第六章电子自旋

一般而言，一个粒子在三维空间运动，有三个自由度，因此只需要三个力学量构成的完全集就可以了，如可以选择$\{\hat{p}_x,\,\hat{p}_y,\,\hat{p}_z\}$，对应的量子数为$(p_x,p_y,p_z)$，基矢为$|p_x,p_y,p_z\rangle$；或者在球坐标中选择$\{\hat{H},\,\hat{L}^2,\,\hat{L}_z\}$对应的量子数为$(n,l,m)$，基矢为$|n,l,m\rangle$但是对于电子而言，仅有这三个量子数还不足以完全确定一个电子的状态，因为电子还有自旋。电子自旋尽管从性质上类似于轨道角动量，但是它是电子的一个内禀属性，没有经典的量与之对应，至少目前为止我们并不能从理论上直接给出电子自旋的大小。我们先介绍一个实验，证明电子确实存在自旋，由此加深对电子自旋的理解。

*Stern-Gerlach*实验：

This experiment illustrates in a dramatic manner by necessity for a radical departure from the concepts of classical mechanics. In a certain sense, a two-state system of the Stern-Gerlach type is the ***least classical, most quantum-mechanical*** *system.*

使银原子在电炉O内蒸发,通过两个狭缝形成细束，经过一个抽成真空的不均匀的磁场区域(磁场垂直于射束方向)，最后到达照相底片P上。在显像后的底片上出现了两条黑斑，表示银原子在经过不均匀磁场区域时分成了两束。参见图 1

对于银原子($Ag^{47},5S^1$)，46个电子可以看成一个球对称的电子云，没有净的角动量，如果不考虑核子的自旋，那么整个银原子的角动量正比于第47($5S^1$)个电子的自旋，但方向相反即

$$\vec{\mu}=-\frac{e}{m}\vec{S}$$

由于磁矩在磁场中的相互作用能是$V_s=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$，所以原子$z-$方向(只考虑$z$方向)受到的作用力为

$$F=-\frac{\partial V_s}{\partial z}=\frac{\partial}{\partial z}\left(\vec{\mu}\cdot\vec{B}\right)\simeq\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z}$$

对于狭缝，磁力线可以认为基本垂直(小范围内成立)，因此$\mu_z>0\,(S_z<0)$的原子受到向下的力，反之，则受到向上的力，可以期望原子束按照μ_z 的值分离，换句话说，*S-G*实验测量了自旋的z方向分量。

由于炉子中的原子的角动量的方向是随机的，如果电子类似于经典的自旋，那么$-|\mu|<\mu_z<|\mu|$，因此可以期望在屏上看到原子是连续分布的，但实际情况是劈裂成两个不同的分量，也就是说自旋只有两个可能的值，自旋朝上$S_{z+}(\hbar/2)$和自旋朝下$S_{z-}(-\hbar/2)$。因此*S-G*实验告诉我们电子的自旋角动量是量子化的。当然，z方向并没有特殊性，同样的结果也可以在x，或者y方向得到。参见图 2

注意，这样的结果是没有经典情况可以参照的，只有量子力学才可以理解这种行为。

进一步讨论，参见图 3。(a)很容易理解，由于自旋朝下被阻挡，只有自旋朝上的分量可以通过。如何理解(b)？ 是否意味着通过第一个装置后的自旋是由两部分组成：50%的S_{z+} & S_{x+}和50%的S_{z+} & S_{x-}那么(c)呢？按理说，经过装置1后，自旋朝下的分量被完成隔离了，怎么会在装置3后再出现自旋朝下的分量了呢？

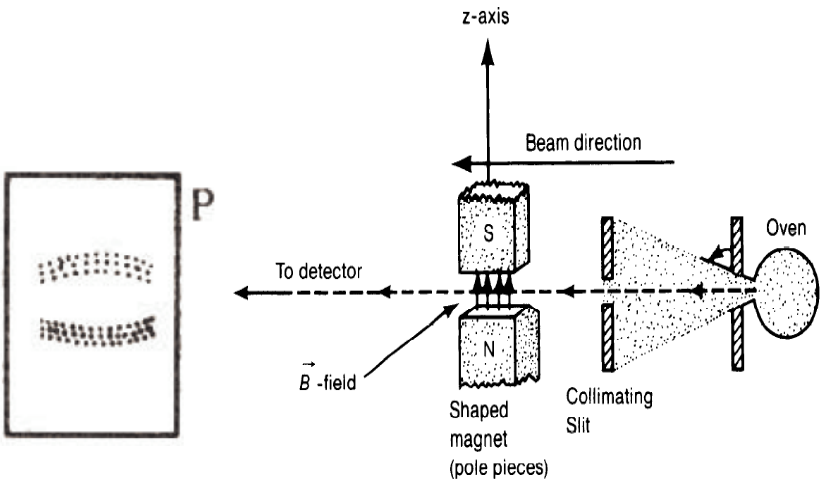

FIGURE 1.1. The Stern-Gerlach experiment.

