

量子力学

第八章：自旋

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

xiaozg@ustc.edu.cn

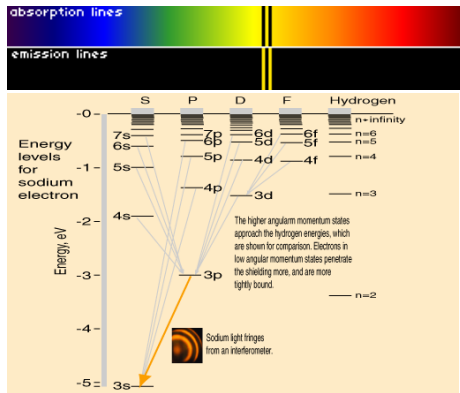
2019 年 12 月 3 日

新实验带来的挑战:

Bohr 的旧量子论提出后, 随着量子物理学的发展, 人们对于原子光谱的规律的认识逐渐深化, 促进实验工作的开展, 特别是光谱的精细结构和反常 Zeeman 效应:

- 碱金属原子光谱的双线结构. 碱金属, 类氢原子, 光谱应该跟氢原子讨论类似.

例如, 钠原子光谱中的黄线 ($\lambda \sim 589.3\text{nm}$), 如用分辨本领稍高的光谱仪进行观测, 就会发现它由两条谱线组成, $D_1(\lambda = 589.6\text{nm})$ 和 $D_2(\lambda = 589.0\text{nm})$.



- 反常 Zeeman 效应.

在弱磁场中原子光谱线的复杂分裂现象，特别是无磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂为偶数条谱线.

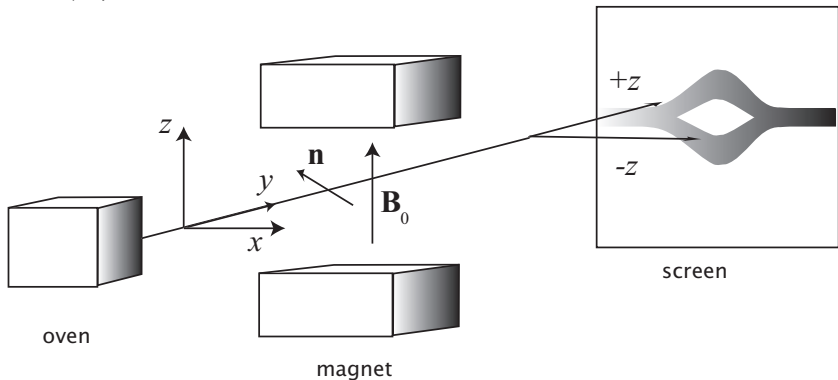
例如，钠光谱线 $D_1 \rightarrow 4$ 条， $D_2 \rightarrow 6$ 条.

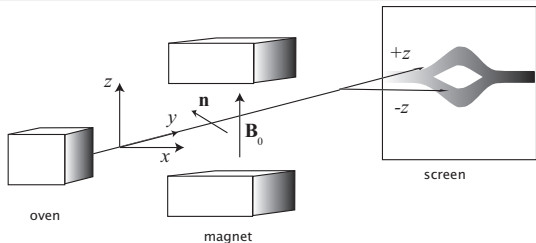


前面我们学习过的量子力学知识并不能解释上述光谱观测事实.

STERN-GELACH 实验

- 1 Stern-Gerlach 使用两块磁铁制备了一个沿 z 轴方向非均匀的静磁场.
- 2 让一束处于基态的银原子 (轨道角动量 $l=0$) 沿 y 轴方向射入磁场.
- 3 实验结果是原子束分裂为两束, 最后在观测屏上出现了两条斑纹.





- 按照经典电动力学，如果入射粒子具有内禀磁矩 μ (常数)，则当其处于非均匀磁场时将受到沿 z 轴方向的静磁力：

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\nabla \left[-\mu \cdot \mathbf{B} \right] = \mathbf{e}_3 \partial_z [\mu_z B_z] = \mathbf{e}_3 \mu_z \partial_z B_z$$

- 经典物理学中， μ_z 可以连续取值，因此预期在屏上将看到银原子沿 z 方向的连续分布。
- 若考虑量子化的轨道角动量， \hat{L}_z 取值 $m\hbar$ ， $m = -l, -l+1, \dots, l$ ，共 $2l+1$ 个取值，应该有奇数条线。 $l=0$ 应该只有一条线。
- 但实验结果是银原子束一分为二，表明电子的内禀磁矩沿 z 方向的分量是量子化的，只有两个可能的取值。
- 可以测出产生偏转所需的磁矩是一个波尔磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 。

银原子的磁矩主要是由最外层电子 ($5s$) 的磁矩决定的, 前面结果表明, 银原子基态电子 ($l=0$), 应当有当时未知的角动量。

- ① 套用前面有关轨道角动量的量子力学处理, 设电子未知的角动量相关的角量子数为 s , 即假设此角动量在 z 轴方向投影的可能取值为:

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \cdots, s-1, s$$

Stern-Gerlach 实验的结果是: $(2s+1) = 2$, 故:

$$s = \frac{1}{2}$$

- ② 电子此角动量在 z 轴方向投影的可能取值是:

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

相应地, 此角动量平方为:

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

UHLENBECK-GOUDSMIT 假设:

历史上,为了解释这些实验现象, G.E. Uhlenbeck 与 S.A. Goudsmit (1925) 提出了电子具有自旋角动量的假设:

