi_S^{(2)} = \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) \\ \chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) - \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})] \\ \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{1/2}(s_{1z})\chi_{-1/2}(s_{2z}) + \chi_{-1/2}(s_{1z})\chi_{1/2}(s_{2z})] \end{cases}$$

1.3 性质

- $\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)},\chi_A$组成正交归一系；
- $\chi_S^{(1)},\chi_S^{(2)},\chi_S^{(3)},\chi_A$是$\hat{S}^2,\hat{S}_z$的本征态，可作为耦合表象$\{\hat{S}_1^2,\hat{S}_2^2,\hat{S}^2,\hat{S}_z\}$的基底。

2 三重态和单态

- 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。
- 本征值：

本征态	$\hat{S}^2$本征值	$\hat{S}_z$本征值
$\chi_S^{(1)}$	$2\hbar^2$	$\hbar$
$\chi_S^{(2)}$	$2\hbar^2$	$-\hbar$
$\chi_S^{(3)}$	$2\hbar^2$	0
χ_A	0	0