角动量的耦合

两粒子的自旋态

角动量的耦合

精细结构和超精细结构

- 18:16:06

电子的波函数

Dirac方程

$$\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}-\vec{\alpha}\cdot\nabla-\frac{imc}{\hbar}\beta\right)\psi(\vec{r},t)=0$$

$$\beta=\begin{pmatrix}\mathbf{1}_{2\times2} & \mathbf{0}_{2\times2}\\ \mathbf{0}_{2\times2} & -\mathbf{1}_{2\times2}\end{pmatrix},\qquad \alpha_j=\begin{pmatrix}\mathbf{0}_{2\times2} & \sigma_j\\ \sigma_j & \mathbf{0}_{2\times2}\end{pmatrix}$$

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\sigma_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\sigma_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$\psi(\vec{r},t)=\begin{pmatrix}\psi_1(\vec{r},t)\\ \psi_2(\vec{r},t)\\ \psi_3(\vec{r},t)\\ \psi_4(\vec{r},t)\end{pmatrix}$$

求解Dirac方程，
后两个为小分量，正比于v/c

低能时，
可忽略自旋轨道耦合
和波函数的小分量

这时可分离变量，

$$\boldsymbol{\psi}\approx \boldsymbol{f}(\boldsymbol{t})\boldsymbol{u}(\vec{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{\chi}(\boldsymbol{m_s})$$

自旋波函数与时空坐标无关，

$$\boldsymbol{\chi}(\boldsymbol{m_s})=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\chi_1}\\ \boldsymbol{\chi_2}\end{pmatrix}$$

- 18:16:08

单个电子的自旋波函数

自旋波函数是旋量，相应的自旋算符表示是

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

$$\hat{\vec{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = s(s+1)\hbar^2 \mathbf{1}_{2\times 2}$$

算符$\{\hat{\vec{s}}^2, \hat{s}_z\}$对易，有共同本征态（本征矢）：

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \qquad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$s = \frac{1}{2}; \; m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

$$\hat{\vec{s}}^2 \chi_{m_s} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2 \chi_{m_s}, \qquad \hat{s}_z \chi_{m_s} = m_s \hbar \chi_{m_s}$$

两电子的自旋状态

用并矢(直积)来表示4个基矢，直积符号会省写，

$$|s_1, m_{s_1}\rangle \otimes |s_2, m_{s_2}\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

一般会简写为一个ket，

$$|s_1, m_{s_1}; s_2, m_{s_2}\rangle \equiv |s_1, m_{s_1}\rangle \otimes |s_2, m_{s_2}\rangle$$

$$= \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

两态系统（二维线性空间）的态矢常用上下箭头表示，

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

两个电子的自旋波函数的完备基：

$$|\uparrow\uparrow\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$$

两电子的自旋算符

双电子的自旋态完备基：

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

第一个电子的自旋值，与第二个电子自旋状态无关
因此直积一个单位矩阵

第一个电子的自旋算符

$$\hat{s}_x^{(1)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\qquad \hat{s}_y^{(1)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\qquad \hat{s}_z^{(1)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$$

第二个电子的自旋算符

$$\hat{s}_x^{(2)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\qquad \hat{s}_y^{(2)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\qquad \hat{s}_z^{(2)}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

作用于波函数，

$$\hat{s}_z^{(1)}|\downarrow\uparrow\rangle=\left\{\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\right\}\left\{\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right\}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

$$=\frac{\hbar}{2}(-1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes(+1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=-\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=-\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}_z^{(2)}|\downarrow\uparrow\rangle=\left\{\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right\}\left\{\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right\}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

$$=\frac{\hbar}{2}(+1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes(+1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=+\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=+\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\uparrow\rangle$$

直积态不是总自旋角动量本征态

总自旋角动量算符

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

例如

$$\hat{S}_x = \hat{s}_{1x} + \hat{s}_{2x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}, \cdots$$

总自旋模平方为

$$\hat{\vec{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{\vec{s}}_1^2 + \hat{\vec{s}}_2^2 + 2\hat{\vec{s}}_1\cdot\hat{\vec{s}}_2 = 2\times\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$$
$$+2\cdot\frac{1}{4}\hbar^2\left\{\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\right\}$$