- ① 与太阳系中地球的运动相似,原子中电子一方面绕原子核公转 (对应于电子的轨道角动量 \mathbf{L}), 一方面又有自转 (对应于电子的自旋角动量 \mathbf{S}).
- ② 电子自旋角动量角量子数为 $s = 1/2$ (俗称电子的自旋为 $1/2$), 在空间任何方向上的投影只有两个可能取值:

$$S_i = \pm \frac{\hbar}{2}$$

电子有与自旋相联系的自旋磁矩, $\mu_S = e\hbar/2mc$ (Bohr 磁子).
自旋角动量平方为:

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

- ③ 自旋磁矩比: $\mu_z/S_z = e/mc = ge/2mc$, $g_s = 2$ 。与轨道角动量比, $g_l = 1$ 。

说明:

Uhlenbeck-Goudsmit 假设的第一部分把电子自旋看成机械的自转、具有明显的轨道运动的色彩，因而是错误的。

理由如下:

- 设想电子是电荷均匀分布的金属小球，其半径为 r_e ，则按经典电磁学知其总的静电能为：

$$W = \int d^3x \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 = 2\pi\epsilon_0 \int_{r_e}^{\infty} dr r^2 \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e}$$

假设这个能量全部转化为了电子的静止质量，则有：

$$mc^2 = W, \quad \rightsquigarrow r_e = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 mc^2} \sim 1.41 \times 10^{-15} \text{ 米}$$

以 u 表示电子球表面上某点自转线速度的大小，则电子自转角动量的大小是： $S \sim mur_e$ 。若取 $S = \hbar/2$ ，则有：

$$u \sim \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2} \right) c \approx 137c$$

这个结果自然是荒谬的。

说明：

量子力学承认电子自旋的存在，但对电子自旋概念做了全新的理解：

电子的自旋角动量与自旋磁矩的存在，标志着电子还有一个新的内禀的自由度。更恰当地，它们应被称为是电子的内禀角动量和内禀磁矩。

小结:

- ① 实验表明, 同静质量、电荷等物理量一样, 自旋与内禀磁矩也是表征各种基本粒子 (电子, 质子, 中子等) 内禀属性的物理量.
- ② 粒子的自旋量子数 s 只能取值半奇数或整数 (包括零), 决定了相应的多粒子系统遵从 Fermi-Dirac 统计或 Bose-Einstein 统计.

电子自旋态波函数:

- 电子的自由度: 坐标空间的三个自由度 + 一个内禀自旋度, spin.
- 描写电子状态的波函数中必须包含自旋角动量投影这个变量 S_z .
因此, 计入了自旋后电子的波函数应该是 $\psi(\mathbf{r}, S_z)$.
- 与位置矢量 \mathbf{r} 不同, S_z 只能取 $\pm\hbar/2$ 两个离散值.
- 因此, 可以使用二分量矩阵波函数描写电子的状态:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix}$$

此式所示的波函数称为旋量波函数. 整个可归一化波函数空间是由模方可积复函数空间 \otimes 二维复向量空间 (旋量空间) 构成 — 考虑自旋后的 Hilbert 空间

- 或者我们用 Dirac 符号 $|\frac{1}{2}\rangle$ (或 $|\uparrow\rangle, |+\rangle$), 表示自旋 $S_z = \frac{\hbar}{2}$ 态; $|\frac{1}{2}\rangle$ (或 $|\downarrow\rangle, |-\rangle$),) 表示自旋 $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ 态,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \otimes \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \otimes \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$$

物理诠释:

- ① $|\psi(\mathbf{r}, +\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上 ($S_z = +\hbar/2$), 位置在 \mathbf{r} 处的概率密度. 而

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{r}, +\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向上的概率.

- ② $|\psi(\mathbf{r}, -\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下 ($S_z = -\hbar/2$), 位置在 \mathbf{r} 处的概率密度. 而

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{r}, -\hbar/2)|^2$$

表示电子自旋向下的概率.

计入自旋这个内禀自由度后，电子 (或其他自旋 $s = 1/2$ 的量子力学体系) 的完全波函数服从如下归一化条件：

$$\begin{aligned}
 & \sum_{S_z=\pm\hbar/2} \int d^3x |\psi(\mathbf{r}, S_z)|^2 \\
 &= \int d^3x \left[\left| \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \right|^2 + \left| \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \right|^2 \right] \\
 &= \int d^3x \left[\psi^*(\mathbf{r}, +\hbar/2), \psi^*(\mathbf{r}, -\hbar/2) \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad \cdot \begin{bmatrix} \psi(\mathbf{r}, +\hbar/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix} \\
 &= \int d^3x \psi^\dagger \psi \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

在某些特殊情况下 (例如, 哈密顿算符不含自旋变量, 或者哈密顿算符可以表示为空间坐标部分与自旋变量部分之和), 波函数可以分离变量:

$$\psi(\mathbf{r}, S_z, t) = \varphi(\mathbf{r}, t) \chi(S_z)$$

讨论:

① $\chi(S_z)$ 是描写自旋态的波函数, 其二分量旋量形式为:

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi(\hbar/2) \\ \chi(-\hbar/2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

式中 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 分别表示电子 $S_z = \pm\hbar/2$ 的概率.

② $\chi(S_z)$ 服从的归一化条件是:

$$|a|^2 + |b|^2 = \chi^\dagger \chi = 1$$

电子的自旋角动量算符:

用 $\hat{\mathbf{S}}$ 表示电子的自旋角动量算符.

