自旋 (Spin)



氢原子中电子轨道量子化可以导致磁矩
氢原子中电子轨道量子化可以导致磁矩
考虑定态波函数
$$\psi_{nlm}$$
, 电子的电流密度是
 $\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu} (\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^*)$
 $\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{\mu}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$

因为径向波函数和 θ 部分波函数都是实函数,因此 $j_r = j_{\theta} = 0$

$$j_{\phi} = \frac{ie\hbar}{2\mu} \frac{1}{r\sin\theta} \left(\psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial\phi} \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial\phi} \psi_{nlm}^* \right)$$
$$= \frac{ie\hbar}{2\mu} \frac{1}{r\sin\theta} 2im |\psi_{nlm}|^2 = -\frac{e\hbar m}{\mu} \frac{1}{r\sin\theta} |\psi_{nlm}|^2$$



 \boldsymbol{Z}

 $g_e = -1$

 $r\sin\theta$

 $d\sigma$

$$j_{\phi} = -\frac{e\hbar m}{\mu} \frac{1}{r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2$$
绕z轴的环电流密度,
通过截面 do 的电流元为 d $\vec{I} = j_{\phi} d\sigma$, 对磁矩贡献为 $S d\vec{I}$
 $S = \pi (r \sin \theta)^2$
故, 沿着z轴的总磁矩为
$$M_z = \int S d\vec{I} = \int \pi r^2 \sin^2 \theta \vec{j}_{\phi} d\sigma$$
$$\frac{吸 r W}{\mu_B} = \frac{e\hbar}{2\mu}$$

$$= -\frac{e\hbar m}{2\mu} \int |\psi_{nlm}|^2 2\pi r \sin\theta d\sigma = -\frac{e\hbar m}{2\mu} = -\mu_B m$$



Zeeman效应

1896年荷兰物理学家塞曼发现把产生光谱的光源置于足够强的磁场中, 磁场作用于发光体使光谱发生变化,一条谱线会分裂成几条偏振化的 谱线,这种现象称为塞曼效应。





1924-1925: 黄金时期的困惑

- 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 $\lambda = 5893$ Å。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 $D_1: \lambda = 5896$ Å 和 $D_2: \lambda_2 = 5890$ Å。
- 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

$$D_1 \rightarrow 4$$
 A $D_2 \rightarrow 6$ A

反常Zeeman效应

• 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。

1925年泡利提出不相容原理,并指出电子具有未知的第4个自由度



1924年初,Ralph kronig游学欧洲时提出: 或许电子可以用一个旋转的经典荷电圆球描述

洛伦兹估算

设电子小球半径为r_c,电子库仑势能等于电子静能



电子表面旋转导致的角动量是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ (双值性要求)







$$\vec{B_i} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c^2} = \frac{Ze\vec{L}}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \frac{1}{r^3}$$

 $\hat{H} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$

此项给出的碱金属双线分裂间距是实验值的两倍。 泡利严厉的批判导致Kronig放弃电子自旋的想法。

I926年3月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I/2因子,使得理论预言和实验符合的非常好!

斯特恩-盖拉赫实验

(劣质雪茄带来的惊喜)





IM FEBRUAR 1922 WURDE IN DIESEM GEBÄUDE DES PHYSIKALISCHEN VEREINS, FRANKFURT AM MAIN, VON OTTO STERN UND WALTHER GERLACH DIE FUNDAMENTALE ENTDECKUNG DER RAUMQUANTISIERUNG DER MAGNETISCHEN MOMENTE IN ATOMEN GEMACHT. AUF DEM STERN-GERLACH-EXPERIMENT BERUHEN WICHTIGE PHYSIKALISCH-TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES 20. JHDTS., WIE KERNSPINRESONANZMETHODE, ATOMUHR ODER LASER. OTTO STERN WURDE 1943 FÜR DIESE ENTDECKUNG DER NOBELPREIS VERLIEHEN.

