

# 目 录



7 自旋	2
7.1 斯特恩 -盖拉赫实验	5
7.1.1 神奇的误会	5
7.1.2 经典磁矩 -磁场相互作用	7
7.1.3 磁矩空间	9
7.1.4 电子波函数	12
7.2 银原子在磁场中运动的量子理论	13
7.2.1 均匀常磁场中银原子运动	14
7.2.2 磁共振实验	16
7.3 氢原子轨道 -自旋角动量耦合	18
7.3.1 守恒量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 的本征函数	21
7.3.2 碱金属光谱的双线结构	24
7.4 角动量理论	25
7.5 角动量耦合	25
7.5.1 C-G 系数	27
7.5.2 示例: 两个自旋 1/2 粒子的自旋耦合	30

## 第7章 自旋



自旋是最奇妙的量子现象，也是量子物理中最革命性的发现。和轨道角动量不同，粒子自旋是真正的量子效应，没有任何经典对应。自旋物理量的性质以及它在量子尺度上的普适性和重要性都大大超出人们想象。为了完整地描述一个电子，人们发现熟悉的三维空间的自由度是不够的，必须引入一个具有角动量性质的电子内部自由度。这个自由度是表示一个抽象空间，之所以说是抽象的，原因在于我们从未直接观测到电子内部空间。我们目前对电子最好的理解仍然是“点”粒子<sup>1</sup>，所以“自旋”一词并不贴切，因为这个词容易使人误解电子自己是在旋转。我们要牢记：自旋是电子的量子行为，没有任何经典参照。或许更正确的说法是——电子具有本征值为  $1/2$  的内部角动量自由度。但这太绕口了，只要我们知道正确的物理图像就可以了，没有必要抠字眼。正如我们知道地球绕着太阳旋转，为了这一真理前贤布鲁诺甚至付出生命代价，但这并不妨碍我们在日常生活中讲“旭日东升”或“夕阳西下”。总而言之，我们必须承认一个点粒子可以具有内禀角动量这一实验事实。

在 1924 年 -1925 年期间有许多实验现象困惑着人们，例如碱金属双线结构、反常 Zeeman 效应、元素周期表序列等。人们知道这些令人头痛的实验现象背后一定有更深刻和基本的物理规律，但人们没有意识到所有的困难都可以用电子自旋解释。下面我们列出这些实验难题和理论研究：

- 碱金属双线结构

实验上观测到钠原子光谱中的亮黄线的波长是  $\lambda = 5893\text{\AA}$ 。当人们用更高分辨率的光谱仪分析时发现，原来它是有两条非常接近的光谱线组成，其波长分别是  $D_1: \lambda = 5896\text{\AA}$  和  $D_2: \lambda = 5890\text{\AA}$ 。

- 反常 Zeeman 效应

1912 年 Paschen 和 Backer 发现在弱磁场中原子光谱会分裂成偶数条

$$D_1 \rightarrow 4\text{条}, \quad D_2 \rightarrow 6\text{条}。 \quad (7.0.1)$$

1923 年泡利认为利用特别规则来描述原子光谱的复合结构是完全无法接受的，他试图发现反常 Zeeman 效应背后隐藏的基本原理。1924 年初，泡利大胆猜测“电子还具有一个全新未知的无法用经典物理解释的量子属性，这个属性对应于一个双值的物理量。描述原子中电子性质需要 4 个量子数  $(n, l, m, \sigma)$ ，其中

1. 一直到  $10^{-18}$  米的尺度上，没有任何实验迹象表明电子内部具有其他的复合结构。目前位于欧洲核子中心的大型强子对撞机的分辨率可以达到  $10^{-19}$  米，但仍然没有任何迹象表明电子具有内部结构。

$\sigma = \pm 1$ 。正是这种双值性 ( $nlm, +1$  和  $nlm, -1$ ) 可以解释反常 Zeeman 效应令人费解的光谱线分裂。”

- 玻尔-索末菲壳层模型

1918 年，玻尔和索末菲提出一个壳层模型来解释元素周期表中元素序列的规律，指出元素周期表中每一元素都是前一个元素通过在其最外边电子壳层中增加一个电子形成。1924 年 Edmund Stoner 在《自然科学》刊物上发表文章讨论《原子能级中的电子分布》，文中提到：“The number of electrons in each completed level is equal to double the sum of the inner quantum numbers as assigned, there being in the  $K, L, M, N$  levels, when completed, 2,  $8(= 2 + 2 + 4)$ ,  $18(= 2 + 2 + 4 + 4 + 6)$ ,  $\dots$  electrons. It is suggested that the number of electrons associated with each sub-level separately is also equal to double the inner quantum number.” 索末菲对 Stoner 的工作非常欣赏：“Being based on the incontestable experience as to the number and order of X-ray levels, and on the association of quantum numbers with these, Stoner’s scheme is much more trustworthy than Bohr’s. It has an arithmetic rather than geometric-mechanical character; without assuming any symmetry of orbits it exploits not some, but all available data of X-ray spectroscopy.”

- 泡利不相容原理 (Exclusion principle)

Stoner 的工作给泡利留下深刻印象，并启发泡利提出著名的不相容原理：“没有两个或两个以上的电子处于完全相同的状态”。换言之，不能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数，这样就可以解释元素周期表的元素排列规律。泡利在文章中坦诚：“就原子中电子组的闭合和光谱的复合结构之间的联系这一点，我们尚未能够为这一原理提供更为精确的理由。” 1925 年泡利提出的不相容原理在量子物理中产生巨大直接的影响，为量子力学攻城拔寨立下汗马功劳，但因为自旋和不相容原理远远超出人们想象，所以直到 1945 年泡利才拿到诺贝尔物理学奖。

虽然泡利提出电子具有新的自由度  $\sigma$ ，但他没有将  $\sigma$  和电子自旋联系起来。为什么需要用 4 个量子数，而不是三个来确定原子中的电子位置？这是一个神秘的现象。泡利提出的第 4 个量子数的物理基础是什么呢？

1925 年 11 月 20 日，Goudsmit 和 Uhlenbeck 认识到第 4 个量子数是电子固有特性，他们将这个特性称为“自旋”。这个名字明显不好，因为它令人联想到经典物理中旋转图像。虽然他们的文章篇幅只有一页，但这个大胆的想法引起人们的关注并且迅速得到人们的肯定。Goudsmit 和 Uhlenbeck 曾经试图收回文章，因为简单地将电子自旋和经典物理中的旋转联系起来会导致非常奇怪的结论。洛伦兹曾经就电子旋转的经典物理图像做过简单计算。他的计算表明，如果将电子想象成一个球，为得到所需的电子自旋数值，电子小球赤道处的速度要远远超过光速。估算如下：设电子小球半



径为  $r_c$ ，则电子库伦势能等于静能给出其半径大小大约为

$$\frac{e^2}{r_c} = m_e c^2 \implies r_c = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.8 \times 10^{-15} m. \quad (7.0.2)$$

要求电子表面旋转导致的角动量是  $\hbar/2$ （两值性要求），

$$m v_c r_c = \frac{\hbar}{2} \implies v_c = \frac{c}{2\alpha} = \frac{137}{2} c \gg c. \quad (7.0.3)$$

泡利也反对自旋的说法，原因是用电子自旋所推导出的碱金属双线分裂间距是实验值的两倍。如果这个劈裂是起源于电子自旋磁矩和电子轨道角动量之间耦合，那么我们可以想象坐在电子上，而原子核绕着电子旋转，其轨道角动量为  $\vec{L}$ ，这个旋转产生一个磁场，

$$\vec{B}_i = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c^2} = \frac{Ze\vec{L}}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \quad (7.0.4)$$

磁场和电子磁矩之间相互作用  $-\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$ 。但非常遗憾地是，此相互作用给出实验观测值的两倍。1926 年 3 月，英国物理学家 L. H. Thomas 指出电子静止系并非是惯性系，正确的相对论计算给出一个额外的  $1/2$  因子。考虑这个  $1/2$  因子后，理论预言和实验符合的非常好！Bingo！只要人们承认电子具有无经典对应的内禀角动量这一物理事实，那么所有的谜题——碱金属双线结构、反常 Zeeman 效应、元素排列顺序等——都迎刃而解。

在 Goudsmit 和 Uhlenbeck 之前已经有人想到电子自旋的概念，这个倒霉蛋是德裔美国人 Ralph Kronig。1924 年 Kronig 访问欧洲时提出电子自旋，他还基于电子小球旋转的经典图像中计算出电子小球表面速度超光速和碱金属双线分裂太大等困难。不幸的是，Kronig 跑去和玻尔讨论电子自旋的想法，但遭到玻尔的强烈反对。更加不幸的是，他又跑去和泡利讨论，泡利坚决地反对电子自旋概念。因为泡利闻名于世的批判能力，Kronig 最后放弃发表文章。Goudsmit 和 Uhlenbeck 提出自旋之后，玻尔写信给 Kronig 表示他的惊愕和深深的遗憾。玻尔私下表示：“Kronig 是个笨蛋。如果他坚信自己的工作是对的，那么不管谁反对，都应该发表它”。人们必须谨记：“发表或灭亡”是这条科学界的铁律。1924-1926 年内发生的这一连串令人眼花缭乱的变化影响了许多人。考虑到泡利-Kronig 事件，诺贝尔委员会对电子自旋工作采取尽量回避的态度。这直接导致电子自旋如此重要的工作没有获得诺贝尔奖，这不得不说是大遗憾。

发现电子自旋的过程是非常神奇的，数字“2”在这个过程中起到了关键的作用。这个迷人的“2”无处不在（人们从未期望这些“2”具有共同的起源。）：电子自旋具有“2”值量子数，其朗德  $g$  因子是电子轨道角动量  $g$  因子的“2”倍；正常 Zeeman 效应发生在具有“2”个电子的原子中；反常 Zeeman 效应的光谱线分裂为“2”的整数倍；具有闭合壳层的原子中有  $2n^2$  个电子；泡利不相容原理不允许“2”个电子占据同一个量子状态；Thomas 进动引入了一个  $1/2$  因子；斯特恩-盖拉赫实验观测到“2”个亮斑。大自然似乎并不希望我们轻易地发现自然界的基本规律，所以它将“2”隐藏在各个角落。





目前自然界中已知粒子的自旋共有三种：

- 自旋为 0：希格斯 (Higgs) 粒子，又称作为“上帝粒子”，于 2012 年 7 月 4 日发现，是有质量粒子的质量起源。目前人们正在精确检验它的各种属性；
- 自旋为 1/2：电子、正电子、质子、中子、muon 轻子、中微子、夸克以及各种复合粒子等；
- 自旋为 1：光子、W 和 Z 玻色子、胶子等传播相互作用的媒介粒子。