- ① 作为力学量算符, $\hat{\mathbf{S}}$ 必须是 Hilbert 空间中的线性算符、且满足厄米条件:

$$\hat{\mathbf{S}}^\dagger = \hat{\mathbf{S}}$$

- ② 作为角动量算符, $\hat{\mathbf{S}}$ 还必须满足一般角动量算符都必须服从的对易关系:

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar\hat{\mathbf{S}}$$

此式用 Cartesian 直角坐标系中的分量算符表出, 即为:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

式中下指标的取值范围是 $i, j, k = 1, 2, 3$. 约定下指标 $1 \rightarrow x, 2 \rightarrow y, 3 \rightarrow z$


- ③ 整个 Hilbert 空间是空间部分 \mathcal{H}_1 和自旋部分 \mathcal{H}_2 的张量积空间 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, 空间部分的算符例如 \hat{L} 作用在 \mathcal{H}_1 上, 在 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 上实际上是 $\hat{L} \otimes \hat{I}_2$ 算符, 自旋算符 \hat{S} 作用到 \mathcal{H}_2 上, 实际上是 $\hat{I}_1 \otimes \hat{S}$. 一般省略 $\hat{I}_{1,2}$ 不写, \hat{L} 与 \hat{S} 显然对易。

电子自旋 $\hbar/2$, 引进 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$,

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$

- $\hat{\sigma}^\dagger = \hat{\sigma}$,
- 且自旋角动量算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 满足的对易关系可重新表达为:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

- 此外, 由于 \hat{S}_i 的本征值只能取 $\pm\hbar/2$, $\hat{\sigma}_i$ 的本征值也就只能取值 ± 1 . 

$$\hat{\sigma}_i^2 = I, \quad (i = 1, 2, 3.)$$

- 以上两条性质结合起来, 可以得到泡利算符 $\hat{\sigma}$ 的三个 Cartesian 分量算符彼此反对易:

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\delta_{ij}$$

两个算符的反对易关系定义为:

$$\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$$

检验：

现在举例验证泡利算符满足的反对易关系.

分别取下指标 $i=1$ 和 $j=2$ ，则对易关系 $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ 可写为：

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_3$$

注意到 $\hat{\sigma}_1^2 = I$ ，用 $\hat{\sigma}_1$ 分别左乘、右乘上式，得到：

$$\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 = 2i\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3$$

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_2 = 2i\hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1$$

此二式相加，即得：

$$0 = \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3 + \hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1 = \left\{ \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_3 \right\}$$

小结：

Pauli 算符的全部性质归纳如下：

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k, \quad \hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i$$

PAULI 表象:

Pauli 表象: 由于 $\sigma_3^2 = I$, 本征值 ± 1 , 选取 $\sigma_3 = \pm 1$ 的本征态作为基矢, 得到 Pauli 算符的一种矩阵表示, 其中 $\hat{\sigma}_3$ 表示为如下的 2×2 对角矩阵:

$$\sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

现在在 Pauli 表象中求 $\hat{\sigma}_1$ 的矩阵实现 σ_1 . 设, $\sigma_1 = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$

- 考虑到 $\sigma_3\sigma_1 = -\sigma_1\sigma_3$, 我们有: $\begin{bmatrix} a & b \\ -c & -d \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} a & -b \\ c & -d \end{bmatrix}$

所以, $a = d = 0$.

- 再考虑到厄米性要求, $\sigma_1^\dagger = \sigma_1$, 可得: $c = b^*$.
- 最后, 注意到 $\sigma_1^2 = 1$ 求得: $|b|^2 = 1 \rightsquigarrow b = e^{i\alpha}$, 这里的 α 为一实参数. 习惯上取 $\alpha = 0$, 故 $b = 1$.

从而在 Pauli 表象中, $\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

- 有了 σ_3 和 σ_2 后, σ_2 在 Pauli 表象中的矩阵实现就由代数关系唯一地确定:

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

即:

$$\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

- 总结:

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

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P148: 练习 1. 练习 2. (不要用具体的 Pauli 表象)

P168: 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5.

电子的总角动量:

如果把狭义相对论与量子力学结合起来, 研究中心力场 $V(r)$ 中电子的运动, 则可以发现: 在非相对论极限下, Hamilton 算符中将出现自旋、轨道耦合项, (托马斯 (Thomas) 耦合项)

$$\hat{H}' = \xi(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

式中

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

μ 为电子质量, c 为真空中的光速.

- 在处理正常 Zeeman 效应时, 由于外磁场很强, 自旋轨道之间的耦合可以忽略.
- 当外磁场很弱或根本不存在外磁场, 原子中电子所受到的自旋轨道耦合作用对于能级与光谱的影响就不应忽略. 事实上, 碱金属原子光谱的**双线结构**与弱磁场中的**反常 Zeeman 效应**都与上式所示的自旋轨道耦合 Hamilton 量有关.

考虑在中心力场 $V(r)$ 中运动的电子.

计及自旋轨道耦合 Hamilton 量之后, 由于

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] \neq 0, \quad [\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] \neq 0$$

电子的轨道角动量与自旋角动量各自都不是守恒量. 但是, 总角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 是守恒量:

$$[\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] = 0$$

验证:

- 注意到 $\hat{\mathbf{L}}$ 与 $\hat{\mathbf{S}}$ 分属不同的自由度, 彼此对易: $[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$, 有:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] &= [\hat{L}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j \hat{L}_j] \\ &= \hat{S}_j [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] \hat{L}_j \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} (\hat{S}_j \hat{L}_k + \hat{S}_k \hat{L}_j) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad [\hat{J}_i, \hat{H}] = 0 \end{aligned}$$

不难验证, $\hat{\mathbf{J}}$ 的确是角动量算符:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad [\hat{J}_i, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0$$

注意:

- ① 在计及自旋、轨道耦合的情形下, 虽然 $\hat{\mathbf{L}}$ 不再是守恒量算符, 但 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 仍是守恒量. 因为:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] = 0, \quad \rightsquigarrow [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{H}] = 0$$

- ② $\hat{\mathbf{J}}$ 守恒也可以由 $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$ 直接看出。

- ③ 中心力场中电子的能量本征态可以选择为对易守恒量完全集合

$$\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$$

的共同本征态.