计算直积态的总自旋

$$\hat{\vec{S}}^2|\downarrow\uparrow\rangle =$$
$$\left\{\frac{3}{2}\hbar^2\mathbf{1}_{2\times2}\otimes\mathbf{1}_{2\times2} + \frac{1}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} + \frac{1}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix} + \frac{1}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\right\}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle \not\propto |\downarrow\uparrow\rangle$$

$$\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle, \qquad \hat{\vec{S}}^2|\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle,$$
$$\hat{\vec{S}}^2|\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle, \qquad \hat{\vec{S}}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle$$

- 18:16:10

总自旋$\vec{S}^2$的本征态

$\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle$, $\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle$, $\hat{\vec{S}}^2|\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle$, $\hat{\vec{S}}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle$

如果取直积空间的四个基矢依次为

$$|\uparrow\uparrow\rangle \to \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\quad |\uparrow\downarrow\rangle \to \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\quad |\downarrow\uparrow\rangle \to \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\quad |\downarrow\downarrow\rangle \to \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

那么总自旋矩阵是

$$\hat{\vec{S}}^2 = \hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}$$

$$\det\left(\hat{\vec{S}}^2 - \lambda\mathbf{1}_{4\times4}\right) = 0 \Rightarrow \lambda = 0,2\hbar^2$$

$\hat{\vec{S}}^2$有本征值$0\hbar^2 \equiv 0\cdot(0+1)\hbar^2$（单根），
对应本征矢$(0,1,-1,0)$；
和本征值$2\hbar^2 \equiv 1\cdot(1+1)\hbar^2$（三重根），
对应本征矢$(1,0,0,0),(0,1,1,0),(0,0,0,1)$.

基矢的排序没有实际意义，
在量子力学中直接写成

$$\hat{\vec{S}}^2(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0$$

$$\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle,\quad \hat{\vec{S}}^2(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 2\hbar^2(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle),\quad \hat{\vec{S}}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle$$

总自旋S_z的本征态

$$\hat{s}_z^{(1)}|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle = m_{s_1}\hbar|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle \qquad \hat{s}_z^{(2)}|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle = m_{s_2}\hbar|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{S}_z|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle = \left(\hat{s}_z^{(1)} + \hat{s}_z^{(2)}\right)|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle = (m_{s_1} + m_{s_2})\hbar|s_1 m_{s_1}; s_2 m_{s_2}\rangle$$

$\hat{\vec{S}}^2$的本征矢，刚好也是$\hat{S}_z$的本征矢：

$$\hat{S}_z(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \hat{S}_z|\uparrow\downarrow\rangle - \hat{S}_z|\downarrow\uparrow\rangle = \left\{\frac{1}{2}\hbar + \left(-\frac{1}{2}\hbar\right)\right\}|\uparrow\downarrow\rangle - \left\{\left(-\frac{1}{2}\hbar\right) + \frac{1}{2}\hbar\right\}|\downarrow\uparrow\rangle = 0\hbar(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\hat{S}_z|\uparrow\uparrow\rangle = \left\{\frac{1}{2}\hbar + \frac{1}{2}\hbar\right\}|\uparrow\uparrow\rangle = +1\hbar|\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \hat{S}_z|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{S}_z|\downarrow\uparrow\rangle = \left\{\frac{1}{2}\hbar + \left(-\frac{1}{2}\hbar\right)\right\}|\uparrow\downarrow\rangle + \left\{\left(-\frac{1}{2}\hbar\right) + \frac{1}{2}\hbar\right\}|\downarrow\uparrow\rangle = 0\hbar(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\hat{S}_z|\downarrow\downarrow\rangle = \left\{\left(-\frac{1}{2}\hbar\right) + \left(-\frac{1}{2}\hbar\right)\right\}|\downarrow\downarrow\rangle = -1\hbar|\downarrow\downarrow\rangle$$

源于两个算符对易：$\left[\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z\right] = 0$

- 18:16:11

归一化后的$\{\vec{S}^2, S_z\}$共同本征态

$$|S=0, M_S=0\rangle = |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right]$$