此外还有尚未被实验证实的自旋为 2 的引力子。

## 7.1 斯特恩 - 盖拉赫实验

1922 年斯特恩和盖拉赫发现一束处于基态的银原子通过非均匀磁场时分裂成两束。银原子基态轨道角动量为 0，所以没有轨道磁矩。入射银原子束分成两束又表明银原子的确具有磁矩，这个磁矩并非来自电子轨道，而是来自于电子自己本身（核磁矩要比电子磁矩小三个量级左右）。这个磁矩是电子内禀性质，而电子自旋相联系。虽然所有教科书都用斯特恩 - 盖拉赫实验说明电子具有自旋且自旋角动量是 1/2，但真实的历史并非如此。斯特恩和盖拉赫在 1922 年时根本就不知晓“自旋”概念，他们做实验的动机和目标也不是测量自旋。记得我们曾经提过：几乎所有重大的物理发现都是“副产品”。银原子双斑实质上是寻找芝麻过程中大自然给我们的西瓜，然而大部分情况下我们都是丢掉西瓜去捡芝麻。

### 7.1.1 神奇的误会

带电粒子的圆周运动必然会产生磁矩，轨道角动量量子化直接导致相应的磁矩也是量子化的。这样这些量子化的磁矩应该可以通过其与磁场的相互作用观测到。正如大部分人（也包括玻恩）并不太相信轨道量子化，人们倾向于认为轨道量子化只不过是一个权宜之计，一个数学手段而已。但旧量子论的成功使得人们仔细思量轨道量子化的实质。1918 年，旧量子论大师索末菲计算了外磁场中空间量子化和量子化方向，得到  $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$  而且轨道角动量的回旋比 (gyromagnetic ratio, 定义为磁矩和角动量的比值) 是  $q/2m$ 。索末菲对测量量子化的轨道角动量产生的磁矩非常感兴趣，他认为这将是第一个不通过辐射过程来直接证明量子化的实验。但人们或许会提出反对意见：轨道角动量的量子数是 1，具有三个分量  $L_z = 0, +1, -1$ ，所以你应该在平面上观测到 3 个亮斑。但为什么之观测到两个亮斑哪？非常有趣的是，1918 年玻尔已经证明旧量子论中  $L_z = 0$  的轨道不是稳定的，所以人们相信因轨道角动量量子化而导致的轨道磁矩应该具有偶数个分量，即  $L_z = \pm 1$ 。玻尔很少能正确预言实验结果，但这次他的结论是对的，虽然论证过程是错的。

1920 年，在法兰克福大学任教的玻恩 (30 岁) 认为这个实验是非常重要的，绝对值得做。玻恩找到他的同事斯特恩 (32 岁)——当时世界上首屈一指的原子和分子





束的专家——谈及这个实验和理论动机，希望斯特恩可以进行这个实验。但非常不幸的是，斯特恩对于理论家搞得东西完全不感兴趣。劝说失败后，玻恩决定自己动手，丰衣足食。他找到一个有实验天分的助手——Fraulein Elizabeth Bormann——来帮助他。玻恩的行动让所有人都大吃一惊，以至于卢瑟福问玻恩是否有个做实验物理的堂兄弟。然而雄心勃勃的玻恩不得不面对一个残酷的现实：“越好的理论学家就是越笨的实验物理学家”。似乎理论才能和实验才能也遵守不相容原理，二者不可兼得。当然也有例外，意大利裔物理学家恩里克·费米就是公认的二十世纪最后一位理论和实验的双料大师。不过玻恩并不感到难堪，在“理论和实验不相容”这一点上，还有一个比他更糟的家伙。没有最糟，只有更糟。这位天王级的实验杀手就是大名鼎鼎的泡利。每当泡利进入实验室时，实验室必定发生意外。这被人戏称作“泡利不相容定律”。

经过多次劝说失败之后，顽强的玻恩终于说服了斯特恩来进行这个实验。虽然斯特恩决定做这个实验，但他仍然怀疑轨道量子化的想法。在斯特恩看来，“轨道量子化只不过是计算规则而已”，而他做这个实验的最终目的是“想彻底证明这帮理论家们是在胡搞”。斯特恩设计了一套全新的实验方案，为了检验微弱的银原子磁矩，实验上需要在 1000 度高温下使一束银原子在  $10^{-4}$  秒内通过不均匀磁场后达到收集屏上，这对实验技术提出非常高的要求。斯特恩虽然设计了实验，但他的实验技能也不足以独立完成实验，所以实验进展缓慢。非常走运的，21 岁的实验天才盖拉赫闪亮登场。盖拉赫到法兰克福后将玻恩理论想法、斯特恩实验设计和实验技术人员完美地结合起来，最终看到两个亮斑。这似乎是成功验证了索末菲的理论预言。特别值得一提的是，斯特恩和盖拉赫甚至精确测量了银原子磁矩  $\mu_0$ （精度达到百分之一）

$$\mu_0 = \left| \gamma_0^{\text{轨道}} \right| \hbar = \frac{q}{2m_e} \hbar. \quad (7.1.1)$$

实验数值和玻尔及索末菲理论预言一致。人们为之欢呼！22 岁的泡利祝贺 21 岁的盖拉赫时开玩笑说：“现在老顽固斯特恩应该承认空间量子化了”。

然而人们没有意识到大自然和我们开了一个玩笑：上面公式应该写作为

$$\mu_0 = \frac{q}{2m_e} \hbar \implies \mu^{\text{自旋}} = 2 \times \left( \frac{q}{2m_e} \right) \left( \frac{\hbar}{2} \right), \quad (7.1.2)$$

等式右边第一个数字 2 是电子的朗德  $g$  因子，它是轨道角动量  $g$  因子的 2 倍。正是由于这个倍数 2，导致电子磁矩和磁场相互作用和电子轨道磁矩和磁场相互作用完全相等。物理学家对待实验结果有一种偏见，如果早有理论预测某种实验现象，那么不管这种现象有多么奇怪，只要实验结果和理论预测相符，人们还是倾向于相信该实验结果。如果旧量子论没有给出轨道角动量只有两个分量的结论，那么人们对斯特恩-盖拉赫的双斑结果会感到非常疑惑，并一定会研究其本后的物理机制。电子自旋也学就有可能被提前发现。另外一个例子是 3K 宇宙背景辐射（为 Penzias 和 Wilson 发现），在得到 Gamow 的宇宙大爆炸理论支持之前，这个信号仅仅被认为是一种未知不可控的背景噪声而已。要想做到真正的无偏见是非常难的。



## 7.1.2 经典磁矩-磁场相互作用

在经典物理中，具有磁矩的原子处于磁场  $\vec{B}$  中，磁矩和磁场相互作用导致磁势为

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (7.1.3)$$

同时原子还会受到一个扭矩 (torque)  $\vec{\Gamma}$  为

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (7.1.4)$$

当磁场是非均匀时，磁势随空间变化导致原子受到一个作用力

$$\vec{F} = -\nabla W = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \sum_{i=x,y,z} \mu_i(t) \nabla B_i. \quad (7.1.5)$$

虽然原子的行星模型不正确，但我们可以用它计算原子磁矩并得到磁矩和角动量之间的经典关系。令电子质量和电荷分别为  $m_e$  和  $-e$ 。考虑一个电子以常速度  $v$  沿着半径为  $r$  的圆周绕  $+Q$  电荷的原子核运动（原子核质量  $M_N$  远远大于电子质量）。此时系统的角动量为

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e r v \vec{e}_n, \quad (7.1.6)$$

其中  $\vec{e}_n$  为垂直于电子运动平面的单位矢量。此电流环路产生的磁矩为

$$\vec{\mu} = IS\vec{e}_n = -\frac{ev}{2\pi r} (\pi r^2) \vec{e}_n = \frac{-qv}{2m_e} (m_e r v) = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}, \quad (7.1.7)$$

其中  $I = -qv/2\pi r$  是电子圆周运动形成的电流， $S = \pi r^2$  是电子绕行圆周面积。这样我们就得到了角动量和磁矩之间的经典关系

$$\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{L}, \quad (7.1.8)$$

其中  $\gamma_0$  是回旋磁比率或回旋比 (Gyromagnetic Ratio)。在量子物理中我们仍然采用这种定义，

$$\vec{\mu}_J = \underbrace{g \frac{e}{2m_e}}_{\gamma_0} \vec{J}, \quad (7.1.9)$$

其中  $\vec{J}$  是角动量，而  $g$  被称作为朗德 (Lande)  $g$  因子。

- 对应于电子轨道角动量， $g_{\text{轨道}} = 1$ ；
- 对应于电子自旋， $g_{\text{自旋}} = 2$ 。



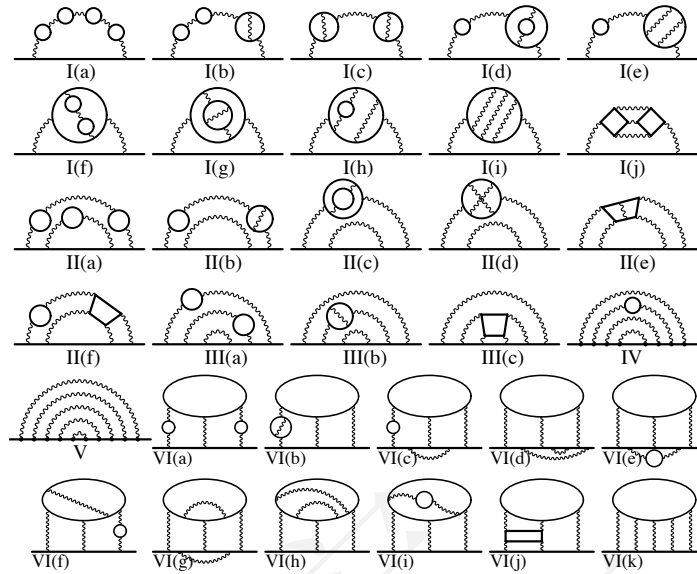


图 7.1: 对轻子  $g-2$  的第 10 阶 QED 微扰修正中 32 个规范不变子集的代表性费曼图。

$g_{\text{自旋}}$  是目前测量最精确的物理量，它并不严格等于 2。目前实验测量数值是

$$g_e = 2.0023193043622 \pm 0.00000000000015. \quad (7.1.10)$$

如此精确的测量必然要求理论计算也要达到相同的精度。目前 Cornell 大学的 Kinoshita 教授和他的合作者已经计算量子电动力学 (Quantum Electrodynamics, QED) 对  $a_\mu = (g-2)/2$  的 5 圈图辐射修正，总共包含了 12672 个费曼图<sup>2</sup>，其中代表性费曼图如图 (7.1) 所示。实验已经验证了此理论计算结果，这说明微扰量子电动力学 (Quantum Electromagnetic-Dynamics) 在  $10^{-12}$  精度上工作的非常完美。这个工作是人们精确计算的巅峰之作。实际计算中经常选用玻尔磁子 (Magnetron) 作为磁矩单位， $\mu_B = \hbar|\gamma_0| = e\hbar/2m_e$ 。

因为原子磁矩  $\vec{\mu}$ ，原子在磁场中受到扭矩作用  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ 。在此扭矩作用下，原子磁矩将绕外磁场  $\vec{B}$  螺旋进动，而不会像指南针一样沿着外磁场磁力线方向排列。原子角动量  $\vec{L}$  随时间变化关系是

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Gamma} \implies \boxed{\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma_0 \vec{B} \times \vec{\mu}}, \quad (7.1.11)$$

即位置  $\vec{r}$  处的原子磁矩并不沿着  $\vec{B}(\vec{r})$  方向排列，而是绕  $\vec{B}(\vec{r})$  方向旋转进动，其频率为

$$\omega_0 = -\gamma_0 B(\vec{r}) \quad (\text{拉莫尔频率, 1897 年}) \quad (7.1.12)$$

2. Aoyama, Hayakawa, Kinoshita and Nio, 'Complete Tenth-Order QED Contribution to the Muon  $g-2$ ', Phys. Rev. Lett. 109, 111808 (2012).