下面就来求 $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 的共同本征态.

在 (θ, φ, s_z) 表象中, 设此共同本征态表示为:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1(\theta, \varphi) \\ \psi_2(\theta, \varphi) \end{bmatrix}$$

① 首先, Ψ 是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的本征态: $\hat{\mathbf{L}}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$. 这就意味着:

$$\hat{\mathbf{L}}^2\psi_1 = l(l+1)\hbar^2\psi_1, \quad \hat{\mathbf{L}}^2\psi_2 = l(l+1)\hbar^2\psi_2.$$

即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的属于同一本征值的本征态.

② 其次, 要求 Ψ 为 \hat{J}_3 的本征态: $\hat{J}_3\Psi = m_j\hbar\Psi$, 意味着:

$$\hat{L}_3 \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = m_j\hbar \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}$$

所以,

$$\hat{L}_3\psi_1 = (m_j - 1/2)\hbar\psi_1, \quad \hat{L}_3\psi_2 = (m_j + 1/2)\hbar\psi_2$$

即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 \hat{L}_3 的本征态, 但相应的本征值相差 \hbar .

所以, Ψ 应该更准确地写为:

$$\Psi = \begin{bmatrix} a Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ b Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{bmatrix}, \quad m = m_j - \frac{1}{2}$$

显然, 此波函数 Ψ 已经是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 \hat{J}_3 的共同本征态:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi, \quad \hat{J}_3 \Psi = (m + 1/2)\hbar \Psi$$

式中 $m = m_j - 1/2$.

最后, 要求 Ψ 同时也是 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 的本征态. 注意到在 Pauli 表象中,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 &= \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \\ &= \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar \sigma_i \hat{L}_i \\ &= \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar \hat{L}_3 & \hbar \hat{L}_- \\ \hbar \hat{L}_+ & \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar \hat{L}_3 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

式中

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$$

是用轨道角动量算符构造出来的两个非厄米算符.

不难验证:

$$\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_-, \quad [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{L}_{\pm}$$

从而

$$\begin{aligned}\hat{L}_3 \hat{L}_{\pm} Y_{lm} &= [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] Y_{lm} + \hat{L}_{\pm} \hat{L}_3 Y_{lm} \\ &= \pm \hbar \hat{L}_{\pm} Y_{lm} + m \hbar \hat{L}_{\pm} Y_{lm} \\ &= (m \pm 1) \hbar \hat{L}_{\pm} Y_{lm}\end{aligned}$$

即

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm} \sim Y_{l, m \pm 1}$$

事实上, 此关系式可以表达成如下重要等式:

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm} = \hbar \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)} Y_{l, m \pm 1}$$

证明如下. 倘若令 $\hat{L}_{\pm} Y_{lm} = a_{lm}^{(\pm)} \hbar Y_{l,m\pm 1}$,

$$\langle lm | \hat{L}_+ \hat{L}_- | lm \rangle = |a_{lm}^{(-)}|^2 \hbar^2 = \langle lm | \hat{L}_- \hat{L}_+ | lm \rangle = a_{l,m-1}^{(+)} a_{l,m}^{(-)} \hbar^2$$

我们可以选择波函数位相使得 $a_{lm}^{(\pm)}$ 为实数, 得到 $a_{l,m-1}^{(+)} = a_{l,m}^{(-)}$

注意到 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 算符可表达为

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \\ &= (\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)(\hat{L}_1 - i\hat{L}_2) + i[\hat{L}_1, \hat{L}_2] + \hat{L}_3^2 \\ &= \hat{L}_+ \hat{L}_- - \hbar \hat{L}_3 + \hat{L}_3^2\end{aligned}$$

$$\Rightarrow l(l+1) Y_{lm} = a_{lm}^{(-)} a_{l,m-1}^{(+)} Y_{lm} - m Y_{lm} + m^2 Y_{lm}$$

即:

$$a_{lm}^{(-)} a_{l,m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1) \Rightarrow a_{lm}^{(-)} = a_{l,m-1}^{(+)} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

即:

$$a_{lm}^{(\pm)} = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} = \sqrt{(l\pm m+1)(l\mp m)}$$

这正是上页最后一式右端的系数, 证毕.

使用 \hat{L}_{\pm} 的作用规则，我们得到：

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi &= \lambda \hbar^2 \Psi = \lambda \hbar^2 \begin{bmatrix} a Y_{lm} \\ b Y_{l,m+1} \end{bmatrix} \\&= \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar \hat{L}_3 & \hbar \hat{L}_- \\ \hbar \hat{L}_+ & \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar \hat{L}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a Y_{lm} \\ b Y_{l,m+1} \end{bmatrix} \\&= \hbar^2 \begin{bmatrix} \left\{ a[l(l+1) + 3/4 + m] + b\sqrt{(l-m)(l+m+1)} \right\} Y_{lm} \\ \left\{ a\sqrt{(l+m+1)(l-m)} + b[l(l+1) - 1/4 - m] \right\} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}\end{aligned}$$

所以：

$$\begin{aligned}\left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda \right] a + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} b &= 0 \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} a + \left[l(l+1) - \frac{1}{4} - m - \lambda \right] b &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} l(l+1) + 3/4 + m - \lambda & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1) - 1/4 - m - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