Figure 1: *Stern-Gerlach*实验装置.

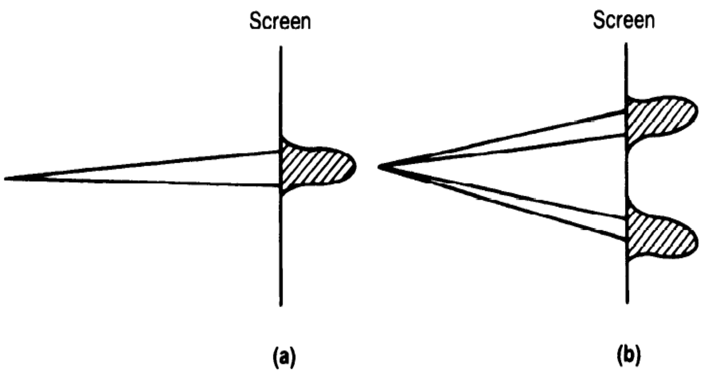

FIGURE 1.2. Beams from the SG apparatus; (a) is expected from classical physics, while (b) is actually observed.

Figure 2: *Stern-Gerlach*实验结果.

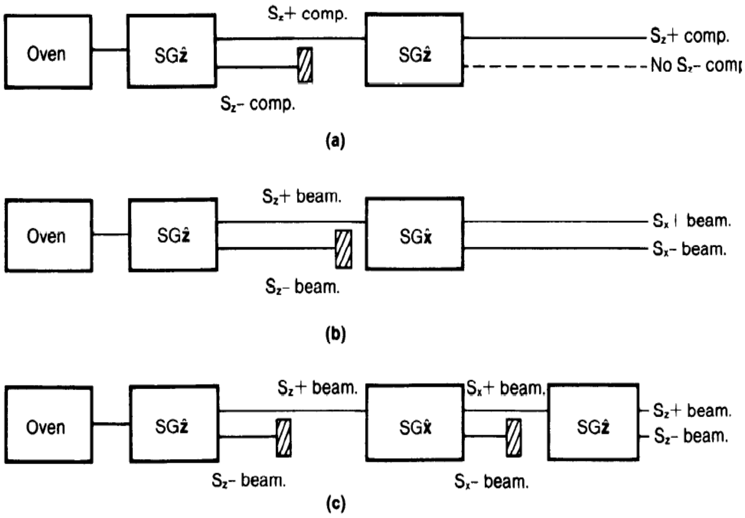

Figure 3: *Stern-Gerlach*实验，多磁场多方向装置.

现在我们知道，不能同时知道S_z和S_x的值，或者说无法同时测量S_z和S_x的值，测不准原理。精确的讲，选择了测量S_x的值，这时候原来S_z的信息被完全破坏了，S_{z+}和S_{z-}又等几率了。

这种情况类似于偏振光，正是表明粒子的波动性。

6.1 电子自旋态矢量

*S-G*实验清楚地告诉我们电子自旋z方向的分量只有两个值，$m_s = \pm 1/2$，可以用量子数$S_z = \pm\hbar/2$来标注，因此描述电子波函数应当写成二分量的形式

$$\Psi(\vec{r}, S_z) = \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}, \hbar/2) \\ \psi(\vec{r}, -\hbar/2) \end{bmatrix}$$

是一个旋量($spinor$)波函数。

此波函数的物理意义是：$|\psi(\vec{r}, \hbar/2)|^2$表示自旋↑(朝上，$S_z = \hbar/2$)，朝上，$\vec{r}$处的概率密度。归一化条件可以写成：

$$\sum_{S_z=\pm\hbar/2} \int d^3x \left|\Psi(\vec{r}, S_z)\right|^2 = \int d^3x \left[|\psi(\vec{r}, \hbar/2)|^2 + |\psi(\vec{r}, -\hbar/2)|^2\right] = 1 = \int d^3x \Psi^+(\vec{r}, S_z)\Psi(\vec{r}, S_z)$$

一般，H需要包含$\vec{B}\cdot\vec{S}$，$\vec{r}\cdot\vec{S}$等项。因为电子的自旋是其内禀属性，与轨道部分无直接关系，在不考虑自旋轨道耦合作用时，我们可以作变量分离，令

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \phi(\vec{r})\chi(S_z)$$

其中$\phi(\vec{r})$是轨道波函数，$\chi(S_z)$是自旋波函数。因为自旋只有两种情况，$\chi(S_z) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$，其中$|a|^2$表示处于$S_z = \hbar/2$的几率，$|b|^2$表示处于$S_z = -\hbar/2$的几率，归一化要求$|a|^2 + |b|^2 = 1$。

6.2 电子自旋算符

$\vec{S} \to (S_x, S_y, S_z)$，这些自旋分量的对易关系同于轨道角动量的对易关系，即

$$[S_\alpha,\, S_\beta] = i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\gamma$$