## 7.1.3 磁矩空间

因为电子自旋的希尔伯特空间是完全独立于三维外部空间 ( $\mathcal{H}_{External}$ ), 我们将电子自旋的希尔伯特空间称之为  $\mathcal{H}_{Internal}$ 。如果要描述电子自旋空间, 我们必须通过实验手段来探测电子自旋空间, 这个实验手段就是电子磁矩。下面我们用银原子为例讨论电子自旋, 并用磁矩空间表示自旋空间。斯特恩-盖拉赫 (Stern-Gerlach, 简记为 S-G) 实验测量的是原子磁矩在磁场变化方向上的银原子磁矩分量。设不均匀磁场沿  $Z$  方向, 实验结果表明银原子磁矩  $\mu_Z = \pm\mu_B$ 。我们猜测磁矩空间的维数是 2。注意: 这是一个理论猜测! 在物理上我们永远无法证明一个理论是唯一正确的, 因为物理科学只可以证伪。但物理学家追求的是用尽可能简单的假设和理论来解释尽可能多的现象。因为磁场方向的选取是任意的, 所以将磁场方向旋转到  $X$  和  $Y$  方向上我们测量到原子磁矩大小也是  $\pm\mu_B$ 。这说明银原子磁矩是一个是矢量,

$$\vec{\mu} = (\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z). \quad (7.1.13)$$

这里的  $x, y, z$  仅仅是标号而已, 也可换成  $1, 2, 3$ 。

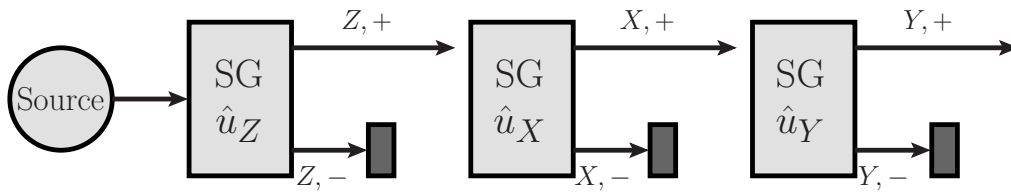


图 7.2: 假设实验: 一系列 Stern-Gerlach 实验

下面考虑如图 (7.2) 所示的一系列 SG 实验: 银原子从源中产生后首先通过一个在  $z$  方向上的不均匀磁场, 其后出射的银原子中仅  $\mu_z = +$  的部分 (记作  $|z, +\rangle$ ) 被允许进入一个沿  $x$  方向不均匀分布的磁场。实验结果表明出射的银原子中有 50% 是  $\mu_x = +$  和 50% 是  $\mu_x = -$ 。其中处于  $|x, +\rangle$  态的银原子被允许进入另一个沿着  $y$  方向的不均匀磁场, 此时我们发现出射的银原子中一半处于  $|y, +\rangle$ , 另一半处于  $|y, -\rangle$ 。这个实验表明银原子磁矩的各分量  $\hat{\mu}_{x,y,z}$  是无法同时测量的, 即它们不对易。我们选取  $\mu_z = \pm 1$  来定义磁矩的基矢方向。因为此空间维数为 2, 且  $|z, +\rangle$  和  $|z, -\rangle$  独立 (厄米算符不同本征值对应的本征函数正交), 所以  $|z, \pm\rangle$  构成磁矩空间正交归一完备的“坐标系”。将基矢  $|z, \pm\rangle$  用矩阵表示如下

$$|z, +\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |z, -\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.1.14)$$

在此表象中  $\hat{\mu}_x$  算符是

$$\hat{\mu}_x = \sum_{i=+/-} \mu_B |z, i\rangle i \langle z, i| = \mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.1.15)$$



下面我们根据上面的实验测量结果推导  $\hat{\mu}_{x,y}$  的矩阵形式。设

$$\hat{\mu}_x = \mu_B \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad (7.1.16)$$

厄米算符要求  $\hat{\mu}_x^\dagger = \hat{\mu}_x$ , 即

$$\begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \implies a, d \text{ 是实数, } c^* = b. \quad (7.1.17)$$

又因为  $\hat{\mu}_x = \pm\mu_B$ , 所以由线性代数可知, 矩阵本征值之和等于矩阵的 Trace, 而本征值之积等于矩阵的行列式, 所有我们有如下两个条件:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\mu}_x) &= +1 - 1 = 0 \implies a + d = 0, \\ \det(\hat{\mu}_x) &= (+1) \times (-1) \implies ad - bc = -1. \end{aligned} \quad (7.1.18)$$

在  $|z, +\rangle$  态中测量  $\hat{\mu}_x$  得到 50% 的  $+\mu_B$  和 50% 的  $-\mu_B$ , 所以测量  $\hat{\mu}_x$  的平均值为零,

$$\langle z+ | \hat{\mu}_x | z+ \rangle = \mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \mu_B \times a = 0 \implies a = d = 0. \quad (7.1.19)$$

这样我们可以将  $\hat{\mu}_x$  和  $\hat{\mu}_y$  写作如下形式

$$\hat{\mu}_x = \mu_B \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_x} \\ e^{i\phi_x} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_y = \mu_B \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_y} \\ e^{i\phi_y} & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.1.20)$$

其中  $\phi_x$  和  $\phi_y$  是待定相位因子。

为推导  $\phi_x$  和  $\phi_y$  之间的关系, 我们考虑在  $|x, +\rangle$  态中测量  $\hat{\mu}_y$  的平均值。因为  $\mu_y = \pm 1$  的测量值出现几率相等, 所以这个平均值为零。因为

$$|x, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, +\rangle + e^{i\phi_x} |z, -\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\phi_x} \end{pmatrix}, \quad (7.1.21)$$

所以

$$\langle x+ | \hat{\mu}_y | x+ \rangle = \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} 1 & e^{-i\phi_x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\phi_y} \\ e^{i\phi_y} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\phi_x} \end{pmatrix} = \mu_B \cos(\phi_x - \phi_y) = 0 \quad (7.1.22)$$

从而  $\phi_x$  和  $\phi_y$  满足如下条件

$$|\phi_y - \phi_x| = \frac{(2n+1)\pi}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.1.23)$$

我们无法对这两个相位做进一步的限制。在量子物理中绝对相位没有意义, 因为仅有相对相位才对应于物理可观测量。为简化表示, 我们选取泡利表象—— $\phi_x = 0$  和  $\phi_y = \pi/2$ , 从而得到银原子磁矩算符为

$$\hat{\mu}_x = \mu_B \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_y = \mu_B \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_z = \mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.1.24)$$



上面的矩阵就是泡利矩阵  $\sigma_{1,2,3}$ :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.1.25)$$

因为银原子磁矩就是银原子内部的电子磁矩，所以按照我们前面给出的磁矩—自旋关系就可以进一步得到电子自旋算符各分量 ( $\hat{S}_{x,y,z}$ ) 的矩阵形式

$$\begin{aligned} \hat{S}_x &= \frac{\hbar}{2}\sigma_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_y &= \frac{\hbar}{2}\sigma_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_z &= \frac{\hbar}{2}\sigma_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.1.26)$$

一般性的自旋矢量为

$$\vec{S} = \hat{S}_x \vec{e}_x + \hat{S}_y \vec{e}_y + \hat{S}_z \vec{e}_z. \quad (7.1.27)$$

可以验证电子自旋算符满足角动量对易关系:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x. \quad (7.1.28)$$

从角动量理论可知,

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_{x,y,z}] = 0, \quad (7.1.29)$$

这就意味着  $\hat{S}^2$  和自旋角动量的任意一个分量都有共同本征函数。通常人们选择  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$ ，记其共同本征函数为  $|s, m_s\rangle$ ，满足如下的本征方程

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle, \quad \hat{S}_z |s, m_s\rangle = m\hbar |s, m_s\rangle. \quad (7.1.30)$$

如果系统初态处于  $|z+\rangle$  态，而磁场方位是任意，试问此时测量磁矩结果如何？考虑在  $x-z$  平面中磁场与  $z$  轴成  $\theta$  角，取其方向为  $\hat{u}_\theta$ ，在经典物理中沿  $\hat{u}_\theta$  方向的磁矩为

$$\hat{u}_\theta = \hat{u}_x \sin \theta + \hat{u}_z \cos \theta. \quad (7.1.31)$$

根据对应性原理，我们假设

$$\hat{\mu}_\theta = \hat{\mu}_x \sin \theta + \hat{\mu}_z \cos \theta. \quad (7.1.32)$$

此规则可以保证，在旋转操作下磁矩各分量的平均值 ( $\langle \hat{\mu}_x \rangle$ ,  $\langle \hat{\mu}_y \rangle$ ,  $\langle \hat{\mu}_z \rangle$ ) 的变化性质和经典三维矢量相同。在  $\mu_z$  表象中，

$$\hat{\mu}_\theta = \mu_B \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (7.1.33)$$



明显  $\hat{\mu}_\theta$  的本征值是  $\pm\mu_B$ ，因为我们完全可以选择  $\hat{u}_\theta$  方向作为  $z$  轴。其相应的本征函数分别为

$$\begin{aligned} |\theta, +\rangle &= |z, +\rangle \cos \frac{\theta}{2} + |z, -\rangle \sin \frac{\theta}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \\ |\theta, -\rangle &= -|z, +\rangle \sin \frac{\theta}{2} + |z, -\rangle \cos \frac{\theta}{2} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.1.34)$$

将磁矩向上的  $\hat{\mu}_z$  本征态  $|z, +\rangle$  入射到  $\hat{\mu}_\theta$  仪器中，测得  $\mu_\theta = \pm\mu_B$  的几率如下：

$$\begin{aligned} P_+ &= |\langle \theta, + | z, + \rangle|^2 = \left| \cos \frac{\theta}{2} \langle z, + | z, + \rangle + \sin \frac{\theta}{2} \langle z, - | z, + \rangle \right|^2 = \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \\ P_- &= |\langle \theta, - | z, + \rangle|^2 = \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.1.35)$$

因此在  $|\theta, +\rangle$  态中测量  $\hat{\mu}_z$  的平均值是

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle_{\theta,+} = \mu_B \left( \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) = \mu_B \cos \theta. \quad (7.1.36)$$

这和经典球坐标系中三维单位矢量  $\vec{n}$  沿着  $z$  轴投影 ( $z = \vec{n} \cdot \vec{e}_z = r \cos \theta$ ) 是完全一致的。

三维情况下，设磁场沿着  $\vec{n}$  方向， $\vec{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ ，此时磁矩为