这是未知数 a, b 的线性齐次方程组，它们有非平凡解的条件是：

$$\begin{vmatrix} l(l+1) + 3/4 + m - \lambda & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1) - 1/4 - m - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

于是，总角动量量子数的可能取值只能是：

$$\lambda_1 = (l+1/2)(l+3/2), \quad \lambda_2 = (l-1/2)(l+1/2)$$

或者 $\lambda = j(j+1), \quad j = l \pm 1/2$

$$\begin{bmatrix} \frac{l(l+1) + 3/4 + m - j(j+1)}{\sqrt{(l-m)(l+m+1)}} & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ l(l+1) - 1/4 - m - j(j+1) & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

求 Ψ :

● 考虑 $j = l + 1/2, j \geq 1 (l \geq 1)$. 此时,

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

力学量集合 $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}, m = -(l+1), -l, \dots, l$$

或者等价地, 用 J_3 的本征值 $m_j = m + 1/2$,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j} Y_{j-1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} Y_{j-1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}, \begin{matrix} m_j = & -(l+\frac{1}{2}), \dots, (l+\frac{1}{2}) \\ & = -j, -j+1, \dots, j \\ l = & j-1/2 \end{matrix}$$

- 考虑 $j = l - 1/2, j \geq 1 (l \geq 1)$. 此情形下,

$$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$$

力学量集合 $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m} Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l,m+1} \end{bmatrix},$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1$$

或者等价地, 用 J_3 的本征值 $m_j = m + 1/2$,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} Y_{j+1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} Y_{j+1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix},$$

$$m_j = -(l - \frac{1}{2}), \dots, (l - \frac{1}{2}) = -j, -j+1, \dots, j$$

$$l = j + 1/2$$

- 在 $l=0$ 的特殊情况下, 根本不存在自旋、轨道耦合, 此时总角动量就是粒子的自旋. $j=s=1/2$, $m_j=m_s=\pm 1/2$,

$$\begin{cases} \Psi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} Y_{00} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \Psi_{0\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{00} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{cases}$$

小结:

$\{\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{J}_z\}$ 共同本征态, 本征值 $\{j(j+1)\hbar^2, l(l+1)\hbar^2, m_j\hbar\}$, 其中 $l=0, 1, 2, \dots$; $j=l+1/2$ 时, ($m_j = -j, -j+1, \dots, j$)

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j} Y_{j-1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j} Y_{j-1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix},$$

或者 $l=1, 2, \dots$; $j=l-1/2$ 时 ($m_j = -j, -j+1, \dots, j$)

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1} Y_{j+1/2, m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1} Y_{j+1/2, m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

最后，我们验证 Ψ_{ljm_j} 同时也是自旋轨道耦合 Hamilton 算符

$$\hat{H}' = \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

的本征函数，并求其本征值。按照定义， $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ ， $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ 即：

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2]$$

于是，当 $l \neq 0$ ，我们有：

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \Psi_{ljm_j} = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \Psi_{ljm_j}$$

或者等价地，

$$2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \Psi_{ljm_j} = \begin{cases} \hbar^2 l \Psi_{ljm_j} , & j = l + 1/2 \\ -\hbar^2 (l+1) \Psi_{ljm_j} , & j = l - 1/2 \end{cases}$$

碱金属原子光谱的双线结构

碱金属原子的特点是核外只有一个价电子.

原子核与内层满壳电子对于价电子的作用可以近似地表为一屏蔽 Coulomb 场 $V(r)$. 碱金属原子的低激发能级就来自于价电子在此屏蔽 Coulomb 场中的激发. 价电子的 Hamilton 量为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

式中自旋、轨道相互作用的耦合强度由

$$\zeta(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}$$

来度量, 系数 $\zeta(r)$ 的这一表达式来自于相对论性量子力学的非相对论性极限.

\hat{H} 的本征态可选为守恒量完全集 $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 的共同本征态:

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

此处的 Ψ_{ljm_j} 就是前面求出的 $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}\}$ 的共同本征态. 代入到定态 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) + \zeta(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right] \psi = E \psi$$

不难求出径向波函数 $\mathcal{R}(r)$ 服从的方程.

● 对于 $j = l + 1/2$ 的情形, 径向 Schrödinger 方程是:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \zeta(r) \right] \mathcal{R}(r) = E \mathcal{R}(r)$$

● 对于 $j = l - 1/2$ ($l \neq 0$) 的情形,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{(l+1)\hbar^2}{2} \zeta(r) \right] \mathcal{R}(r) = E \mathcal{R}(r)$$

说明:

- ① 对于给定的屏蔽 Coulomb 势 $V(r)$, $\zeta(r)$ 随之而定, 分别解出径向 Schrödinger 方程. 考虑到束缚态边界条件就可以确定能量本征值.
- ② 对确定的 l, j , 束缚态边界条件下, 能量量子数分立, 用 n 标记. 由于 $V(r)$ 并非纯 Coulomb 场, 能级将与量子数 (n, l, j) 都有关, 故记之为 E_{nlj} , 径向波函数 \mathcal{R}_{nlj} . 这样的能级是 $(2j+1)$ 重简并的.
- ③ 在原子中, $V(r)$ 本质上是吸引力且 $V(\infty) = 0$, 故 $V(r) < 0$. 由此, $V'(r) > 0$, $\zeta(r) > 0$, $j = l + 1/2$ 的能级略高于 $j = l - 1/2$ 的能级:

$$E_{nlj=l+1/2} > E_{nlj=l-1/2}$$

由于自旋轨道耦合很小, 这两条能级非常靠近. 这就是造成碱金属原子光谱双线结构的原因.