同样类似于$L^\pm$，我们引入升降算符$S^\pm$，定义为

$$S^\pm = S_x \pm i S_y$$

选择$\left\{S^2, S_z\right\}$的共同本征函数$\{|s, m_s\rangle\}$作为基矢，在这个表象中，基本关系为

$$\begin{aligned} S^2 \left|s, m_s\right\rangle &= s\left(s+1\right)\hbar^2 \left|s, m_s\right\rangle \qquad\qquad S_z \left|s, m_s\right\rangle = m_s \hbar \left|s, m_s\right\rangle \\ S^\pm \left|s, m_s\right\rangle &= \sqrt{s\left(s+1\right) - m\left(m \pm 1\right)}\hbar \left|s, m_s \pm 1\right\rangle \end{aligned}$$

其中，$s = 0, 1/2, 1, 3/2, ...$；$m_s = -s, -s+1, ..., s$，共有$2s+1$个取值。注意我们现在这样写，并没有限制必须是电子的自旋，这是对任意自旋成立的。其中半整数自旋的是$fermion$，整数自旋的是$boson$，分别满足交换反对称和对称。

电子自旋只是一个$s = 1/2$的特例。是自旋为$1/2$的$fermion$，意味着整个波函数交换反对称性。我们把电子的情况详细写出来，因为$s = 1/2$，所以$m_s = \pm 1/2$。对于基矢

$$\chi\left(S_z\right) = \begin{cases} \left|1/2, 1/2\right\rangle \Leftrightarrow \left|+\right\rangle \Leftrightarrow \left|\uparrow\right\rangle \Longrightarrow \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \left|1/2, -1/2\right\rangle \Leftrightarrow \left|-\right\rangle \Leftrightarrow \left|\downarrow\right\rangle \Longrightarrow \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

对于$\vec{S}$的各个分量，我们有

$$S^2 \left|\pm\right\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left|\pm\right\rangle \qquad S_z \left|\pm\right\rangle = \pm\frac{\hbar}{2} \left|\pm\right\rangle \qquad S^+ \left|-\right\rangle = \hbar \left|+\right\rangle \qquad S^- \left|+\right\rangle = \hbar \left|-\right\rangle$$

$$S_z = \begin{pmatrix} \langle +|S_z|+\rangle & \langle +|S_z|-\rangle \\ \langle -|S_z|+\rangle & \langle -|S_z|-\rangle \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad S^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S^+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad S^- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

这就是前面我们讲过的$Pauli$矩阵，引入$Pauli$算符$\sigma_{x,y,z}$，其矩阵表示分别为(注意是在$\left(S^2, S_z\right)$表象中)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

则

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

对于$S_{x,y}$的本征值，不计算，从对称性角度可知，其本征值也是$\pm\hbar/2$。假定，S_x的本征函数为$|\chi'\rangle$，在$\left(S^2,S_z\right)$表象中的矩阵表示为$|\chi'\rangle=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$，则本征方程为

$$S_x\,|\chi'\rangle=\lambda\hbar\,|\chi'\rangle\Longrightarrow\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=\lambda\hbar\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$$

即

$$\begin{pmatrix}\lambda&-1/2\\-1/2&\lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=0$$

所以$\lambda=\pm1/2$，即S_x的本征值为$\pm\hbar/2$。

$$\begin{aligned}\lambda&=1/2,\ a=b\Longrightarrow\left|\chi'_+\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\\\lambda&=-1/2,\ a=-b\Longrightarrow\left|\chi'_-\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\end{aligned}$$

Example：在$\left(S^2,S_z\right)$表象中，有一个自旋向上的电子$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\to\chi_+$，求测量$S_x$的值和几率。

测量S_x的值只能是$s_x=\pm\hbar/2$，

$$\begin{aligned}s_x&=\hbar/2\qquad\text{几率：}\left|\left\langle\chi'_+|\chi_+\right\rangle\right|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\quad1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right|^2=1/2\\s_x&=-\hbar/2\qquad\text{几率：}\left|\left\langle\chi'_-|\chi_+\right\rangle\right|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ -1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right|^2=1/2\end{aligned}$$

即

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

如果不考虑轨道部分，我们可以用$|+\rangle$，$|-\rangle$来表示电子状态的基矢，其完备性可以表示为

$$1=|+\rangle\langle+|+|-\rangle\langle-|$$

进一步，把算符也用基矢来表示，可以写成(Why?)

$$\begin{aligned}\hat{S}_z&=\frac{\hbar}{2}(|+\rangle\langle+|-|-\rangle\langle-|)\quad\left(=\frac{\hbar}{2}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}(1\ 0)-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}(0\ 1)\right]=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right)\\\hat{S}^+&=\hbar\,|+\rangle\langle-|\quad\left(=\hbar\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}(0\ 1)=\hbar\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix}\right)\\\hat{S}^-&=\hbar\,|-\rangle\langle+|\quad\left(=\hbar\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}(1\ 0)=\hbar\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\right)\end{aligned}$$