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_n &= \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{n} = \mu_B (\sigma_x \sin \theta \cos \phi + \sigma_y \sin \theta \sin \phi + \sigma_z \cos \theta) \\ &= \mu_B \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.1.37)$$

同理可得自旋矢量沿  $\vec{n}$  方向的算符为

$$\hat{S}_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (7.1.38)$$

### 7.1.4 电子波函数

自旋没有经典对应，我们仅仅知道电子自旋的对易关系和本征值，那么我们如何描述电子的自旋波函数呢？

选取自旋  $\hat{s}_z$  的本征态  $|z+\rangle \equiv |+\rangle$  和  $|z-\rangle \equiv |-\rangle$  作为自旋空间基矢，电子波函数一般形式为

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_+(\vec{r}, t)\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-(\vec{r}, t)\rangle \otimes |-\rangle, \quad (7.1.39)$$

这又称作为混合表示。在此表示中，波函数内积为

$$\langle \psi(t) | \chi(t) \rangle = \int [\psi_+^*(\vec{r}, t) \chi_+(\vec{r}, t) + \psi_-^*(\vec{r}, t) \chi_-(\vec{r}, t)] d^3\vec{r}, \quad (7.1.40)$$



波函数和自身内积为

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int |\psi_+(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} + \int |\psi_-(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}. \quad (7.1.41)$$

几率诠释要求上式归一化, 其中  $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2$  表示在  $\vec{r}$  处的体积元  $d^3\vec{r}$  内发现  $s_z = +\hbar/2$  的粒子的概率密度, 而  $|\psi_-(\vec{r}, t)|^2$  表示在  $\vec{r}$  处的体积元  $d^3\vec{r}$  内发现  $s_z = -\hbar/2$  的粒子的概率密度。在不计自旋时, 对自旋自由度求和后得到几率密度为

$$P(\vec{r}, t) = |\psi_+(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_-(\vec{r}, t)|^2, \quad (7.1.42)$$

则发现  $s_z = \pm\hbar/2$  的几率密度为

$$P_+(\vec{r}, t) = \frac{|\psi_+(\vec{r}, t)|^2}{P(\vec{r}, t)}, \quad P_-(\vec{r}, t) = \frac{|\psi_-(\vec{r}, t)|^2}{P(\vec{r}, t)}. \quad (7.1.43)$$

另外一种表述方式是采用简洁的旋量 (spinor) 表示:

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}, \quad \langle \psi(t) | = \left( \psi_+^*(\vec{r}, t) \quad \psi_-^*(\vec{r}, t) \right), \quad (7.1.44)$$

其中选取  $\hat{s}_z$  的本征态为基矢, 定义如下

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.1.45)$$

注意: 这两种表述本质上都是两个不同希尔伯特空间的直乘 (张量积)。

## 7.2 银原子在磁场中运动的量子理论

磁场中运动的银原子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_{ext} \otimes \hat{I}_{int} + \hat{W}, \quad (7.2.1)$$

其中  $\hat{H}_{ext}$  描述银原子在三维坐标空间中运动, 而  $\hat{W}$  则描述银原子磁矩和磁场之间的相互作用

$$\hat{W} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = -\hat{\mu}_x B_x(\vec{r}) - \hat{\mu}_y B_y(\vec{r}) - \hat{\mu}_z B_z(\vec{r}). \quad (7.2.2)$$

如果  $\vec{B}(\vec{r})$  是一个常数磁场, 那么  $\hat{W}$  中不包含任何外部空间的信息, 例如  $\vec{B} = B_0 \hat{e}_z$  时,  $\hat{W} = -\hat{\mu}_z B_0$ 。此时  $B_0$  仅仅是一个伸缩因子。所以此时波函数可以因式分解为外部空间部分和内部磁矩空间部分——也叫做外部空间和内部空间因子化。当  $\vec{B}(\vec{r})$  不是常数时,  $\hat{W}$  同时包含外部空间和磁矩空间信息, 此时我们无法因子化外部空间和内部空间, 因为相互作用将其联系起来。





将混合表示的一般解  $|\psi(t)\rangle = \psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle$  代入到薛定谔方程中得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle) = (\hat{H}_{ext} \otimes \hat{I}_{int} + \hat{W})(\psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle). \quad (7.2.3)$$

用左矢  $\langle +|$  和  $\langle -|$  分别和薛定谔方程做内积得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_+ &= \hat{H}_{ext} \psi_+ + \langle +|\hat{W}|+\rangle \psi_+ + \langle +|\hat{W}|-\rangle \psi_-, \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_- &= \hat{H}_{ext} \psi_- + \langle -|\hat{W}|-\rangle \psi_- + \langle -|\hat{W}|+\rangle \psi_+, \end{aligned} \quad (7.2.4)$$

采用旋量表示

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{ext} + \langle +|\hat{W}|+\rangle & \langle +|\hat{W}|-\rangle \\ \langle -|\hat{W}|+\rangle & \hat{H}_{ext} + \langle -|\hat{W}|-\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \quad (7.2.5)$$

大部分实验中自旋和空间变量是紧密关联的，无法因子化。如果在具体物理问题中，和自旋有关的相互作用非常微弱，此时我们可以将自旋自由度和空间部分视作完全独立（脱耦），波函数也可因子化为

$$|\psi(t)\rangle = \psi(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} \alpha_+(t) \\ \alpha_-(t) \end{pmatrix}. \quad (7.2.6)$$

此时测量仅和电子空间部分有关的物理量，我们所得到的结果将和电子自旋无关，仿佛电子没有自旋，但此时还存在着对电子自由度的简并。例如我们之前推导氢原子能级时并没有考虑电子自旋时得到能级简并度为  $n^2$ ，考虑电子自由度后简并度为  $2n^2$ 。另一方面，与电子自旋有关的物理量测量值也和粒子位置无关。例如核磁共振效应中核子位置并不重要，核子自旋给出我们所需的全部信息。

### 7.2.1 均匀常磁场中银原子运动

下面我们考虑均匀磁场中磁矩的运动行为。设均匀磁场沿着  $z$  轴， $\vec{B} = B_0 \hat{e}_z$ ，哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \otimes \hat{I}_{int} - \hat{I}_{ext} \otimes \hat{\mu}_z B_0. \quad (7.2.7)$$

因为空间部分和磁矩空间完全脱耦，我们只需考虑磁矩空间。波函数是

$$|\psi(t)\rangle = \psi(\vec{r}, t) (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle), \quad (7.2.8)$$

假设波函数已经归一化。将波函数代入薛定谔方程中，

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle) &= -\hat{\mu}_z B_0 (\alpha(t)|+\rangle + \beta(t)|-\rangle). \end{aligned} \quad (7.2.9)$$



易得  $\alpha(t)$  和  $\beta(t)$  随时间演化微分方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \alpha(t) &= -\mu_B B_0 \alpha(t) \quad \Longrightarrow \quad \alpha(t) = \alpha_0 e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ i\hbar \frac{d}{dt} \beta(t) &= +\mu_B B_0 \beta(t) \quad \Longrightarrow \quad \beta(t) = \beta_0 e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}, \end{aligned} \quad (7.2.10)$$

其中

$$\omega_0 = -\frac{2\mu_B B_0}{\hbar} = -\frac{qB_0}{m_e} = -\gamma_0 B_0. \quad (7.2.11)$$

在  $t$  时刻磁矩  $\hat{\mu}_x$  的平均值是

$$\begin{aligned} M_x(t) &= \mu_B \begin{pmatrix} \alpha^*(t) & \beta^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} \\ &= \mu_B \left[ \alpha^*(t)\beta(t) + \beta^*(t)\alpha(t) \right] \\ &= \mu_B \left[ \alpha_0\beta_0 e^{i\omega_0 t} + \alpha_0\beta_0 e^{-i\omega_0 t} \right] \\ &= \mu_B \left[ 2\alpha_0\beta_0 \cos \omega_0 t \right]. \end{aligned} \quad (7.2.12)$$

类似地可得其他磁矩平均值，结果总结如下

$$\begin{aligned} M_x(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_x | \psi(t) \rangle = 2\mu_B \alpha_0 \beta_0 \cos \omega_0 t, \\ M_y(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_y | \psi(t) \rangle = 2\mu_B \alpha_0 \beta_0 \sin \omega_0 t, \\ M_z(t) &= \langle \psi(t) | \hat{\mu}_z | \psi(t) \rangle = \mu_B (|\alpha_0|^2 - |\beta_0|^2), \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

其中不失一般性，我们取  $\alpha_0$  和  $\beta_0$  是实数。

我们注意到：因为  $[\hat{H}, \mu_z] = 0$ ， $\hat{\mu}_z$  是守恒量，所以  $M_z$  是常数。其次，磁矩平均值随时间变化关系为

$$\begin{aligned} \dot{M}_x(t) &= -\omega_0 M_y \\ \dot{M}_y(t) &= \omega_0 M_x \\ \dot{M}_z(t) &= 0 \end{aligned} \quad (7.2.14)$$

此即

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \omega_0 \vec{e}_z \times \vec{M} = -\gamma_0 \vec{B} \times \vec{M}. \quad (7.2.15)$$

磁矩平均值随时间变化绕  $z$  做回旋进动，其运动方程形式和经典物理中运动方程一致。

在经典物理中， $t = 2\pi/\omega_0$  时，作回旋进动的物体经过一个周期回到原地，但这对量子物理中的自旋并不成立。设在  $t = 0$  时刻，系统处于  $\mu_x = +\mu_B$  的本征态  $|x+\rangle$

$$|\psi(t=0)\rangle = |\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle), \quad (7.2.16)$$



经过时间  $t$  后体系的波函数为

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} |+\rangle + e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} |-\rangle \right). \quad (7.2.17)$$

当  $t = 2\pi/\omega_0$  时, 系统绕磁场进动一周, 此时波函数仍然是  $\hat{\mu}_x$  的本征态,

$$\hat{\mu}_x |\psi(t = 2\pi/\omega_0)\rangle = +\mu_B |\psi(t = 2\pi/\omega_0)\rangle. \quad (7.2.18)$$

然而系统的波函数发生了变化

$$\left| \psi(t = \frac{2\pi}{\omega_0}) \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) = -|\psi(0)\rangle. \quad (7.2.19)$$

注意: 这和经典物理是完全不同的, 自旋为  $\frac{1}{2}$  的量子体系必须旋转  $4\pi$  才回到原始状态。当  $t = 4\pi/\omega_0$  时

$$\left| \psi(t = \frac{4\pi}{\omega_0}) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle) = |\psi(0)\rangle. \quad (7.2.20)$$

经典和物理的差异来源于  $SO(3)$  和  $SU(2)$  群的不同数学结构, 以后大家会在群论课程中学习。费曼曾将用人体描述这个自旋  $4\pi$  的性质。我们原地转圈转过一周后回到起始点。如果我们将左手抬高与肩平齐并且使手心朝上, 当沿顺时针翻转手掌  $360$  度时, 由于肩部关节链接, 我们的手臂和肘部无法回到原始状态, 只有当我们身体也旋转  $360$  度后才可以回到原始状态。另外一个例子是莫比乌斯 (Moebius) 环, 环上的蚂蚁必须走过  $4\pi$  才可以回到原地。1926 年, 在自旋概念被提出之后不久, 人们就意识到自旋波函数的周期是  $4\pi$ 。但态矢量旋转  $2\pi$  后产生的相位是否有物理意义呢? 这个问题困惑人们将近 50 年之久。1974-1976 年这个相位效应才被 Overhauser 等人用实验证实<sup>3</sup>。

## 7.2.2 磁共振实验

一个粒子的磁矩和它自旋之间的关联是  $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ , 其中旋磁比  $\gamma$  的具体数值取决于粒子的内禀属性。实验上如何精确地测量  $\gamma$  数值?