碱金属原子能级分析:

计算表明, 能级分裂 $\Delta E = E_{nlj=l+1/2} - E_{nlj=l-1/2}$ 随原子序数 Z 的增大而增大. 对于锂原子 ($Z=3$), 此分裂很小, 不易分辨. 从钠原子 ($Z=11$) 开始, 分裂变得比较明显.

- ① 钠原子有 11 个电子, 基态的电子组态是:

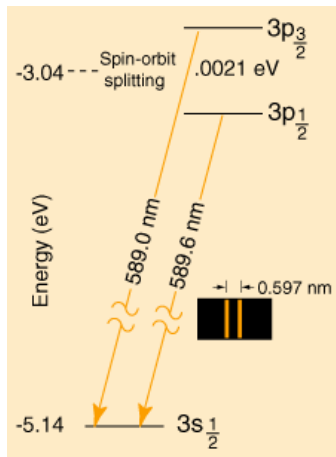
$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$$

其中有 10 个电子填满了主量子数为 $n=1, 2$ 的两个壳层, 构成满壳组态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. 价电子处于 $(3s)$ 能级.

- ② 钠原子的最低激发态是价电子从 $3s$ 态激发到 $3p$ 态所致. 考虑到电子的自旋轨道耦合, $3p$ 能级分裂为两条: $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$, 其中

$$E_{3p_{3/2}} > E_{3p_{1/2}}$$

当电子从 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 跃迁回基态 $3s_{1/2}$ 时, 发射出两条光谱线. 这两条光谱线均处于可见光波段, 波长分别为 $\lambda_1 = 589nm$ 和 $\lambda_2 = 589.6nm$, 即钠黄线 D_1 和 D_2 .



电子的内禀磁矩:

一个无内部结构的 (非相对论性的) 自由粒子的 Hamilton 算符通常取为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}$$

考虑到电子具有内禀自旋, 自由电子的 Hamilton 算符应该修改为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2$$

- ① 在无外电磁场情形下, 由于数学恒等式 $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$ 的存在, 以上两式表示的哈密顿算符是等价的.
- ② 但若存在外磁场 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, 则自由电子的哈密顿算符应修改为:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right]^2$$

使用数学恒等式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$$

可以把前述哈密顿算符展开为：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{i}{2\mu} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left[\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \times \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right]\end{aligned}$$

上式右端第一项包含有电子的动能算符以及电子轨道磁矩与外磁场的相互作用。第二项可以化简为：

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \frac{ie}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \hat{\mathbf{p}}) = \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (\hat{p}_j A_k + A_j \hat{p}_k) \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i [\hat{p}_j, A_k] \\ &= \frac{ie}{2\mu c} \epsilon_{ijk} \sigma_i (-i\hbar) \frac{\partial A_k}{\partial x_j} \\ &= \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} := -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}\end{aligned}$$

式中,

$$\mu_s = -\frac{e\hbar}{2\mu c}\sigma = -\frac{e}{\mu c}\hat{\mathbf{S}}$$

可以理解为电子与其自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 相应的磁矩, 故称之为自旋磁矩.

① 把上式与电子轨道磁矩的相应表式

$$\mu_l = -\frac{e}{2\mu c}\hat{\mathbf{L}}$$

作一比较, 可见自旋磁矩的 g 因子比轨道磁矩大一倍, 即 $g_l = -1, g_s = -2$
(一般原子物理中习惯定义成正的, 即上面的绝对值, $g_l = 1, g_s = 2, \mu = -\frac{e}{2\mu c}g\hat{\mathbf{L}}$).

反常 ZEEMAN 效应:

在强磁场中, 原子光谱发生分裂 (一般为 3 条) 的现象称为正常 Zeeman 效应. 对于正常 Zeeman 效应, 不必考虑电子的自旋轨道相互作用.

但当外磁场 B 很弱时, 自旋轨道耦合作用并不比外磁场作用小, 应该将它们一并加以考虑, 这就造成反常的 Zeeman 效应: 无外磁场时的一条谱线在弱磁场中分裂成偶数条新的光谱线. 此时, 碱金属原子中价电子的 Hamilton 算符应表为:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{e}{2\mu c}\mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$$

按惯例, 令 $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_3$, 则:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{eB}{2\mu c}\hat{J}_3 + \frac{eB}{2\mu c}\hat{S}_3$$

说明:

- ① 在无外磁场 ($B = 0$) 的情形中, 倘若只计及自旋轨道耦合, 则

$$\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$$

形成守恒力学量算符完全集合. 此时, 能量本征态可以取为此力学量算符完全集合的共同本征态.

- ② 在有外磁场 ($B \neq 0$) 的情形中, 由于 \hat{H} 表达式中最后一项的存在,

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

$\hat{\mathbf{J}}^2$ 不再是守恒量算符.