在二次量子化以后，

$$|+\rangle \Longrightarrow c_{i\uparrow}^{+} \quad \langle+| \Longrightarrow c_{i\uparrow} \quad |-\rangle \Longrightarrow c_{i\downarrow}^{+} \quad \langle-| \Longrightarrow c_{i\downarrow}$$

因此

$$\begin{aligned} n_i &= c_{i\uparrow}^{+}c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^{+}c_{i\downarrow} \qquad S_z = \frac{\hbar}{2}\left(c_{i\uparrow}^{+}c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^{+}c_{i\downarrow}\right) \\ S^{+} &= \hbar c_{i\uparrow}^{+}c_{i\downarrow} \qquad\qquad S^{-} = \hbar c_{i\downarrow}^{+}c_{i\uparrow} \end{aligned}$$

6.3 角动量的耦合

自旋轨道耦合的一个简单理解：我们考虑一个最简单的情况，一个电子绕原子核在二维平面内做匀速圆周运动。由于绕圆心运动，假定速度为v，可以估算电流为$I=\frac{-ev}{2\pi r}$，从而产生一个有效的磁场$B=\frac{2\pi I}{cr}=\frac{ev}{cr^2}=\frac{e(r)(mv)}{mcr^3}$。显然，可以看出这个有效磁场正比于电子的轨道磁矩，并且两者的方向是一致的，或者我们写成$\mathbf{B}=\alpha\mathbf{L}$，其中$\alpha$是一个系数，正比于$1/r^3$。反过来也可以说是原子核绕电子运动，也就是说在电子的运动路径上会有一个有效的磁场对电子的自旋起作用。电子具有内禀磁矩，正比于自旋算符，$\mu_{\mathbf{s}}=-g_e\mu_B\hat{\mathbf{S_z}}/\hbar$，其中$g_e$是Lande因子，$\mu_B$是Bohr磁子。自旋因带有固有磁矩$\mu_s=$在磁场中的相互作用可以写成$H=\beta\mathbf{B}\cdot\mu_{\mathbf{s}}$，即有额外的相互作用$H=\eta\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$。因此从一个半经典的角度看自旋轨道耦合可以简单描述为：电子自旋磁矩在轨道磁矩引起的有效磁场中所具有的势能。

我们只考虑简单的两个角动量的耦合情况，即自旋-轨道耦合(*spin-orbital coupling*，简写为SOC)，一般这种耦合作用正比于$\vec{S}\cdot\vec{L}$具体的来源要从$Dirac$方程得到)，因此原来的$Hamiltonian$就应该写成

$$H = H_L + H_S + H_{SOC}$$

如果没有耦合作用，自旋和轨道是相互独立的，完全可以作变量分离，L和S都是守恒量问题，就简化为前面我们所讲的内容，实际上是把自旋的部分作为一个独立运动附加上去的。由于有5个自由度，3个电子的空间运动自由度和2个电子的内禀自旋自由度(为什么只有2个,因为$S_{x,y,z}$之间并不相互独立)。我们选择了$\left(H,L^2,L_z,S^2,S_z\right)$作为力学量完全集，对于电子问题，由于$S^2\equiv\frac{3}{4}\hbar^2$，经常不明确写出来，因此取成$\left(H,L^2,L_z,S_z\right)$。

力学量完全集中的算符相互对易，其中包含了$Hamiltonian\ H$，因此这里量都是守恒量，所对应的。现在加上了SOC，我们应该如何选择呢？这些量L和S是否仍是守恒量呢？$\left[H,\vec{L}\right]=0$和$\left[H,\vec{S}\right]=0$是否还满足呢？显然$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},L_z\right]\neq0$，$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},S_z\right]\neq0$，可见$L$和$S$不再是守恒量，原来的选择在这里不再合适，我们需要重新找新的守恒量。

现在取

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

可以证明，$\left[H,\vec{J}\right]=0$，其实只要能够证明$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},\vec{L}+\vec{S}\right]=0$即可，我们取其中一个分量来证明

$$\begin{aligned} &\left[\vec{S}\cdot\vec{L},L_z+S_z\right] \\ =\;& [L_xS_x+L_yS_y+L_zS_z,L_z+S_z] = [L_xS_x+L_yS_y,L_z+S_z] = [L_xS_x,L_z+S_z]+[L_yS_y,L_z+S_z] \\ =\;& [L_xS_x,L_z]+[L_xS_x,S_z]+[L_yS_y,L_z]+[L_yS_y,S_z] \\ =\;& [L_x,L_z]\,S_x+[L_y,L_z]\,S_y+L_x\,[S_x,S_z]+L_y\,[S_y,S_z] \\ =\;& i\hbar\,[-L_yS_x+L_xS_y-L_xS_y+L_yS_x] \equiv 0 \end{aligned}$$