经典物理: 磁矩和磁场

在经典物理中,具有磁矩的原子处于磁场 B 中,磁矩和磁场相互作用导致磁势为

$$W=-\vec{\mu}\cdot\vec{B},$$

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

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}.$$
 $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma_0 \vec{B} \times \vec{\mu}$

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

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

角动量和磁矩之间的经典关系 $\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{L}$

$$\vec{\mu}_J = g \frac{e}{2m_e} \vec{J}$$

朗德g因子 g_{轨道} = 1



IM FEBRUAR 1922 WURDE IN DIESEM GEBÄUDE DES PHYSIKALISCHEN VEREINS, FRANKFURT AM MAIN, VON OTTO STERN UND WALTHER GERLACH DIE FUNDAMENTALE ENTDECKUNG DER RAUMQUANTISIERUNG DER MAGNETISCHEN MOMENTE IN ATOMEN GEMACHT. AUF DEM STERN-GERLACH-EXPERIMENT BERUHEN WICHTIGE PHYSIKALISCH-TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES 20. JHDTS., WIE KERNSPINRESONANZMETHODE, ATOMUHR ODER LASER. OTTO STERN WURDE 1943 FÜR DIESE ENTDECKUNG DER NOBELPREIS VERLIEHEN.





1000度银金属蒸汽 两条0.103mm宽狭缝准直 3.5cm长的偏转磁场(0.1T,梯度为10T/cm) 银原子束劈裂距离仅为0.2mm 设备寿命仅为几小时

要求: 准直狭缝或磁铁误差<0.01mm

Stern-Gerlach



The Stern-Gerlach experiment. On the photographic plate are two clear tracks.



斯特恩-盖拉赫实验

the mel der der Tort, ander sie Fortrehang den Arbert (vick februhe J. Physik VIII. Jeike 110. 1921.): Bu experimentelle kachvors Richt genendette Wir gretülieren zin Acketigung Therie! Mat hochecht ungevolle Grünne Waltherferleit.

Gerlach's postcard, dated 8 February 1922, to Niels Bohr. If shows a photograph of the beam splitting, with the message, in translation: "Attached [is] the experimental proof of directional quantization. We congratulate [you] on the confirmation of your theory." (Physics Today December 2003)



斯特恩-盖拉赫精确测量了银原子的磁矩:

$$\mu_0 = \left| \gamma_0^{\text{轨道}} \right| \hbar = \frac{q}{2m_e} \hbar \qquad 误差在1\%$$



斯特恩-盖拉赫精确测量了银原子的磁矩:

$$\mu_0 = \left| \gamma_0^{\text{轨道}} \right| \hbar = \frac{q}{2m_e} \hbar \qquad 误差在1\%$$

$$\mu_{0} = \frac{q}{2m_{e}}\hbar \implies \mu^{\hat{h}\hat{m}} = 2 \times \left(\frac{q}{2m_{e}}\right) \left(\frac{\hbar}{2}\right)$$

电子的朗德g因子=2



两倒霉蛋: Goudsmit和Uhlenbeck

英雄











1927年完成形式化 的电子自旋理论, 给出了泡利矩阵。

电子的朗德g因子

 $g_e = 2.0023193043622 \pm 0.00000000000015$



Cornell大学的 Kinoshita教授

12672个费曼图 (2012年)

一辈子的工作

电子自旋算符











实验结果表明:沿任意方向测量都得到两个测量值



空间维度为2,且 $|z+\rangle$ 和 $|z-\rangle$ 独立,选取 μ_z 表象 $|z,+\rangle = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}$ $|z,-\rangle = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}$

$$\hat{\mu}_z = \mu_B \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right) \qquad \qquad \hat{\mu}_z |z, \pm\rangle = \pm |z, \pm\rangle$$

设
$$\hat{\mu}_x = \mu_B \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

) 厄米性
$$\begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \implies a, d 是 实数, c^* = b$$

2) 线性代数

本征值之和 $\operatorname{Tr}(\hat{\mu}_{x}) = +1 - 1 = 0 \implies a + d = 0,$ 本征值之积 $\det(\hat{\mu}_{x}) = (+1) \times (-1) \implies ad - bc = -1$

3) 在 $|z,+\rangle$ 态中测量 $\hat{\mu}_x$ 得到 50% 的 $+\mu_B$ 和 50% 的 $-\mu_B$, 测得平均值为0.