鉴于外磁场很弱，我们假设在哈密顿算符中可以忽略

$$\hat{H}' = \frac{eB}{2\mu c} \hat{S}_3$$

使得，

$$\hat{H} \approx \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) + \zeta(r) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{eB}{2\mu c} \hat{J}_3$$

在此近似下，

$$\left\{ \hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3 \right\}$$

仍为体系的守恒力学量算符完全集合， \hat{H} 的本征态仍可表为

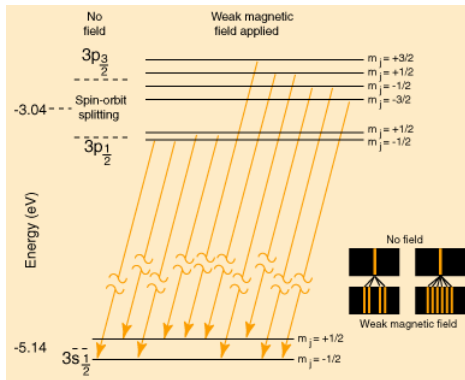
$$\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z) = \mathcal{R}_{nlj}(r) \Psi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z)$$

相应的能量本征值近似为：

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j \frac{e\hbar B}{2\mu c}, \quad m_j = -j, -j+1, \cdots, j-1, j.$$

说明:

- 当无外磁场时, 能级 E_{nlj} 是 $(2j+1)$ 重简并的. 加上外磁场后, 能级从 E_{nlj} 分裂成了 $(2j+1)$ 个新能级 E_{nljm_j} , 它依赖于磁量子数 m_j , 从而简并解除.
- 不做上述近似时, $\{\hat{H} - \hat{H}', \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 仍可选为对易力学量完全集. 上面能级分裂的定性分析仍然是正确的, 能级解除简并 E_{nljm_j} , 但是能级间距会改变.



$$\begin{aligned}
 l=1, j=3/2, E_{3,1,\frac{3}{2},\pm\frac{3}{2}} &= E_{3,1,\frac{3}{2}} \pm 2\hbar\omega_L, \\
 E_{3,1,\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}} &= E_{3,1,\frac{3}{2}} \pm \frac{2}{3}\hbar\omega_L, \\
 l=1, j=\frac{1}{2}, E_{3,1,\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}} &= E_{3,1,\frac{1}{2}} \pm \frac{1}{3}\hbar\omega_L, \\
 l=0, j=\frac{1}{2}, E_{3,0,\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}} &= E_{3,0,\frac{1}{2}} \pm \hbar\omega_L,
 \end{aligned}$$

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + m_j \hbar \omega_L \begin{cases} (1 + \frac{1}{2j}), & j = l + 1/2; l = 0, 1, \dots \\ (1 - \frac{1}{(2j+2)}), & j = l - 1/2; l = 1, 2, \dots \end{cases}$$

作业：

1. 验证

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] &\neq 0, & [\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] &\neq 0, & [\hat{J}_i, \hat{J}_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \\ [\hat{J}_i, \hat{\mathbf{J}}^2] &= 0, & [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] &= [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}] &= 0 \end{aligned}$$

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P154: 练习 2

P168-169: 8.6, 8.7

自旋单态与三重态：

中性氦原子有两个电子，研究氦原子的状态涉及到构造两个电子构成体系的自旋态。我们这一节只考虑自旋自由度，不考虑空间自由度。

二电子构成的粒子体系自旋部分的 Hilbert 空间是两个粒子分别的 Hilbert 空间的张量积空间 $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 。

设两个电子的自旋角动量算符为 $\hat{\mathbf{s}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{s}}_2$ ，则总自旋角动量算符定义为：

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$$

严格来写应该是：

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{\mathbf{s}}_2$$

由于 $\hat{\mathbf{s}}_1$ 与 $\hat{\mathbf{s}}_2$ 分属两个电子，

$$[\hat{s}_{1i}, \hat{s}_{2j}] = 0$$

式中 $i, j = x, y, z$ 代表普通 Cartesian 空间的三个直角分量。

由此知， $\hat{\mathbf{S}}$ 的三个直角分量算符服从角动量算符必须满足的对易关系：

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

令：

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \sum_{i=x,y,z} \hat{S}_i^2$$

则显然有：

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad (i = x, y, z.)$$

两个电子构成的全同粒子体系的自旋自由度数目是 2.

既可以选择 $(\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z})$ 作为自旋力学量算符完全集合，也可以选择 $(\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z)$ 作为自旋力学量算符完全集合.

下面我们求解自旋力学量算符完全集合的共同本征态：

(1) 选择 $(\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z})$ 作为自旋力学量完全集.

● \hat{s}_{1z} 算符在其自身表象中的矩阵表示是 $\hat{s}_{1z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

● \hat{s}_{1z} 的本征值 $\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$ 的本征矢量分别为

$$\alpha(1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ 和 } \beta(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

● 同理, \hat{s}_{2z} 也有两个本征值 $\pm\hbar/2$. 在其自身表象中, 对应本征矢量分别为 $\alpha(2)$ 和 $\beta(2)$: $\alpha(2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\beta(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

● $(\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z})$ 的共同本征态有四个, 即:

$$\begin{aligned} |\uparrow, \uparrow\rangle &\sim \alpha(1) \otimes \alpha(2); & |\uparrow, \downarrow\rangle &\sim \alpha(1) \otimes \beta(2); \\ |\downarrow, \uparrow\rangle &\sim \beta(1) \otimes \alpha(2); & |\downarrow, \downarrow\rangle &\sim \beta(1) \otimes \beta(2). \end{aligned}$$

(2) 选择 $(\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z)$ 作为自旋力学量完全集.