1939 年 Rabi 通过磁共振现象首次精确地测量  $\gamma$  数值。实验设置如下: 首先沿  $z$  轴置放一个均匀磁场  $B_0$ , 在  $x-y$  平面中放置一个旋转磁场  $\vec{B}'$ , 其旋转频率为  $\omega$ 。体系的哈密顿算符是

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B B_0 \hat{\sigma}_z - \mu_B B_1 \hat{\sigma}_x \cos \omega t - \mu_B B_1 \hat{\sigma}_y \sin \omega t \\ &= \begin{pmatrix} -\mu_B B_0 & -\mu_B B_1 \cos \omega t + i\mu_B B_1 \sin \omega t \\ -\mu_B B_1 \cos \omega t - i\mu_B B_1 \sin \omega t & +\mu_B B_0 \end{pmatrix}, \quad (7.2.21) \end{aligned}$$

3. A. W. Overhauser, A. R. Colla and S. A. Werner, Phys. Rev. Lett. 33, 1237 (1974); 34, 1472 (1975); 35, 1053 (1975); A. G. Klein and G. I. Opat, Phys. Rev. Lett. 37, 238 (1976).



其中第二步我们选取  $\mu_z$  表象。定义

$$\omega_0 = -\frac{2\mu_B B_0}{\hbar}, \quad \omega_1 = -\frac{2\mu_B B_1}{\hbar}, \quad (7.2.22)$$

则哈密顿算符为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & \frac{\hbar\omega_1}{2}e^{-i\omega t} \\ \frac{\hbar\omega_1}{2}e^{i\omega t} & -\frac{\hbar\omega_0}{2} \end{pmatrix}. \quad (7.2.23)$$

令波函数为

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}, \quad (7.2.24)$$

将波函数和哈密顿算符代入薛定谔方程中得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2}a_+ + \frac{\hbar\omega_1}{\hbar}e^{-i\omega t}a_- \\ \frac{\hbar\omega_1}{2}e^{i\omega t}a_+ - \frac{\hbar\omega_0}{2}a_- \end{pmatrix}. \quad (7.2.25)$$

再定义

$$b_{\pm}(t) = e^{\pm i\omega t/2}a_{\pm}(t), \quad a_{\pm}(t) = b_{\pm}(t)e^{\mp i\omega t/2}, \quad (7.2.26)$$

则由薛定谔方程可知

$$i\dot{b}_+(t) = -\frac{\omega - \omega_0}{2}b_+ + \frac{\omega_1}{2}b_-, \quad (7.2.27)$$

$$i\dot{b}_-(t) = +\frac{\omega_1}{2}b_+ + \frac{\omega - \omega_0}{2}b_-. \quad (7.2.28)$$

从中可以得到  $b_{\pm}(t)$  的二阶微分方程

$$\ddot{b}_{\pm} + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 b_{\pm} = 0, \quad \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2. \quad (7.2.29)$$

设初态为  $\mu_z = +\mu_B$  态 ( $|+\rangle$ ), 则有

$$a_+(0) = 1, \quad a_-(0) = 0, \quad b_- = 0. \quad (7.2.30)$$

代入方程 (7.2.28和7.2.29) 中求解得到

$$\begin{aligned} b_-(t) &= -i\frac{\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \\ b_+(t) &= \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) + i\frac{\omega - \omega_0}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right). \end{aligned} \quad (7.2.31)$$



初态中粒子处于  $\mu_z = +\mu_B$  态, 如果外部常磁场沿着  $z$  轴, 那么粒子将围绕  $z$  轴回旋进动, 从而  $\langle \hat{\mu}_z \rangle$  保持不变。当在  $x-y$  面中额外施加一个旋转磁场  $\vec{B}_1$  时, 在  $\vec{B}_1$  作用下, 粒子也应该围绕  $\vec{B}_1$  方向进行回旋进动, 此时粒子将会出现  $\mu_z = -\mu_B$  态。下面我们看一下在  $t$  时刻粒子处于  $\mu_z = -\mu_B$  态 ( $|-\rangle$ ) 的几率:

$$\begin{aligned} P_{|+\rangle \rightarrow |-\rangle} &= |\langle - | \psi(t) \rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 \\ &= \left| \frac{\omega_1}{\Omega} \right|^2 \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{2} \right) \\ &= \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left( \frac{\Omega t}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.2.32)$$

其中第一项被称作为布莱特-魏格纳 (Breit-Wagner) 分布, 通常描述一个共振态。我们在一维共振散射过程中已经遇到过这个分布。从上面公式可知:

- 当  $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$  时, 自旋翻转几率很小;
- 当  $|\omega - \omega_0| \sim \omega_1$  时, 自旋翻转几率小于 1;
- 当  $\omega = \omega_0$  时,

$$P_{|+\rangle \rightarrow |-\rangle} = \sin^2 \left( \frac{\Omega}{2} t \right). \quad (7.2.33)$$

当  $t_n = (2n+1)\pi/\omega_1$  ( $n$  为整数) 时,

$$P_{|+\rangle \rightarrow |-\rangle} = 1. \quad (7.2.34)$$

无论  $B_1$  磁场多弱, 粒子自旋都会发生翻转。

这就是 1939 年 Rabi 所推导的磁共振公式。因为精确测量物质的回旋比以及磁共振技术的巨大应用价值, 1944 年 Rabi 获得诺贝尔物理学奖。

### 7.3 氢原子轨道-自旋角动量耦合

碱金属双线结构困惑了物理学家近 15 年之久。自旋概念提出之后, 人们自然会想到电子自旋和原子核相互作用引起了能量劈裂。总哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + V(\hat{r}) + \hat{H}_{SO} \\ &= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} + Z\alpha^2 E_1 \left( \frac{a_0}{r} \right)^3 \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (7.3.1)$$

其中最后一项是自旋-轨道角动量耦合 (spin-orbit) 的哈密顿算符,  $E_1 = \frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2$  是氢原子基态能量大小而  $a_0$  是氢原子玻尔半径。此相互作用将轨道角动量希尔伯特空间和自旋角动量希尔伯特空间相互关联起来, 即直乘得到

$$\mathcal{H}_{\vec{S}} \otimes \mathcal{H}_{\vec{L}}. \quad (7.3.2)$$





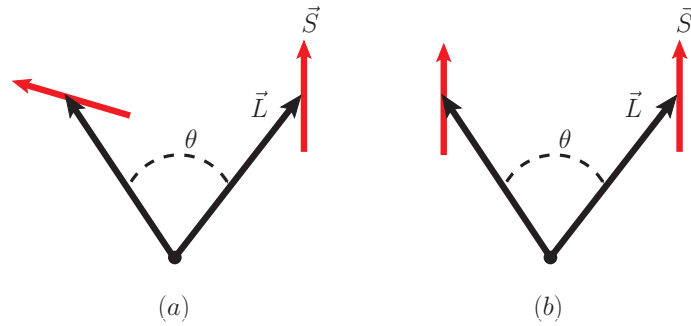


图 7.3: (a) 同时改变总角动量  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ; (b) 仅改变轨道角动量而不改变自旋角动量。

因为  $L$  和  $S$  作用在不同的希尔伯特空间，所以它们对易，

$$[\hat{L}, \hat{S}] = 0. \quad (7.3.3)$$

但  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  和  $\vec{S}$  不对易，也不和  $\vec{L}$  对易，

$$\begin{aligned} [\vec{L}, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= \vec{S} \cdot [\vec{L}, \vec{L}] \neq 0, \\ [\vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= [\vec{S}, \vec{S}] \cdot \vec{L} \neq 0 \end{aligned} \quad (7.3.4)$$

所以  $\hat{S}$  和  $\hat{L}$  都不再是守恒量。我们需要寻找其他的力学量守恒量。

定义轨道角动量和自旋角动量之和为  $J$ （通常称为总角动量）：

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (7.3.5)$$

将  $\vec{J}$  称作为总“角动量”的原因是  $\vec{J}$  满足角动量对易关系：

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \quad (\text{或 } \vec{J} \times \vec{J} = i\hbar\vec{J}), \quad (7.3.6)$$

容易验证

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{J}_j] &= [\vec{L}_i + \vec{S}_i, \vec{L}_j + \vec{S}_j] = [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}(\hat{L}_k + \hat{S}_k) \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k. \end{aligned} \quad (7.3.7)$$

在存在轨道和自旋角动量耦合情况下，轨道角动量和自旋角动量都不再是守恒量。这可以从图形7.3所示的经典图像来理解。图中黑线表示轨道角动量，而红线表示自旋角动量。当存在耦合时，自旋角动量和轨道角动量被“粘结”在一起。当整个体系“旋转”时，轨道角动量和自旋角动量必须和对方保持同步才可以保证两者之间构形不变。如 b 图所示，如果改变轨道角动量而自旋角动量不变，明显体系状态就和初态不同了。因此，当存在耦合时，轨道角动量和自旋角动量都不在是守恒量，而只有两者整体才是守恒量。



下面我们通过检验力学量和哈密顿算符的对易关系来寻找力学量完全集。

$$1) [\vec{J}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

$$\begin{aligned} [\vec{J}, \vec{S} \cdot \vec{L}] &= [\vec{L} + \vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = \sum_{i=x,y,z} (S_i [\vec{L}, L_i] + [\vec{S}, S_i] L_i) \\ &= S_x [\vec{L}, L_x] + [\vec{S}, S_x] L_x + S_y [\vec{L}, L_y] + [\vec{S}, S_y] L_y + S_z [\vec{L}, L_z] + [\vec{S}, S_z] L_z \\ &= S_x [L_y, L_x] \vec{e}_y + S_x [L_z, L_x] \vec{e}_z + [S_y, S_x] L_x \vec{e}_y + [S_z, S_x] L_x \vec{e}_z \\ &\quad + S_y [L_x, L_y] \vec{e}_x + S_y [L_z, L_y] \vec{e}_z + [S_x, S_y] L_y \vec{e}_x + [S_z, S_y] L_y \vec{e}_z \\ &\quad + S_z [L_x, L_z] \vec{e}_x + S_z [L_y, L_z] \vec{e}_y + [S_x, S_z] L_z \vec{e}_x + [S_y, S_z] L_z \vec{e}_y \\ &= \vec{e}_x (S_y [L_x, L_y] + [S_x, S_y] L_y + S_z [L_x, L_z] + [S_x, S_z] L_z) \\ &\quad + \vec{e}_y (S_x [L_y, L_x] + [S_y, S_x] L_x + S_z [L_y, L_z] + [S_y, S_z] L_z) \\ &\quad + \vec{e}_z (S_x [L_z, L_x] + [S_z, S_x] L_x + S_y [L_z, L_y] + [S_z, S_y] L_y) \\ &= i\hbar \vec{e}_x (S_y L_z + S_z L_y - S_z L_y - S_y L_z) \\ &\quad + i\hbar \vec{e}_y (-S_x L_z - S_z L_x + S_z L_x + S_x L_z) \\ &\quad + i\hbar \vec{e}_z (S_x L_y + S_y L_x - S_y L_x - S_x L_y) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{7.3.8}$$