$$\left\langle z+\left|\hat{\mu}_{x}\right|z+
ight
angle =\mu_{B}\left(egin{array}{cc} 1&0\end{array}
ight)\left(egin{array}{cc} a&b\\c&d\end{array}
ight)\left(egin{array}{cc} 1\\0\end{array}
ight)=\mu_{B} imes a=0 \implies a=d=0.$$

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

 ϕ_x 和 ϕ_y 是待定相位因子

4) 在 $|x+\rangle$ 态中测量 $\hat{\mu}_{y}$ 的平均值,所得的平均值为0 $\hat{\mu}_{x}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = +\mu_{B}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} \Longrightarrow |x,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z,+\rangle + e^{i\phi_{x}}|z,-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\e^{i\phi_{x}}\end{pmatrix}$

$$\left\langle x + \left| \hat{\mu}_{y} \right| x + \right\rangle = \frac{\mu_{B}}{2} \left(\begin{array}{cc} 1 & e^{-i\phi_{x}} \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} 0 & e^{-i\phi_{y}} \\ e^{i\phi_{y}} & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} 1 \\ e^{i\phi_{x}} \end{array} \right) = \mu_{B} \cos(\phi_{x} - \phi_{y}) = 0$$

$$|\phi_{y} - \phi_{x}| = \frac{(2n+1)\pi}{2}, n = 0, 1, 2, \cdots.$$
 [泡利 $\phi_{x} = 0$
(QM中相对相位才对于物理可观测量) 表象 $\phi_{y} = \pi/2$

磁矩算符和自旋算符

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

泡利矩阵:
$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_{x} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{1} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{y} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{S} = \hat{S}_{x}\vec{e}_{x} + \vec{S}_{y}\vec{e}_{y} + \vec{S}_{z}\vec{s}_{z}.$$

$$\hat{S}_{z} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{3} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$



$$\begin{bmatrix} \hat{S}_x, \hat{S}_y \end{bmatrix} = i\hbar \hat{S}_z \quad , \quad \begin{bmatrix} \hat{S}_z, \hat{S}_x \end{bmatrix} = i\hbar \hat{S}_y \quad , \quad \begin{bmatrix} \hat{S}_y, \hat{S}_z \end{bmatrix} = i\hbar \hat{S}_x$$

$$\left[\hat{\vec{S}}^2,\hat{S}_{x,y,z}\right] = 0$$

选取 $\{\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z\}$ 力学量完全集,共同本征函数为 $|s, m_s\rangle$

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



沿任意轴测量磁矩

$$\hat{\mu}_{\theta} = \mu_B \left(\begin{array}{cc} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{array} \right) \longrightarrow \begin{array}{c} |\theta, +\rangle = \left(\begin{array}{c} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} \end{array} \right) \\ |\theta, -\rangle = \left(\begin{array}{c} -\sin\frac{\theta}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2} \end{array} \right) \end{array}$$

$$P_{+} = |\langle \theta, + |z, + \rangle|^{2}$$

$$= \left| \cos \frac{\theta}{2} \langle z, + |z, + \rangle + \sin \frac{\theta}{2} \langle z, - |z, + \rangle \right|^{2}$$

$$= \cos^{2} \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

$$P_{-} = \sin^{2} \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

$$\langle \hat{\mu}_{\theta} \rangle = \cos^{2} \frac{\theta}{2} - \sin^{2} \frac{\theta}{2} = \cos \theta$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

$$\stackrel{\text{incident}}{\triangleq}$$

一般磁场中的磁矩算符

设磁场沿前方向

 $\vec{n} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$

 $\hat{\mu}_n = \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{n} = \mu_B \left(\sigma_x \sin \theta \cos \phi + \sigma_y \sin \theta \sin \phi + \sigma_z \cos \theta \right)$

$$= \mu_B \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\phi} \\ \sin\theta e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

自旋沿着前方向的算符

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



电子波函数: 混合表示

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?