单态的自旋波函数交换反对称

$$|S=1, M_S=1\rangle = |1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\chi_{11} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

$$|S=1, M_S=0\rangle = |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right]$$

$$|S=1, M_S=-1\rangle = |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$\chi_{1,-1} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

三重态的自旋波函数交换对称

是总自旋算符$\{\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z\}$的共同本征矢，

$$\hat{\vec{S}}^2|SM_S\rangle = S(S+1)\hbar^2|SM_S\rangle, \qquad \hat{S}_z|SM_S\rangle = M_S\hbar|SM_S\rangle$$

或者写成

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_{SM_S} = S(S+1)\hbar^2\chi_{SM_S}, \qquad \hat{S}_z\chi_{SM_S} = M_S\hbar\chi_{SM_S}$$

四维线性空间可按本征值分解为特征子空间：

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0,1$$

- 18:16:11

自旋纠缠态

- 纠缠态（entangled states）：

不能写成两个态矢直积，

$$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle),\qquad \chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle+|\downarrow\downarrow\rangle),\qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle-|\downarrow\downarrow\rangle)$$

如果测量其中一个粒子的自旋状态，

则另一个粒子的状态随之确定，无需测量

- 非纠缠态

能够写成两个态矢的直积

$$(a|\uparrow\rangle+b|\downarrow\rangle)\otimes(c|\uparrow\rangle+d|\downarrow\rangle)=ac|\uparrow\uparrow\rangle+ad|\uparrow\downarrow\rangle+bc|\downarrow\uparrow\rangle+bd|\downarrow\downarrow\rangle$$

测量其中一个粒子的自旋状态，

另一个粒子的状态不能确定

- EPR佯谬 量子信息和量子计算 与之有关

角动量耦合理论

任意两个角动量相加，量子数关系为：

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{j}}_1 + \hat{\vec{j}}_2$$

$$\Rightarrow j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \cdots, j_1 + j_2;$$

$$m_j = m_{j_1} + m_{j_2}.$$

例：两个电子自旋相加，

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow s = 0, m_s = 0, \pm 1; s = 1, m_s = 0, \pm 1.$$

18:16:12

电子的总角动量

定义电子的总角动量

$$\hat{\vec{J}} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}}$$

转动算符

$$\hat{R}\left(\vec{\psi}\right) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\vec{J}}\cdot\vec{\psi}}$$

波函数的转动

$$\hat{R}(\vec{\psi})\begin{pmatrix}\Phi_1(\vec{r})\\ \Phi_2(\vec{r})\end{pmatrix} = e^{-i\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{\psi}}\begin{pmatrix}\Phi_1\left(R^{-1}(\vec{\psi})\vec{r}\right)\\ \Phi_2\left(R^{-1}(\vec{\psi})\vec{r}\right)\end{pmatrix}$$

总角动量的对易关系

$$\left[\hat{L}_j, \hat{L}_k\right] = i\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{L}_l$$

$$\left[\hat{s}_j, \hat{s}_k\right] = i\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{s}_l$$

$$\left[\hat{L}_j, \hat{s}_k\right] = 0$$

$$\Rightarrow \left[\hat{J}_j, \hat{J}_k\right] = i\hbar\varepsilon_{jkl}\hat{J}_l$$

用总角动量作用于$\left\{\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\vec{s}}^2, \hat{s}_z\right\}$的本征态（直积态）

$$|l, m_l; s, m_s\rangle \leftrightarrow Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{sm_s}$$

计算得：

$$\hat{\vec{J}}^2|l, m_l; s, m_s\rangle = \left(\vec{L} + \vec{s}\right)^2|l, m_l; s, m_s\rangle$$

$$= \left(l(l+1)\hbar^2 + \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 + 2\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{s}}\right)|l, m_l; s, m_s\rangle$$

$$\not\propto |l, m_l; s, m_s\rangle$$

可见这不是总角动量得本征态；$j(j+1)\hbar^2$有多种可能取值

总角动量量子数

总角动量是量子化的（来自对易关系，与系统的作用势无关）

$$\vec{J}^2 \sim j(j+1)\hbar^2, \qquad J_z \sim m_j \hbar$$

$$m_j = -j, -j+1, \cdots, j.$$

根据角动量耦合理论，有

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{j} = |\boldsymbol{l} - \boldsymbol{s}|, |\boldsymbol{l} - \boldsymbol{s}| + 1, \cdots, \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}.$$