- 前页 4 个态同时也是 $\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$ 的本征态。

$$\hat{S}_z |\uparrow, \uparrow\rangle = \hbar |\uparrow, \uparrow\rangle, \quad \hat{S}_z |\uparrow, \downarrow\rangle = \hat{S}_z |\downarrow, \uparrow\rangle = 0, \quad \hat{S}_z |\downarrow, \downarrow\rangle = -\hbar |\downarrow, \downarrow\rangle$$

- 注意到: $\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\mathbf{s}}_1^2 + \hat{\mathbf{s}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ 以及

$$\sigma_x \alpha = \beta, \quad \sigma_x \beta = \alpha, \quad \sigma_y \alpha = i\beta, \quad \sigma_y \beta = -i\alpha, \quad \sigma_z \alpha = \alpha, \quad \sigma_z \beta = -\beta.$$

- S_z 本征值为 \hbar 和 $-\hbar$ 的态非简并, 所以也是 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征态:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 \alpha(1)\alpha(2) &= \frac{3}{2}\hbar^2 \alpha(1)\alpha(2) + \frac{\hbar^2}{2} (\beta(1)\beta(2) - \beta(1)\beta(2) + \alpha(1)\alpha(2)) \\ &= 2\hbar^2 \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2 \beta(1)\beta(2)$$

$$\sigma_x \alpha = \beta, \quad \sigma_x \beta = \alpha, \quad \sigma_y \alpha = i\beta, \quad \sigma_y \beta = -i\alpha, \quad \sigma_z \alpha = \alpha, \quad \sigma_z \beta = -\beta.$$

● 但是 $\alpha(1)\beta(2)$ 和 $\beta(1)\alpha(2)$ 不是 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征态：

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 \alpha(1)\beta(2) &= \frac{3}{2}\hbar^2 \alpha(1)\beta(2) + \frac{\hbar^2}{2} (\beta(1)\alpha(2) + \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)) \\ &= \hbar^2 (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \hat{\mathbf{S}}^2 \beta(1)\alpha(2) &= \hbar^2 (\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2))\end{aligned}$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \alpha(1)\beta(2) = \hbar^2 (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)), \quad \hat{\mathbf{S}}^2 \beta(1)\alpha(2) = \hbar^2 (\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2))$$

设 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 本征态 $\chi = c_1\alpha(1)\beta(2) + c_2\beta(1)\alpha(2)$
 我们得到：

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 \chi &= \hbar^2 (c_1 + c_2) \alpha(1)\beta(2) + \hbar^2 (c_1 + c_2) \beta(1)\alpha(2) \\ &= \lambda \hbar^2 (c_1 \alpha(1)\beta(2) + c_2 \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned}$$

由本征方程得到：

$$\begin{cases} (1 - \lambda)c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + (1 - \lambda)c_2 = 0 \end{cases}$$

有非零解条件： $\begin{vmatrix} 1 - \lambda & 1 \\ 1 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda = 0, 2$

$\lambda = 0, c_1/c_2 = -1$; $\lambda = 2, c_1/c_2 = 1$. 本征态：

$$\begin{cases} \mathbf{S}^2 = 0 & \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)) \\ \mathbf{S}^2 = 2\hbar^2 & \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)) \end{cases}$$

所以，对称波函数形成了两电子体系的自旋三重态 χ_{1m_s} ，总自旋 $S = 1$ ，

$$\chi_{11} = \alpha(1) \otimes \alpha(2), \quad M_S = 1$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) + \beta(1) \otimes \alpha(2)], \quad M_S = 0$$

$$\chi_{1,-1} = \beta(1) \otimes \beta(2), \quad M_S = -1$$

而反对称波函数形成了自旋单态 χ_{00} ，总自旋 $S = 0$:

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \otimes \beta(2) - \beta(1) \otimes \alpha(2)], \quad M_S = 0$$

前面用 $(\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z})$ 本征态 $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle$ 构成的表象，叫非耦合表象。

用 (\hat{S}^2, \hat{S}_z) 本征态：

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

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

$$\chi_{11} = |\uparrow, \uparrow\rangle,$$

$$\chi_{1-1} = |\downarrow, \downarrow\rangle$$

构成的表象称作角动量耦合表象。

纠缠态 (ENTANGLEMENT STATE)

若多粒子体系的波函数不能表达为各单粒子波函数的张量积，则这样的波函数描写的状态称为纠缠态。

例如：

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

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

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{11} - \chi_{1-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle - |\downarrow, \downarrow\rangle),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{11} + \chi_{1-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \downarrow\rangle).$$

称为 Bell 基。是 $\sigma_{1x}\sigma_{2x}$, $\sigma_{1y}\sigma_{2y}$, $\sigma_{1z}\sigma_{2z}$ 之中任意两个的共同本征态，或者 \hat{S}_x^2 , \hat{S}_y^2 , \hat{S}_z^2 之中任意两个的共同本征态。

这一章我们讨论了微观粒子的一个新的自由度: 自旋

- 自旋自由度是微观粒子的内禀属性, 作为一个独立的自由度。
- 自旋波函数的表示, 二维复向量空间, 自旋角量子数, $s = 1/2$, 自旋磁量子数 $m_s = \pm 1/2$ 。
- Pauli 算符 $\hat{\sigma}$, $\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k$, $\hat{\sigma}^\dagger = \hat{\sigma}$, Pauli 表象。
- 自旋轨道耦合 $\xi(r)\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$: 守恒量完全集, $\{H, \mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, J_z\}$ 。
 $\{\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, J_z\}$ 的共同本正函数。
- 考虑自旋后碱金属原子的能级 $E_{n_r l j}$ 以及能量本征态 $\psi_{n l j m_j}$, 量子数: $n_r, l, j = l \pm 1/2, m_j = -j, -j+1, \dots, j$, $E_{n_r, l, j}$, 简并度 $2j+1$ 。
- 反常 Zeeman 效应: $H \sim \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$, 力学量完全集 (非守恒量), $\{\hat{H} - \hat{H}', \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_3\}$ 。能级解除简并 $E_{n l j m_j}$ 。
- 两个自旋耦合: 耦合表象, 自旋三重态和单态 $|11\rangle, |1, 0\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle$ 。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P159: 练习 1, 2, 3, 4

P169: 8.8, 8.10(a),(b)