I) 混合表示

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

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

波函数内积为

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

电子波函数: 混合表示

波函数和自身内积为

不计自旋时,对自旋自由度求和后得到几率密度为 $P(\vec{r},t) = |\psi_+(\vec{r},t)|^2 + |\psi_-(\vec{r},t)|^2$

发现
$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$
的几率密度为
 $P_+(\vec{r},t) = \frac{|\psi_+(\vec{r},t)|^2}{P(\vec{r},t)}$, $P_-(\vec{r},t) = \frac{|\psi_-(\vec{r},t)|^2}{P(\vec{r},t)}$

电子波函数: 旋量表示

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

选取 \hat{s}_z 的本征态为基矢

$$|+\rangle = \left(\begin{array}{c} 1\\ 0\end{array}\right) \quad , \quad |-\rangle = \left(\begin{array}{c} 0\\ 1\end{array}\right)$$



$$|\psi(t)\rangle = \left(\begin{array}{c}\psi_{+}(\vec{r},t)\\\psi_{-}(\vec{r},t)\end{array}\right)$$

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

银原子在磁场中运动

磁场中运动的银原子的哈密顿算符是 $\hat{H} = \hat{H}_{external} \otimes \hat{I}_{internal} + \hat{W}$

银原子在三维 坐标空间中运动 描述银原子磁矩和 磁场之间的相互作用

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

* $\vec{B}(\vec{r})$ 是一个常数磁场, \hat{W} 不包含任何外部空间的信息 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

* $\vec{B}(\vec{r})$ 不是一个常数磁场, \hat{W} 包含任何外部空间的信息 无法因子化外部空间和内部空间 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 数可因子化为

$$|\psi(t)\rangle = \psi(\vec{r},t) \left(\begin{array}{c} \alpha_{+}(t) \\ \alpha_{-}(t) \end{array}\right)$$

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2n²,考虑电子自由度后简并度为 n²。

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。

混合表示的一般解的薛定谔方程:

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

用左矢 <+| 和 <-| 分别和薛定谔方程做内积得到

$$\begin{split} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{+} &= \hat{H}_{ext} \psi_{+} + \left\langle + \left| \hat{W} \right| + \right\rangle \psi_{+} + \left\langle + \left| \hat{W} \right| - \right\rangle \psi_{-}, \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{-} &= \hat{H}_{ext} \psi_{-} + \left\langle - \left| \hat{W} \right| - \right\rangle \psi_{-} + \left\langle - \left| \hat{W} \right| + \right\rangle \psi_{+}, \end{split}$$

采用旋量表示

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

均匀常磁场中银原子运动 $\vec{B} = B_0 \hat{e}_z$

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

空间部分和磁矩空间完全脱耦

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

薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \psi(\vec{r}, t)$ $i\hbar \frac{d}{dt} (\alpha(t) |+\rangle + \beta(t) |-\rangle) = -\hat{\mu}_z B_0 (\alpha(t) |+\rangle + \beta(t) |-\rangle)$

在t时刻 $\hat{\mu}_x$ 的平均值是

$$M_{x}(t) = \mu_{B} \left(\begin{array}{cc} \alpha^{*}(t) & \beta^{*}(t) \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{array} \right)$$
$$= \mu_{B} \left[\alpha^{*}(t)\beta(t) + \beta^{*}(t)\alpha(t) \right]$$
$$= \mu_{B} \left[\alpha_{0}\beta_{0}e^{i\omega_{0}t} + \alpha_{0}\beta_{0}e^{-i\omega_{0}t} \right]$$
$$= \mu_{B} \left[2\alpha_{0}\beta_{0}\cos\omega_{0}t \right]$$

$$M_x(t) = \langle \psi(t) | \hat{\mu}_x | \psi(t) \rangle = 2\mu_B \alpha_0 \beta_0 \cos \omega_0 t$$

$$M_y(t) = \langle \psi(t) | \hat{\mu}_y | \psi(t) \rangle = 2\mu_B \alpha_0 \beta_0 \sin \omega_0 t$$

$$M_z(t) = \langle \psi(t) | \hat{\mu}_z | \psi(t) \rangle = \mu_B \left(|\alpha_0|^2 - |\beta_0|^2 \right)$$

$$[\hat{H}, \mu_z] = 0 \quad \hat{\mu}_z \& rie \&$$

磁矩平均值随时间变化关系是:

 $\dot{M}_x(t) = -\omega_0 M_y$ $\dot{M}_y(t) = \omega_0 M_x$ $\dot{M}_z(t) = 0$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \omega_0 \vec{e}_z \times \vec{M} = -\gamma_0 \vec{B} \times \vec{M}$$