即J是个新的守恒量。其性质容易证明与轨道角动量L和自旋S相同，

$$[J_\alpha, J_\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}J_\gamma$$

另外一方面，$\left[H,L^2\right]=0$和$\left[H,S^2\right]=0$仍然可以保证。稍作证明，实际只需要证明$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},L^2\right]=0$和$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},S^2\right]=0$能够满足。

$$\begin{aligned}
& \left[\vec{S}\cdot\vec{L},L^2\right] \\
= & \left[L_xS_x+L_yS_y+L_zS_z,L_x^2+L_y^2+L_z^2\right]=\sum_{\alpha=1}^{3}\left[L_\alpha,L_\alpha^2+L_\beta^2+L_\gamma^2\right]S_\alpha \\
= & \sum_{\alpha=1}^{3}\left\{\left[L_\alpha,L_\beta^2\right]+\left[L_\alpha,L_\gamma^2\right]\right\}S_\alpha \\
= & \sum_{\alpha=1}^{3}\left\{\left[L_\alpha,L_\beta\right]L_\beta+L_\beta\left[L_\alpha,L_\beta\right]+\left[L_\alpha,L_\gamma\right]L_\gamma+L_\gamma\left[L_\alpha,L_\gamma\right]\right\}S_\alpha \\
= & i\hbar\sum_{\alpha=1}^{3}\left\{L_\gamma L_\beta+L_\beta L_\gamma-L_\beta L_\gamma-L_\gamma L_\beta\right\}S_\alpha \\
\equiv & 0
\end{aligned}$$

同理可证$\left[\vec{S}\cdot\vec{L},S^2\right]=0$。因此$L^2$和$S^2$仍是守恒量。

因此我们可以选择$\left(H,L^2,J^2,J_z,S^2\right)$作为力学量完全集，忽略$S^2$，写成$\left(H,L^2,J^2,J_z\right)$。为了便于讨论，我们忽略掉径向部分(主量子数$n$)，只考虑角动量部分，现在取$\left(L^2,J^2,J_z\right)$的表象，对应的量子数为$(l,j,m_j)$，基矢为$\{|l,j,m_j\rangle\}$，类比于角动量和自旋的情况，我们有

$$\begin{aligned}
J^2\left|l,j,m_j\right\rangle &= j\left(j+1\right)\hbar^2\left|l,j,m_j\right\rangle \\
J_z\left|l,j,m_j\right\rangle &= m_j\hbar\left|l,j,m_j\right\rangle\ \left(m_j=-j,-j+1,...j\right) \\
L^2\left|l,j,m_j\right\rangle &= l\left(l+1\right)\hbar^2\left|l,j,m_j\right\rangle
\end{aligned}$$

现在我们要做的是找出$|j,m_j\rangle$与$|l,m_l\rangle$，$|s,m_s\rangle$的关系(l不变)。

假定一个$l=1$，$s=1/2$的情况，因为$J_z=L_z+S_z$，所以$m_j=m_l+m_s$由此得到

$$
\begin{array}{ccc}
 & \text{轨道} & \\
l & m_l & \text{态} \\
1 & 1 & |1,1\rangle \\
1 & 0 & |1,0\rangle \\
1 & -1 & |1,-1\rangle
\end{array}
\otimes
\begin{array}{ccc}
 & \text{自旋} & \\
s & m_s & \text{态} \\
1/2 & 1/2 & |+\rangle \\
1/2 & -1/2 & |-\rangle
\end{array}
\Longrightarrow
\begin{array}{ccc}
 & \text{耦合} & \\
j & m_j & \text{态} \\
3/2 & 3/2 & |1,1\rangle|+\rangle \\
3/2,\&\ ? & 1/2 & |1,1\rangle|-\rangle,|1,0\rangle|+\rangle \\
3/2,\&\ ? & -1/2 & |1,0\rangle|-\rangle,|1,-1\rangle|+\rangle \\
3/2 & -3/2 & |1,-1\rangle|-\rangle
\end{array}
$$

从上表可以知道，显然j有一个值是3/2，对应的4个j_z $(3/2,1/2,-1/2,-3/2)$，而态共计有6个，那么剩下的两个态的j怎么表述？从表中还可以看出，剩下的两个态的j_z分别是$\pm1/2$，可以推测另外一个$j=1/2$。由此我们得到在这种情况下，

$$j=l+s,l-s$$

扩展到一般情况，取

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

那么

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,...,|j_1-j_2|$$

书上有更为严格的推导过程，并且把共同本征函数也给出来了，大家有兴趣，可以课后自己看。(L^2,J^2,J_z)的共同

本征函数(仍用$(\theta,\phi.s_z)$表示)

$$\begin{aligned} j &= l+1/2 \quad \psi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}Y_{lm+1}\end{pmatrix} \\ j &= l-1/2 \quad \psi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m}Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}Y_{lm+1}\end{pmatrix} \quad (l\neq 0)\end{aligned}$$