又因为  $[\vec{J}, \vec{L}^2] = [\vec{J}, \vec{S}^2] = 0$ ，所以  $[\vec{J}, \hat{H}] = 0$ ，也即  $\vec{J}$  是守恒力学量。

2)  $\vec{L}^2$  是守恒量，但  $\vec{L}$  不是。

$$[\vec{L}^2, \vec{S} \cdot \vec{L}] = \vec{S} \cdot [\vec{L}^2, \vec{L}] = 0, \tag{7.3.9}$$

$$[L_i, \vec{S} \cdot \vec{L}] = S_j [L_i, L_j] \neq 0. \tag{7.3.10}$$

3) 同理， $\vec{S}^2$  是守恒量，但  $\vec{S}$  不是。

综上所述，我们可以选取如下力学量完全集

$$\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{S}^2, J_z\}. \tag{7.3.11}$$

通常因为讨论的粒子自旋是已知的，所以人们常常从完全集中去除  $\vec{S}^2$ 。

下面我们将轨道-自旋角动量耦合用力学量完全集中的力学量表示出来。因为

$$\vec{J}^2 = (\vec{L}^2 + \vec{S}^2)^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}, \tag{7.3.12}$$

所以

$$\hat{S} \cdot \hat{L} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \tag{7.3.13}$$

因此，系统的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} + \alpha^2 E_1 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \tag{7.3.14}$$



## Theorem 7.1 角动量对易关系

$$\begin{aligned}
[J_i, v_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}v_k & \vec{v} \text{ 是矢量或赝矢量} \\
[J_i, s] &= 0 & s \text{ 是数或标量} \\
[L_i, \omega_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}\omega_k & \vec{\omega}(\vec{r}, \vec{p}) \\
[L_i, f] &= 0 & f(\vec{r}, \vec{p}) \text{ 是标量函数} \\
[S_i, g] &= 0 & g(\vec{r}, \vec{p}) \\
\\ 
[J_i, J_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}J_k & \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \\
[J_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k & [J_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k \\
[L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k & [S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k & [L_i, S_j] = 0 \\
[J_i, \vec{J}^2] &= 0 & [J_i, \vec{L}^2] = 0 & [J_i, \vec{S}^2] = 0 \\
[L_i, \vec{L}^2] &= 0 & [L_i, \vec{L}^2] = 0 & [S_i, \vec{L}^2] = 0 \\
[S_i, \vec{S}^2] &= 0 & [\vec{L}^2, \vec{J}^2] = 0 & [\vec{S}^2, \vec{J}^2] = 0 \quad (7.3.15)
\end{aligned}$$

7.3.1 守恒量完全集  $\{\hat{H}, \vec{L}^2, \vec{J}^2, \hat{J}_z\}$  的本征函数

波函数可以写作如下的旋量形式

$$\psi(\theta, \phi, s_z) = \begin{pmatrix} \phi(\theta, \phi, +\hbar/2) \\ \phi(\theta, \phi, -\hbar/2) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \phi_1(\theta, \phi) \\ \phi_2(\theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (7.3.16)$$

我们要求本征函数满足如下几个本征方程。

1)  $\psi$  是  $\vec{L}^2$  的本征函数,

$$\hat{L}^2\psi = C\psi \implies \begin{cases} \hat{L}^2\phi_1 = C\phi_1 \\ \hat{L}^2\phi_2 = C\phi_2. \end{cases} \quad (7.3.17)$$

即  $\phi_1$  和  $\phi_2$  具有相同的轨道角动量。

2)  $\psi$  是  $\hat{J}_z$  的本征态,

$$\hat{J}_z \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = j_z \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}. \quad (7.3.18)$$

因为  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$ , 所以

$$\begin{pmatrix} \hat{J}_z & 0 \\ 0 & \hat{J}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{L}_z + \hat{S}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z + \hat{S}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_z & 0 \\ 0 & j_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}. \quad (7.3.19)$$



从而有

$$\begin{pmatrix} \hat{L}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_z & 0 \\ 0 & j_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \quad (7.3.20)$$

即

$$\begin{cases} \hat{L}_z \phi_1 = \left( j_z - \frac{\hbar}{2} \right) \phi_1 \\ \hat{L}_z \phi_2 = \left( j_z + \frac{\hbar}{2} \right) \phi_2 \end{cases} \quad (7.3.21)$$

$\phi_1$  和  $\phi_2$  也是  $\hat{L}_z$  的本征态, 但本征值相差  $\hbar$ 。明显,  $\hat{L}$  不是力学守恒量。

因为  $\psi$  是  $\hat{L}^2$  的本征函数, 且  $\phi_1$  和  $\phi_2$  的磁量子数相差  $\hbar$ , 所以我们可以将  $\psi$  写作如下形式:

$$\psi(\theta, \phi, s_z) = \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix}. \quad (7.3.22)$$

满足

$$\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi, \quad \hat{j}_z \psi = \left( m + \frac{1}{2} \right) \psi. \quad (7.3.23)$$

3)  $\psi$  是  $\hat{j}^2$  的本征函数。 $\hat{j}^2$  算符的矩阵表示如下:

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{S} \cdot \hat{L} \\ &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \hbar(\hat{\sigma}_x \hat{L}_x + \hat{\sigma}_y \hat{L}_y + \hat{\sigma}_z \hat{L}_z) \\ &= \hat{L}^2 \otimes \hat{I}_{2 \times 2} + \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &+ \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{L}_x + \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \hat{L}_y + \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \hat{L}_z \\ &= \begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \\ \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.3.24)$$

代入到  $\hat{j}^2$  的本征方程

$$\hat{j}^2 \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix} = \lambda \hbar^2 \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix} \quad (7.3.25)$$



可得

$$\begin{pmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix} = \lambda\hbar^2 \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix}. \quad (7.3.26)$$

利用角动量升降算符关系式

$$\hat{L}_{\pm}Y_{l,m} = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}Y_{l,m \pm 1}, \quad (7.3.27)$$

可得

$$\begin{pmatrix} [l(l+1) + \frac{3}{4} + m]\hbar^2 aY_{l,m} + \hbar^2\sqrt{(l+m+1)(l-m)}bY_{l,m} \\ \sqrt{(l+m+1)(l-m)}\hbar^2 aY_{l,m+1} + [l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1)]\hbar^2 bY_{l,m+1} \end{pmatrix} = \lambda\hbar^2 \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix}$$

这给出两个本征值方程：

$$\begin{aligned} \lambda a &= \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} + m \right] a + \sqrt{(l+m+1)(l-m)} b \\ \lambda b &= \sqrt{(l+m+1)(l-m)} a + \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1) \right] b. \end{aligned} \quad (7.3.28)$$

存在非平庸解要求

$$\begin{vmatrix} l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda & \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ \sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (7.3.29)$$

它给出两个本征解

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) \\ \lambda_2 &= \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.3.30)$$

定义  $j = l \pm \frac{1}{2}$ ，则  $\vec{J}^2$  算符本征值为  $j(j+1)\hbar^2$ 。

当取  $j = l + \frac{1}{2}$  时，可得

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}, \quad (7.3.31)$$

从而给出归一化的波函数

$$\begin{aligned} \psi(\theta, \phi, s_z) &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{l,m} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{pmatrix} \\ &= \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} |+\rangle Y_{l,m}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \phi) |-\rangle, \end{aligned} \quad (7.3.32)$$





其中自旋空间波函数

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.3.33)$$

当取  $j = l - \frac{1}{2}$  时, 可得

$$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}, \quad (7.3.34)$$

给出归一化的波函数

$$\begin{aligned} \psi(\theta, \phi, s_z) &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} -\sqrt{l-m} Y_{l,m} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l,m+1} \end{pmatrix} \\ &= -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} |+\rangle Y_{l,m}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \phi) |-\rangle. \end{aligned} \quad (7.3.35)$$

### 7.3.2 碱金属光谱的双线结构

从上面求解出的  $\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{L}^2, \hat{J}_z\}$  力学量完全解的本征函数可知, 当  $l = 0$  时,  $j = s$ , 此时无自旋-轨道角动量耦合。当  $l \neq 0$  时,  $j = l \pm \frac{1}{2}$ , 此时  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  的本征值为

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2}l, & \text{for } j = l + \frac{1}{2}, \quad \vec{L} \text{ 和 } \vec{S} \text{ 平行,} \\ -\frac{1}{2}(l+1), & \text{for } j = l - \frac{1}{2}, \quad \vec{L} \text{ 和 } \vec{S} \text{ 反平行.} \end{cases} \end{aligned} \quad (7.3.36)$$

为求解由自旋-轨道角动量耦合所带来的能级劈裂, 我们需要计算  $\hat{H}_{SO}$  的期待值。虽然  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  和  $\hat{H}_0$  对易, 但  $\hat{H}_{SO}$  还包含  $\frac{1}{r^3}$ , 它不和  $\hat{H}_0$  算符对易。原则上我们无妨求解  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}$  的共同本征态, 但如果  $\hat{H}_{SO}$  项贡献微弱, 我们可以将近似计算它的贡献。具体做法是在碱金属原子的不计自旋效应的定态波函数中求解  $\frac{1}{r^3}$  的平均值,

$$\left\langle nlm \left| \frac{1}{r^3} \right| nlm \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})}. \quad (7.3.37)$$

考虑自旋-轨道角动量耦合后, 碱金属原子的能级发生劈裂, 其能量变化为

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle nlm | \hat{H}_{SO} | nlm \rangle \\ &= \begin{cases} K_n \frac{1}{(l+1)(l+\frac{1}{2})}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -K_n \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})}, & j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \end{aligned} \quad (7.3.38)$$



其中

$$K_n = \frac{Z^4 \alpha \hbar^3}{4a_0^3 m_e^2 c n^3} = \frac{Z^4 \alpha^4}{4n^3} m_e c^2 = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3} \frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3} |E_1|. \quad (7.3.39)$$

给定轨道角动量  $l$  的能级劈裂是

$$E_{j=l+\frac{1}{2}} - E_{j=l-\frac{1}{2}} = \frac{2K_n}{l(l+1)}. \quad (7.3.40)$$

## 7.4 角动量理论

下面我们讨论一般性的角动量理论和角动量耦合。在研究碱金属的自旋-轨道角动量耦合时，我们发现总角动量（自旋角动量和轨道角动量之和）都遵从和轨道角动量一样的对易关系，

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_i] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k. \quad (7.4.1)$$