磁矩平均值 随时间变化 绕z轴做回旋进动





经典物理: $t = 2\pi/\omega_0$ 时,作回旋进动的物体经过一个周期回到原地量子物理:

$$\begin{aligned} |\psi(t=0)\rangle &= |\mu_x, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) \\ |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}|+\rangle + e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}|-\rangle\right) \\ \beta(t) &= \beta_0 e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{aligned}$$

 $t = 2\pi/\omega_0$ 时,系统绕磁场进动一周,此时波函数仍是 $\hat{\mu}_x$ 的本征态 $\hat{\mu}_x |\psi(t = 2\pi/\omega_0)\rangle = +\mu_B |\psi(t = 2\pi/\omega_0)\rangle$

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

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



碱金属光谱的双线结构

(电子自旋-轨道角动量耦合)





L和 S 作用在不同的希尔伯特空间,所以它们对易 $[\hat{L}, \hat{S}] = 0$

不同的希尔伯特空间中的算符彼此对易。

令 \hat{A}_1 和 \hat{B}_2 分别希尔伯特空间 \mathcal{H}_1 和 \mathcal{H}_2 中的可观测量,在两个空间直积而成 的 \mathcal{H}_{12} 中算符为

$$A = A_1 \otimes I_2 \quad , \quad B = I_1 \otimes B_2.$$

扩充后的算符A和B的对易子是

$$[A,B] = AB - BA = (A_1 \otimes I_2)(I_1 \otimes B_2) - (I_1 \otimes B_2)(A_1 \otimes I_2)$$

= $(A_1I_1) \otimes (I_2B_2) - (I_1A_1) \otimes (B_2I_2)$
= $A_1 \otimes B_2 - A_1 \otimes B_2 = 0$

所以不同的希尔伯特空间中的算符彼此对易。

自旋-轨道角动量耦合 $\left[\vec{L}, \vec{S} \cdot \vec{L}\right] = \vec{S} \cdot \left[\vec{L}, \vec{L}\right] \neq 0$ $\left[\vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}\right] = \left[\vec{S}, \vec{S}\right] \cdot \vec{L} \neq 0$ *ŝ*和*î*都不再是守恒量 轨道角动量不变 轨道角动量变化

自旋角动量不变

自旋角动量变化

自旋-轨道角动量耦合 $\left[\vec{L}, \vec{S} \cdot \vec{L}\right] = \vec{S} \cdot \left[\vec{L}, \vec{L}\right] \neq 0$ $\left[\vec{S}, \vec{S} \cdot \vec{L}\right] = \left[\vec{S}, \vec{S}\right] \cdot \vec{L} \neq 0$ *ŝ*和*î*都不再是守恒量 轨道角动量不变 轨道角动量变化 轨道角动量变化 自旋角动量变化 自旋角动量不变 自旋角动量变化



定义为轨道角动量和自旋角动量之和

 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ $\begin{bmatrix} \hat{L}, \hat{S} \end{bmatrix} = 0$ $\begin{bmatrix} \hat{J}_i, \hat{J}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{L}_i + \vec{S}_i, \vec{L}_j + \vec{S}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{L}_i, \hat{L}_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{S}_i, \hat{S}_j \end{bmatrix}$ $= i\hbar\epsilon_{ijk}(\hat{L}_k + \hat{S}_k)$ $= i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k$

满足角动量对易关系



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

2) 花 是守恒量,但花不是。

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

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

3) 同理, \vec{S}^2 是守恒量, 但 \vec{S} 不是。

力学量完全集
$$\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{S}^2, J_z\}$$

 $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$
 $\stackrel{\frown}{\longrightarrow} \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} = \frac{1}{2} (\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2)$