自旋-轨道的耦合的本征波函数：

注意，我们仍然采用原来的基来表示，并且取$\hbar=1$

$$\psi(\theta,\varphi,s_z)=\begin{pmatrix}\psi\left(\theta,\varphi,\frac{1}{2}\right)\\ \psi\left(\theta,\varphi,-\frac{1}{2}\right)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\psi_1(\theta,\varphi)\\ \psi_2(\theta,\varphi)\end{pmatrix}.$$

1) 要求ψ为L^2的本征函数，所以

$$L^2\psi=c\psi\Longrightarrow L^2\psi_1=c\psi_1,\ L^2\psi_2=c\psi_2,$$

表明ψ_1和ψ_2都是L^2的本征态，且本征值相同；

2) 要求ψ为J_z的本征函数，所以

$$J_z\psi=(L_z+S_z)\psi=m_j\psi\Longrightarrow L_z\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}+\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}=m_j\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix},$$

即

$$L_z\psi_1=(m_j-1/2)\psi_1,\quad L_z\psi_2=(m_j+1/2)\psi_2,$$

表明ψ_1和ψ_2都是L_z的本征态，但本征值相差1，所以波函数可以选择为

$$\psi(\theta,\varphi,s_z)=\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{l,m+1}\end{pmatrix},$$

则

$$L^2\psi=l(l+1)\psi,\ J_z\psi=(m+1/2)\psi.$$

3) 要求ψ为J^2的本征函数，所以

$$J^2\psi=\lambda\psi\Longrightarrow J^2\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{l,m+1}\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{l,m+1}\end{pmatrix}.$$

$$J^2=L^2+S^2+2\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}=L^2+S^2+2S_zL_z+\left(S^+L^-+S^-L^+\right),$$

即

$$J^2=\begin{pmatrix}L^2+\frac{3}{4}+L_z & L^-\\ L^+ & L^2+\frac{3}{4}-L_z\end{pmatrix}.$$

代入本征方程

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix}L^2+\frac{3}{4}+L_z & L^-\\ L^+ & L^2+\frac{3}{4}-L_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{l,m+1}\end{pmatrix}\\ =&\begin{pmatrix}\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m\right]aY_{lm}+[(l-m)(l+m+1)]bY_{lm}\\ [(l-m)(l+m+1)]aY_{l,m+1}+\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-(m+1)\right]bY_{l,m+1}\end{pmatrix}\\ =&\lambda\begin{pmatrix}aY_{lm}\\ bY_{l,m+1}\end{pmatrix},\end{aligned}$$

其中

$$L^{\pm}Y_{lm}=\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}Y_{l,m\pm1}.$$

因此

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

关于a和b的齐次方程，有非平庸解的条件是行列式为0，解得

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

可见

$$j_1=l+1/2,\quad j_2=l-1/2.$$

代回方程组，得到当

$$\begin{aligned}j_1 &= l+1/2,\ \ \frac{a}{b}=\frac{\sqrt{l+m+1}}{\sqrt{l-m}};\\ j_2 &= l-1/2,\ \ \frac{a}{b}=-\frac{\sqrt{l-m}}{\sqrt{l+m+1}}.\end{aligned}$$

考虑归一化和取合适的相位，可得

$$\begin{aligned}j_1 &= l+1/2,\ \ \psi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}Y_{l,m+1}\end{pmatrix}\\ j_2 &= l-1/2,\ \ \psi(\theta,\varphi,s_z)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m}Y_{lm}\\ \sqrt{l+m+1}Y_{l,m+1}\end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Example：一个电子处于沿z轴方向均匀恒定磁场B中，在$t=0$时刻，在S_z表象中(实际是$\left(S^2,S_z\right)$表象，但S是个固定值，经常不写出来)，电子自旋态$\xi(0)=\begin{pmatrix}\cos\alpha\\ \sin\alpha\end{pmatrix}$，不考虑电子的轨道运动，求

(1) 任意t时刻的体系波函数；

(2) 任意t时刻电子自旋各分量的期待值；

(3) 电子自旋各分量是否为守恒量？

解：(1) 不考虑轨道运动，因为$\mu_z=-\frac{e}{m}S_z=-\frac{e\hbar}{2m}\sigma_z=-\mu_B\sigma_z\Longrightarrow H=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\mu_B B\sigma_z$。假定任意$t$时刻的波函数为$\xi(t)=\begin{pmatrix}C_+\\ C_-\end{pmatrix}$，因此薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial\xi(t)}{\partial t}=H\xi(t)\Longrightarrow\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}C_+\\ C_-\end{pmatrix}=\frac{-i\mu_B B}{\hbar}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_+\\ C_-\end{pmatrix}=-i\omega\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_+\\ C_-\end{pmatrix}$$