电子自旋$s = 1/2$

$$\Rightarrow j = \begin{cases} l \pm \frac{1}{2}, & \text{if } l \neq 0; \\ \frac{1}{2}, & \text{if } l = 0. \end{cases}$$

氢原子的力学量完全集

$$\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{s}^2, J_z\}$$

互相对易；

$\hat{H}$中包含动能、势能，以及描述了精细结构的相对论修正。

波函数(包含自旋状态，两分量)

$$\psi_{njlsm_j}(r, \theta, \varphi) \sim \left| n, j, l, s = \frac{1}{2}, m_j \right\rangle$$

氢原子的精细结构*

相对论效应导致能级分裂：

$$\Delta E_{nj}=E_n\frac{\alpha^2Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)$$

原子中的相对论效应很小，无需精确求解Dirac方程

低速近似：在Schrödinger方程上作相对论修正

$$E_n\to E_{nj}=E_n+\Delta E_{nj}=E_n\left\{1+\frac{\alpha^2Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)\right\}$$

Dirac方程（库仑场）的严格解(Darwin,Gordon,1930)

$$E_{nj}=\frac{mc^2}{\sqrt{1+\frac{\alpha^2Z^2}{\left(n_r+\sqrt{(j+1/2)^2-\alpha^2Z^2}\right)^2}}}$$

其中$n_r=0,1,2,\cdots$为径向量子数，与主量子数n的关系为

$$n=n_r+j+\frac{1}{2}$$

$$\alpha\overset{\text{def}}{=}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}=\frac{1}{137.03599976(50)}$$

- 精细结构常数，无量纲
- 代表电磁相互作用的强度
- 较小，可微扰展开

核自旋与超精细结构*
Hyperfine structure

原子核对原子能级有影响：

- 原子核的电四极矩
- 原子核的自旋角动量导致的核磁矩

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

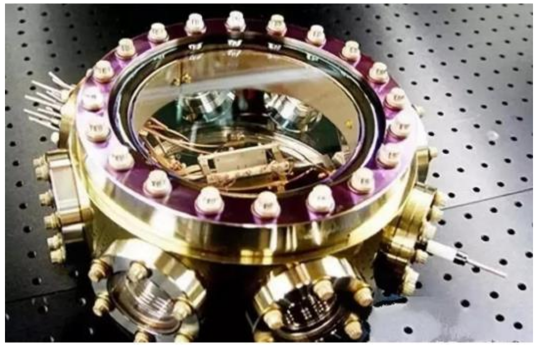
- 同位素移位效应

～精细结构能量的1/2000

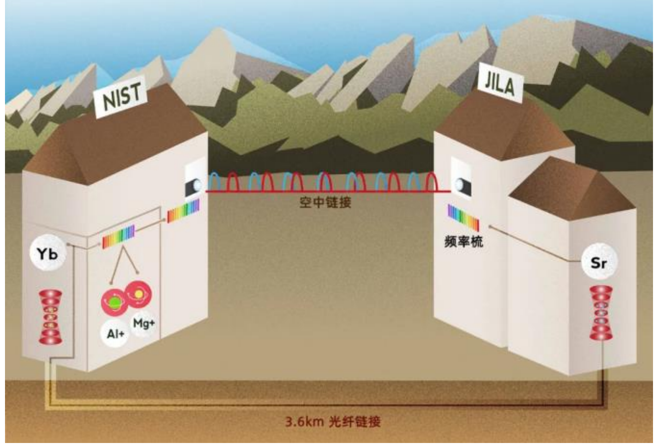
原子钟

时间的定义：

1秒＝^{133}Cs基态的两个超精细能级F=4和F=3之间跃迁振荡9192631770次所经历的时间



原子钟精度可达10^{-14}s



2021.3.24
NIST的研究人员以好于
8×10^{-18}
的精度测量了三对（镱-锶，镱-铝，铝-锶）原子钟的频率比

图片来源：N. Hanacek/NIST

• 18:16:13