系统的哈密顿算符是

 $\mathbf{\wedge}$

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

力学量完全集 $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, J_z\}$ 的本征函数

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

我们要求本征函数满足如下几个本征方程

I) $\psi \in \vec{L}^2$ 的本征函数

$$\hat{\vec{L}}^2\psi = C\psi$$

 $\hat{L}^2 \phi_1 = C \phi_1$ $\hat{L}^2 \phi_2 = C \phi_2$

2) ψ 是 \hat{J}_z 的本征态

$$\hat{J}_z \left(\begin{array}{c} \phi_1 \\ \phi_2 \end{array} \right) = j_z \left(\begin{array}{c} \phi_1 \\ \phi_2 \end{array} \right)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{J}_z & 0 \\ 0 & \hat{J}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{L}_z + \hat{S}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z + \hat{S}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_z & 0 \\ 0 & j_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} \hat{L}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_z & 0 \\ 0 & j_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_z & 0 \\ 0 & f_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

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

$$\psi(\theta, \phi, s_z) = \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix}$$
$$\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi$$
$$\hat{J}_z \psi = \left(m + \frac{1}{2}\right)\psi$$



*ψ L j*² 的本征函数
 (八到 *j*² 的本征方程)

$$\hat{J}^{2} \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix} = \lambda \hbar^{2} \begin{pmatrix} aY_{l,m} \\ bY_{l,m+1} \end{pmatrix}$$

可得

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

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

$$\begin{pmatrix} \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m \right] \hbar^2 a Y_{l,m} + \hbar^2 \sqrt{(l+m+1)(l-m)} b Y_{l,m} \\ \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \hbar^2 a Y_{l,m+1} + \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1) \right] \hbar^2 b Y_{l,m+1} \end{pmatrix} = \lambda \hbar^2 \begin{pmatrix} a Y_{l,m} \\ b Y_{l,m+1} \end{pmatrix}$$

本征方程

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

存在非平庸解要求

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

两个本征解 $\lambda_1 = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right)$ $\lambda_2 = \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right)$



当取 $j = l + \frac{1}{2}$ 时, 可得 $\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}},$ $\psi(\theta, \phi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\begin{array}{c} \sqrt{l+m+1} Y_{l,m} \\ \sqrt{l-m} Y_{l,m+1} \end{array} \right)$ $= \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} |+\rangle Y_{l,m}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \phi) |-\rangle$

当取 $j = l - \frac{1}{2}$ 时,可得		$ +\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ - \end{pmatrix}, -\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ - \end{pmatrix}$
	$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$	$1^{+} = \left(\begin{array}{c} 0 \end{array} \right)^{*} = \left(\begin{array}{c} 1 \end{array} \right)$

$$\begin{split} \psi(\theta,\phi,s_{z}) &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\begin{array}{c} -\sqrt{l-m} Y_{l,m} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l,m+1} \end{array} \right) \\ &= -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} |+\rangle Y_{l,m}(\theta,\phi) + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta,\phi) |-\rangle \end{split}$$

碱金属的双线结构
$$\hat{H}_{SO} = Z\alpha^2 E_1 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{\hbar^2}$$

当碱金属原子处于力学量完全集 $\{\hat{H}, \tilde{J}^2, \tilde{L}^2, \tilde{S}^2, J_z\}$ 的本征态上时, $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 的本征值是 $\frac{1}{2} \{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \}$ = $\begin{cases} \frac{1}{2}l, & \text{for } j = l + \frac{1}{2}, \ \vec{L} \cap \vec{S} \in \vec{T}, \\ -\frac{1}{2}(l+1), & \text{for } j = l - \frac{1}{2}, \ \vec{L} \cap \vec{S} \in \vec{T}. \end{cases}$

近似计算

$$\langle nlm|\frac{1}{\hat{r}^{3}}|nlm\rangle = \frac{Z^{3}}{a_{0}^{3}n^{3}l(l+1)(l+\frac{1}{2})} = \begin{cases} K_{n}\frac{1}{(l+1)(l+\frac{1}{2})}, \quad j=l+\frac{1}{2}, \\ -K_{n}\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})}, \quad j=l-\frac{1}{2}, \end{cases}$$



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。这个迷惑人的"2"无处不在(人们从未期望这些 "2"具有共同的起源):

斯特恩-盖拉赫实验观测到"2"个亮斑; 电子自旋具有"2"值量子数; 电子朗德g因子是轨道角动量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2n²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。

大自然似乎并不希望我们轻易地发现自然界的基本规律,它将 "2"隐藏在各个角落;但它又是非常慷慨,给了我们这么多"2"!