其中$\omega=\mu_B B/\hbar$。解得

$$C_+=Ae^{-i\omega t}\qquad C_+=Be^{i\omega t}$$

代入初值条件，知道$A=\cos\alpha$，$B=\sin\alpha$，即t时刻的波函数为$\xi(t)=\begin{pmatrix}\cos\alpha e^{-i\omega t}\\ \sin\alpha e^{i\omega t}\end{pmatrix}$。

(2)

$$\begin{aligned}\langle S_x\rangle &= \langle\xi(t)|S_x|\xi(t)\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\alpha e^{i\omega t} & \sin\alpha e^{-i\omega t}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\alpha e^{-i\omega t}\\ \sin\alpha e^{i\omega t}\end{pmatrix}\\ &= \frac{\hbar}{2}\sin\alpha\cos\alpha\left(e^{-2i\omega t}+e^{2i\omega t}\right) = \frac{\hbar}{2}\sin 2\alpha\cos 2\omega t\end{aligned}$$

同理得到

$$\langle S_y\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin 2\alpha\sin 2\omega t \qquad \langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}\cos 2\alpha$$

(3) 可见，S_z是个守恒量，S_x和S_y不是守恒量，但$S_x^2+S_y^2$或者说S^2是守恒量。

6.4 自旋单态和三重态

前面我们已经讲过了全同粒子，对于玻色子和费米子，分别具有交换对称性和反对称性。对于电子而言，是$fermion$，如果波函数可以作变量分离，即

$$\psi(\vec r_1,\vec r_2,m_{s_1},m_{s_2}) = \phi(\vec r_1,\vec r_2)\chi_s(m_{s_1},m_{s_2})$$

假定在同一轨道，轨道部分满足交换对称性

$$\phi(\vec r_1,\vec r_2) = \phi_1(\vec r_1)\phi_1(\vec r_2) = \phi_1(\vec r_2)\phi_1(\vec r_1)$$

因此有交换反对称性要求自旋部分满足反对称性

$$\chi_s(m_{s_1},m_{s_2}) = -\chi_s(m_{s_2},m_{s_1})$$

反之，则要求自旋部分满足对称性。

两个电子的自旋波函数(假定电子自旋间无相互作用)

$$\chi(1,2) = \chi_{\alpha_1}(1)\chi_{\alpha_2}(2) \qquad \alpha_1,\alpha_2 = \pm 1/2$$

有四种可能，写成

$$\begin{aligned}\chi^{(1)} &= \chi_+(1)\chi_+(2) \qquad \chi^{(2)} = \chi_-(1)\chi_-(2)\\ \chi^+ &= \chi_+(1)\chi_-(2) \qquad \chi^- = \chi_-(1)\chi_+(1)\end{aligned}$$

整个系统自旋为$\vec S = \vec S_1 + \vec S_2$，

$$\begin{aligned}S^z &= S_1^z + S_2^z \qquad 2\left(S_1^xS_2^x + S_1^yS_2^y\right) = S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+\\ S^2 &= S_1^2 + S_2^2 + 2\left(S_1^xS_2^x + S_1^yS_2^y + S_1^zS_2^z\right) = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1^zS_2^z + S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+\end{aligned}$$

首先我们来证明几个常用的公式

$$S^+\chi_+ = 0 \qquad S^-\chi_- = 0$$

$$S^+\chi_- = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}\chi_+ = \hbar\chi_+ \qquad S^-\chi_+ = \hbar\chi_-$$

我们来考察上面的四个波函数是否是S^2和S_z的本征函数？

$$\begin{aligned}S^z\chi^{(1)} &= \left(S_1^z + S_2^z\right)\chi_+(1)\chi_+(2) = \hbar\chi_+(1)\chi_+(2) = \hbar\chi^{(1)}\\ S^z\chi^{(2)} &= \left(S_1^z + S_2^z\right)\chi_-(1)\chi_-(2) = \hbar\chi_-(1)\chi_-(2) = -\hbar\chi^{(1)}\\ S^z\chi^+ &= \left(S_1^z + S_2^z\right)\chi_+(1)\chi_-(2) = 0\\ S^z\chi^- &= \left(S_1^z + S_2^z\right)\chi_-(1)\chi_+(2) = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S^2\chi^{(1)} &= \left(S_1^2+S_2^2+2S_1^zS_2^z+S_1^+S_2^-+S_1^-S_2^+\right)\chi_+(1)\,\chi_+(2) \\
&= \left(\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\right)\hbar^2\chi_+(1)\,\chi_+(2)=2\hbar^2\chi_+(1)\,\chi_+(2)=2\hbar^2\chi^{(1)} \\
S^2\chi^{(2)} &= 2\hbar^2\chi^{(2)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S^2\chi^{+} &= \left(S_1^2+S_2^2+2S_1^zS_2^z+S_1^+S_2^-+S_1^-S_2^+\right)\chi_+(1)\,\chi_-(2) \\
&= \left(\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right)\hbar^2\chi_+(1)\,\chi_-(2)+\hbar^2\chi_-(1)\,\chi_+(2) \\
&= \hbar^2\left(\chi^++\chi^-\right) \\
S^2\chi^{-} &= \hbar^2\left(\chi^++\chi^-\right)
\end{aligned}$$