注意，角动量对易关系仅仅是一种代数结构，因为在对易关系的两侧都除以  $i\hbar$  因子就可给出无量纲的对易关系

$$[\hat{J}'_i, \hat{J}'_j] = \epsilon_{ijk} \hat{J}'_k. \quad (7.4.2)$$

详见手稿讲义。。。。

## 7.5 角动量耦合

经典物理中，两个物体的角动量  $\vec{L}_1$  和  $\vec{L}_2$  是作用在同一空间中，因此总角动量等于各自角动量分量之和， $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ 。但量子力学中，两个物体的角动量作用在不同的希尔伯特空间，例如  $\mathcal{H}_1: \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  和  $\mathcal{H}_2: \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ 。我们必须将希尔伯特空间直乘后才可以描述两体系统的量子状态，即  $\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ 。此时我们可以定义总角动量算符为

$$\vec{J} = \vec{J}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \vec{J}_2 \equiv \vec{J}_1 + \vec{J}_2. \quad (7.5.1)$$

因为  $[\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0$ ，容易验证  $\vec{J} \times \vec{J} = i\hbar \vec{J}$ ，

$$\begin{aligned} [J_i, J_j] &= [J_{1i} + J_{2i}, J_{1j} + J_{2j}] = [J_{1i}, J_{1j}] + [J_{2i}, J_{2j}] \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} J_{1k} + i\hbar \epsilon_{ijk} J_{2k} = i\hbar \epsilon_{ijk} (J_{1k} + J_{2k}) \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} J_k, \end{aligned} \quad (7.5.2)$$

并且可同时对角化  $\vec{J}^2$  和  $J_z$ 。



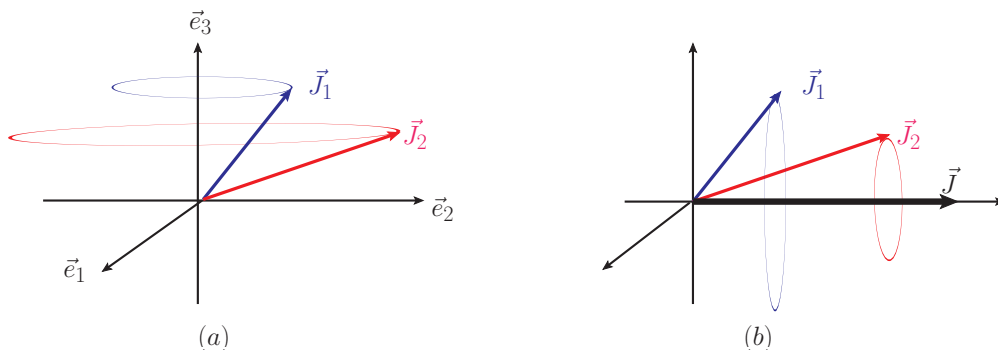


图 7.4: (a) 两个脱耦的角动量  $\vec{J}_1$  和  $\vec{J}_2$ ; (b) 两个耦合的角动量  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ 。

如图7.4左图所示：如果两个子系统之间没有相互作用——完全脱耦 (decoupled)，那么每个子系统的总角动量和任意方向的角动量投影都是守恒的。不妨取  $\vec{J}_z$  来标记角动量，两个子系统的角动量状态分别是  $|j_1, m_1\rangle$  和  $|j_2, m_2\rangle$ 。如果两体量子系统具有旋转不变性，那么每个子系统均按照各自的角动量变化，可以选取  $\{\vec{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \vec{J}_2^2, \vec{J}_{2z}\}$  作为力学量完全集来刻画体系的状态，其基矢为  $\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \equiv |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle\}$ ——我们通常称之为“因子化基矢”。注意：图形 (a) 中所示的  $\vec{e}_{1,2,3}$  是任意选取的，角动量描述的是量子体系和角度有关的分布信息。

然而，如果两个子系统之间存在某种相互作用使得它们整体共同转动，那么我们就无法将它们视作为脱耦。因为子系统的各自独立转动变换将破坏两个子系统之间的相对构形，从而使系统处于非定态。直接影响就是  $\{\vec{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \vec{J}_2^2, \vec{J}_{2z}\}$  不再是力学量完全集。在这种情形下我们必须考虑可以描述两个子系统的整体共同转动的物理量。总角动量  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$  描述集体行为，如图7.4(b) 所示。类似于自旋-轨道角动量耦合，我们可以选取  $\{\vec{J}^2, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_z\}$  作为力学量完全集，其基矢为  $\{|j_1, j_2, j, m_j\rangle\}$ ——我们将之叫作“耦合基矢”。容易验证，此完全集中各力学量彼此对易。

重新选取力学量完全集可以在描述两个子系统的整体转动行为的同时，也保持两个子系统之间的相对方位不变。这要求两个子系统的波函数  $|j_1, m_1\rangle$  和  $|j_2, m_2\rangle$  之间必须保持特定的关联。显然，简单的直乘  $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$  无法保证这种特定的关联，但直乘后基矢的某种线性组合一定可以保持整体转动不变。这意味着，简单直乘所得的希尔伯特空间一定可以按照整体运动行为进行约化。

其次，当存在角动量耦合时，每个子系统的角动量子化的参考轴矢是总角动量  $\vec{J}$  的方向。换言之，总角动量为每个子系统角动量的量子化提供参考方向。因为  $\vec{J}_1 = \vec{J} - \vec{J}_2$ ，平方后可得

$$\vec{J}_1^2 = (\vec{J} - \vec{J}_2)^2 = \vec{J}^2 + \vec{J}_2^2 - 2\vec{J}_2 \cdot \vec{J}, \quad (7.5.3)$$

也即

$$J_1(J_1 + 1) = J(J + 1) + J_2(J_2 + 1) - \frac{2\vec{J}_2 \cdot \vec{J}}{\hbar^2}, \quad (7.5.4)$$



从中可得

$$\vec{J}_2 \cdot \vec{J} = \frac{J(J+1) + J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)}{2} \hbar^2. \quad (7.5.5)$$

因为耦合基矢和因子化基矢可以完全描述相同的希尔伯特空间，所以两者是等价的。整个空间的维度是  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 。在因子化基矢中， $\vec{J}_1^2, \vec{J}_{1z}, \vec{J}_2^2, \vec{J}_{2z}$  都是对角化的。下面我们讨论在因子化基矢张开的子空间中  $\vec{J}^2$  和  $\hat{J}_z$  的本征值和本征矢量形式，或者说，讨论两种基矢之间的转化关系。由表象理论可知，

$$|j_1, j_2, j, m_j\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle, \quad (7.5.6)$$

其中  $C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m}$  是两套基矢之间的变换矩阵，名为 Clebsch-Gordon 系数，

$$C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} = \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m_j \rangle. \quad (7.5.7)$$

### 7.5.1 C-G 系数

因为耦合基矢是  $J_z$  的本征态，而且  $J_z \leq J$ ，所以角动量耦合的总角动量的最大值应该是  $J_{1z}$  和  $J_{2z}$  的最大值之和。总角动量在  $z$  方向分量最大的态和因子化基矢之间具有如下关系：

$$|J^{\text{Max}}, J_z^{\text{Max}}\rangle \equiv |j, j\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle. \quad (7.5.8)$$

定义总角动量的升降算符是

$$\begin{aligned} J_{\pm} &\equiv J_x \pm iJ_y = (J_{1x} + J_{2x}) \pm i(J_{1y} + J_{2y}) \\ &= (J_{1x} \pm iJ_{1y}) \otimes I_2 + I_1 \otimes (J_{2x} \pm iJ_{2y}) = J_{1\pm} \otimes I_2 + I_1 \otimes J_{2\pm}. \end{aligned} \quad (7.5.9)$$

角动量升降算符具有如下性质：

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle, \quad (7.5.10)$$

将角动量降算符作用在态  $|j, j\rangle$  上，

$$J_- |j, j\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle \quad (7.5.11)$$

上式左方（耦合基矢）等于

$$J_- |j, j\rangle = \sqrt{2j} |j, j-1\rangle, \quad (7.5.12)$$

右方等于

$$\begin{aligned} &J_{1-} |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle + |j_1, j_1\rangle \otimes J_{2-} |j_2, j_2\rangle \\ &= \sqrt{2j_1} |j_1, j_1-1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle + \sqrt{2j_2} |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2-1\rangle, \end{aligned} \quad (7.5.13)$$



所以我们得到

$$|j, j-1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_1-1\rangle |j_2, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2-1\rangle. \quad (7.5.14)$$

耦合基矢前面的系数就是所谓的“Clebsch-Gordon”系数。我们继续用角动量降算符作用在上式两侧就可以得到  $2j+1$  个态矢量

$$|j, j\rangle \xrightarrow{J_-} |j, j-1\rangle \xrightarrow{J_-} |j, j-2\rangle \cdots |j, -j+1\rangle \xrightarrow{J_-} |j, -j\rangle. \quad (7.5.15)$$

这些态矢量都是  $\hat{J}^2$  算符对应于同一本征值  $j$  的本征态矢,

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle. \quad (7.5.16)$$

因为  $j = j_1 + j_2$ , 所以共有  $(2j_1 + 2j_2 + 1)$  个简并矢量。

下一个子空间的最高态是  $|j-1, j-1\rangle$ 。因为

$$\hat{J}^2 |j-1, j-1\rangle = j(j-1)\hbar^2 |j-1, j-1\rangle, \quad (7.5.17)$$

即,  $|j-1, j-1\rangle$  和  $|j, j-1\rangle$  属于  $\hat{J}^2$  算符的不同本征值的本征矢, 所以  $|j-1, j-1\rangle$  和  $|j, j-1\rangle$  正交。从此可得

$$|j-1, j-1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_1-1\rangle |j_2, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2-1\rangle. \quad (7.5.18)$$

可验证

$$\langle j, j-1 | j-1, j-1 \rangle = \sqrt{\frac{j_1 j_2}{j^2}} - \sqrt{\frac{j_1 j_2}{j^2}} = 0. \quad (7.5.19)$$

在利用角动量降算符  $\hat{J}_-$ ,

$$|j-1, j-1\rangle \xrightarrow{J_-} |j-1, j-2\rangle \xrightarrow{J_-} |j-1, j-3\rangle \cdots |j-1, -j\rangle \xrightarrow{J_-} |j-1, -(j-1)\rangle. \quad (7.5.20)$$

以此类推, 我们可以构造与  $|j-1, j-2\rangle$  和  $|j, j-2\rangle$  都正交的态  $|j-2, j-2\rangle$ , 再利用角动量降算符就可以得到  $j-2$  对应的全部本征态。持续上述操作, 直到得到  $\hat{J}$  算符本征值  $|j_1 - j_2|$  所对应的全部本征矢为止。

下面我们验证希尔伯特的独立基矢个数。因子化基矢的独立基矢个数是  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ , 所以耦合基矢的对立基矢个数也一定是  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 。在耦合基矢中, 设  $j_1 > j_2$ , 我们发现总角动量取值和其独立基矢个数是

$\hat{J}$ 本征值	独立基矢个数
$j_1 + j_2,$	$2(j_1 + j_2) + 1$
$j_1 + j_2 - 1,$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 2$



$$\begin{array}{ccc}
 j_1 + j_2 - 2, & 2(j_1 + j_2) + 1 - 2 \times 2 & \\
 \vdots & & \vdots \\
 j_1 - j_2, & 2(j_1 + j_2) + 1 - 2 \times (2j_2) & (7.5.21)
 \end{array}$$