可见，χ^+和χ^-不是S^2的本征态，必须是$\chi_+(1)\,\chi_-(2)$与$\chi_-(1)\,\chi_+(2)$的线性组合才是的S^2本征态，取

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_+(1)\,\chi_-(2)+\chi_-(1)\,\chi_+(2)\right] \\
\chi^{(4)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_+(1)\,\chi_-(2)-\chi_-(1)\,\chi_+(2)\right]
\end{aligned}$$

因此得到

$$\begin{array}{cl}
\begin{array}{c}\text{简并态}\\ \text{自旋三重态}(triplet)\\ s=1\end{array} & \left\{\begin{array}{lll}
S^2\chi^{(1)}=2\hbar^2\chi^{(1)} & S^z\chi^{(1)}=\hbar\chi^{(1)} & \chi^{(1)}\Longrightarrow\uparrow\uparrow \\
S^2\chi^{(2)}=2\hbar^2\chi^{(2)} & S^z\chi^{(1)}=-\hbar\chi^{(2)} & \chi^{(2)}\Longrightarrow\downarrow\downarrow \\
S^2\chi^{(3)}=2\hbar^2\chi^{(3)} & S^z\chi^{(1)}=0 & \chi^{(3)}\Longrightarrow\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow
\end{array}\right. \\
\text{自旋单态}(singlet)s=0 & \begin{array}{lll} S^2\chi^{(4)}=0 & S^z\chi^{(1)}=0 & \chi^{(4)}\Longrightarrow\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow\end{array}
\end{array}$$

这些态中，自旋单态是满足交换反对称的，而自旋三重态是满足交换对称的。

如以两个电子系统绕核运动为例，注意这里所谓的两电子系统，可以不是He原子，只要最外层只有两个电子就可以，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2--\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=(\varepsilon-\varepsilon_F)\,\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

其中ε_F是$Fermi$能级(粒子填充到最高的能级)，这里的V不仅仅是电子-电子相互作用，也包括了电子与晶格的相互作用。对于两体运动，采用质心和相对坐标，$V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=V(\vec{r})$，按照前面所讲的内容，知道

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\phi(\vec{r})\,\chi_S(m_{s_1},m_{s_2})$$

其中

$$\phi(-\vec{r})=(-1)^n\,\phi(\vec{r})$$

这相当于$\vec{r}_1$与$\vec{r}_2$相互交换，则

(1) $n=0,2,4,...$，$\phi(\vec{r})$交换对称，要求χ_S交换反对称，即$\chi_S(m_{s_1},m_{s_2})=\chi^{(4)}$，是自旋单态；

(2) $n=1,3,5,...$，$\phi(\vec{r})$交换反对称，要求χ_S交换对称，即$\chi_S(m_{s_1},m_{s_2})=\chi^{(1,2,3)}$，是自旋三重态。。

Example：设两个电子的自旋态为$\chi(1)\,\xi(2)$，$\chi(1)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\xi(2)=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix}$。试求两个电子处在自旋单态及三重态的几率。

解：首先要说明，实际上$\chi(1)$、$\xi(2)$不是(S^2,S^z)的本征态，分别是(S_1^2,S_1^z)和(S_2^2,S_2^z)的本征态，这只是一种习惯的表达方式。

实际上我们要做的是把现在的波函数$\chi\left(1\right)\xi\left(2\right)$表示为单态和三重态的线性组合，按照上面的表达习惯，现在的波函数应该写成$\chi_{+}\left(1\right)\xi\left(2\right)$，因此

$$\begin{aligned}
C_1 &= \left\langle\chi^{(1)}|\chi_{+}\left(1\right)\xi\left(2\right)\right\rangle = \left\langle\chi_{+}\left(2\right)|\xi\left(2\right)\right\rangle = (1\ 0)\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix} = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2} \\
C_2 &= \left\langle\chi^{(2)}|\chi_{+}\left(1\right)\xi\left(2\right)\right\rangle = \left\langle\chi_{-}\left(2\right)|\xi\left(2\right)\right\rangle = 0 \\
C_3 &= \left\langle\chi^{(3)}|\chi_{+}\left(1\right)\xi\left(2\right)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle\chi_{-}\left(2\right)|\xi\left(2\right)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2} \\
C_4 &= \left\langle\chi^{(4)}|\chi_{+}\left(1\right)\xi\left(2\right)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}
\end{aligned}$$

所以处在自旋单态的几率为

$$P_{singlet} = |C_4|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

处在自旋三重态的几率为

$$P_{triplet} = |C_1|^2 + |C_2|^2 + |C_3|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + \cos^2\frac{\theta}{2}$$

总几率肯定为1

$$1 = P_{singlet} + P_{triplet}$$

本章拟用时6 (3×2)课时