上面共计  $(2j_2 + 1)$  行，对所有独立基矢求和后看的  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 。例如

本征值	独立基矢个数	颠倒独立基矢个数
$j_1 + j_2,$	$2(j_1 + j_2) + 1$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 4j_2$
$j_1 + j_2 - 1,$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 2$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 4j_2 + 2$
$j_1 + j_2 - 2,$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 2 \times 2$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 4j_2 + 4$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$j_1 - j_2,$	$2(j_1 + j_2) + 1 - 2 \times (2j_2)$	$2(j_1 + j_2) + 1$

(7.5.22)

在上面第三列，我们颠倒了独立基矢的个数，第 2 列和第 3 列之和是我们要求解的独立基矢个数的两倍。因为每一行的第 2 列和第 3 列之和都是  $4j_1 + 2$ ，所以独立基矢个数是

$$\frac{1}{2}(4j_1 + 2)(2j_2 + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \quad (7.5.23)$$

总角动量量子数为  $j'$  的独立基矢个数是  $2j' + 1$ ，其在  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  独立基矢中所占份额是

$$f = \frac{2j' + 1}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \xrightarrow{\text{经典极限}} \frac{j'}{2j_1 j_2}. \quad (7.5.24)$$

其中最后一步我们考虑了经典极限  $j' \gg 1$  和  $j_{1,2} \gg 1$ 。

### 量子角动量耦合的经典极限

下面我们讨论角动量耦合的经典图像，并推导上面的量子经典极限。如图 7.5 所示，红线所示的总角动量  $\vec{J}$  是由  $\vec{J}_1$  和  $\vec{J}_2$  组成，它们满足矢量加法，从而总角动量大

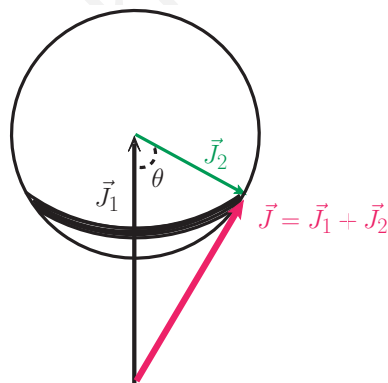


图 7.5: 经典角动量耦合。





小由下式给出:

$$\vec{J}^2 = (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2J_1J_2 \cos \theta. \quad (7.5.25)$$

我们选取  $\vec{J}_1$  的方向作为参考方向, 那么总角动量矢量位于以  $\vec{J}_1$  尾端为球心, 半径为  $J_2 = |\vec{J}_2|$  的球面上, 并且在球面上各点出现几率相同。总角动量出现在  $\theta - \theta + d\theta$  范围 (图中所示黑色环形带) 内的几率正比于此环形带的面积,

$$dP(\theta) = A2\pi(J_2 \sin \theta)d\theta, \quad (7.5.26)$$

其中  $A$  为待定归一化因子。将上式对  $\theta$  积分后可得

$$1 = \int dP(\theta) = A2\pi J_2 (-\cos \theta) \Big|_0^{-1} = A4\pi J_2 \implies A = \frac{1}{4\pi J_2}, \quad (7.5.27)$$

从而给出归一化的几率密度为

$$dP(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (7.5.28)$$

为了和量子力学公式的经典极限相比较, 我们需要将关于  $\theta$  的几率密度微分分布转化为对总角动量大小的几率密度微分分布。对公式 7.5.25 求导数可得

$$dJ^2 = 2JdJ = -2J_1J_2 \sin \theta d\theta, \quad (7.5.29)$$

即

$$JdJ = -J_1J_2 \sin \theta d\theta. \quad (7.5.30)$$

所以, 总角动量在  $(J, J + dJ)$  范围内的几率是

$$dP = \frac{J}{2J_1J_2} dJ. \quad (7.5.31)$$

这和量子力学的经典极限结果一致。

### 7.5.2 示例: 两个自旋 1/2 粒子的自旋耦合

考虑两个自旋为 1/2 的粒子组成的系统 (例如氢原子中的质子和电子或氦原子中的双电子等) 的自旋波函数。设总自旋角动量  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ 。体系的希尔伯特空间是

$$\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}_{\text{ext}}^1 \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}^1 \otimes \mathcal{H}_{\text{ext}}^2 \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}^2. \quad (7.5.32)$$

定义自旋空间的张量积是

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mathcal{H}_{\text{spin}}^1 \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}^1. \quad (7.5.33)$$



因为每个自旋 1/2 粒子的自旋空间维度是 2，所以两个粒子的自旋空间维度是 4。因子化基矢为

$$|\sigma_1; \sigma_2\rangle \equiv |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle, \quad (7.5.34)$$

具体形式如下：

$$\left\{ |++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle \right\}. \quad (7.5.35)$$

在  $\sigma_z^1 \otimes \sigma_z^2$  表象中，

$$|++\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |+-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-+\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |--\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.5.36)$$

一般波函数的混合表示为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \psi_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |++\rangle + \psi_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |+-\rangle \\ &+ \psi_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |-+\rangle + \psi_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |--\rangle \end{aligned} \quad (7.5.37)$$

在上述的因子化基矢中，自旋角动量算符的矩阵表示是

$$\begin{aligned} \hat{S}_{1x} &= \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \hat{I} \\ \hat{I} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_{2x} &= \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_{1y} &= \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\hat{I} \\ i\hat{I} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_{2y} &= \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_y & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_y \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$



$$\hat{S}_{1z} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{2z} = \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

所以，总自旋角动量算符在  $\sigma_z^1 \otimes \sigma_z^2$  表象中的矩阵表示是

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

$$\hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (7.5.38)$$

明显，我们有两个  $S_z = 0$  的本征态。总角动量的升降算符  $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$  是

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.5.39)$$

选取力学量完备集是  $\{\hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 。令  $|S, M\rangle$  是  $\hat{S}^2, \hat{S}_z$  的共同本征态，

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |S, M\rangle &= S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \\ \hat{S}_z |S, M\rangle &= M\hbar |S, M\rangle. \end{aligned} \quad (7.5.40)$$

因为

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}, \quad (7.5.41)$$

所以  $\hat{S}_z$  算符的最大（最小）本征值和相应本征态是

$$\begin{aligned} M_{\max} &= +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +1, & \text{本征态: } |+; +\rangle \\ M_{\min} &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1, & \text{本征态: } |-; -\rangle \end{aligned} \quad (7.5.42)$$



将  $\hat{S}^2$  作用在  $|+; +\rangle$  上就可得到本征值  $S$ ,

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|+; +\rangle &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)|+; +\rangle \\ &= \left[ \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2}(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}) \right]|+; +\rangle \\ &= \left[ \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2} \right]|+; +\rangle \\ &= 2\hbar^2|+; +\rangle.\end{aligned}\quad (7.5.43)$$

同理,

$$\hat{S}^2|-; -\rangle = 2\hbar^2|-; -\rangle, \quad (7.5.44)$$

这说明,  $|+; +\rangle$  和  $|-; -\rangle$  都是  $\hat{S}^2$  算符的本征值  $S = 1$  的本征态。在耦合基矢中可以表示为

$$\begin{aligned}\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \right\rangle_{\text{耦合基矢}} &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{因子化基矢}}, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1 \right\rangle_{\text{耦合基矢}} &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{因子化基矢}}.\end{aligned}\quad (7.5.45)$$

上面的本征方程的矩阵表示是

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|+; +\rangle &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}^2|-; -\rangle &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (7.5.46)$$

因为总计有  $2S + 1 = 3$  个态, 还有第 3 个态  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle$ , 我们可以通过降算符作用在  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \right\rangle \equiv |+; +\rangle$  上得到。在耦合基矢中,

$$\hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \right\rangle = \sqrt{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle, \quad (7.5.47)$$

而在因子化基矢中

$$\begin{aligned}(\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})|+; +\rangle &= (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})|1+\rangle \otimes |2+\rangle \\ &= \hat{S}_{1-}|1+\rangle \otimes |2+\rangle + |1+\rangle \otimes \hat{S}_{2-}|2+\rangle \\ &= |1-\rangle \otimes |2+\rangle + |1+\rangle \otimes |2-\rangle\end{aligned}$$



$$= |-\rangle; +\rangle + |+\rangle; -\rangle. \quad (7.5.48)$$

所以我们有

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |-\rangle; +\rangle + |+\rangle; -\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.49)$$

上述降算符操作也可以用矩阵表示给出

$$\hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \right\rangle = \sqrt{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle = \hat{S}_- |+\rangle; +\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

从而可得

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.50)$$

我们可以利用和  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle$  的正交性来得到最后一个缺失的态矢量  $|?\rangle$

$$|?\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |-\rangle; +\rangle - |+\rangle; -\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.51)$$

容易验证:

1)  $|?\rangle$  和  $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle$  正交;

$$\langle ? | \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (7.5.52)$$

2)  $|?\rangle$  是  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  算符的本征值  $S = 0$  和  $S_z = 0$  的本征态

$$\hat{S}^2 |?\rangle = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0,$$



$$\hat{S}_z|?\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (7.5.53)$$

因此,

$$|?\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.54)$$

综上所述, 按照总角动量算符的本征值, 我们可以将两个自旋  $\frac{1}{2}$  粒子的自旋角动量耦合分为两部分

$$S = 1 : \begin{pmatrix} |+; +\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; -\rangle + |-; +\rangle) \\ |-; -\rangle \end{pmatrix} \\ S = 0 : \frac{1}{\sqrt{2}} (|+; -\rangle - |-; +\rangle). \quad (7.5.55)$$

注意:  $S = 1$  对应一个三重态, 其中粒子 1 和 2 的地位是对称的, 而  $S = 0$  对应一个单态, 粒子 1 和 2 的地位是反对称。

由表象理论可知,

$$|j_1, j_2, j, m_j\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle, \quad (7.5.56)$$

其中 CG 系数—— $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m}$ ——是两套基矢之间的变换矩阵。通过上面求解的耦合基矢下总自旋角动量的本征函数可知, 从耦合基矢到因子化基矢之间的变换矩阵由 C-G 系数组成, 具体表达式如下:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.57)$$

所以, 从因子化基矢到耦合基矢的变换矩阵为

$$S' = S^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.58)$$





因此总自旋角动量算符在耦合基矢空间的矩阵形式是

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{\text{耦合基矢}}^2 &= \langle SM | \hat{S}^2 | S'M' \rangle \\
 &= \langle SM | s_{1z}; s_{2z} \rangle \langle s_{1z}; s_{2z} | \hat{S}^2 | s'_{1z}; s'_{2z} \rangle \langle s'_{1z}; s'_{2z} | S'M' \rangle \\
 &= \mathcal{S}' \hat{S}_{\text{因子化基矢}}^2 \mathcal{S}'^\dagger \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{7.5.59}
 \end{aligned}$$

并且

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{7.5.60}
 \end{aligned}$$

