自旋 (Spin)

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 $\lambda = 5893\text{Å}$。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：$\lambda = 5896\text{Å}$ 和 D_1：$\lambda_2 = 5890\text{Å}$。
- 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

$$D_1 \to 4\text{条} \quad , \quad D_1 \to 6\text{条}。 \tag{8.0.1}$$

- 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

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

斯特恩-盖拉赫实验

（劣质雪茄的意外之喜）

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 $\vec{B}$ 中，磁矩和磁场相互作用导致磁势为

$$W = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}, \tag{8.1.3}$$

同时原子还会受到一个扭矩（torque）$\vec{\Gamma}$ 为

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu}\times\vec{B}. \qquad \frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma_0\vec{B}\times\vec{\mu} \tag{8.1.4}$$

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

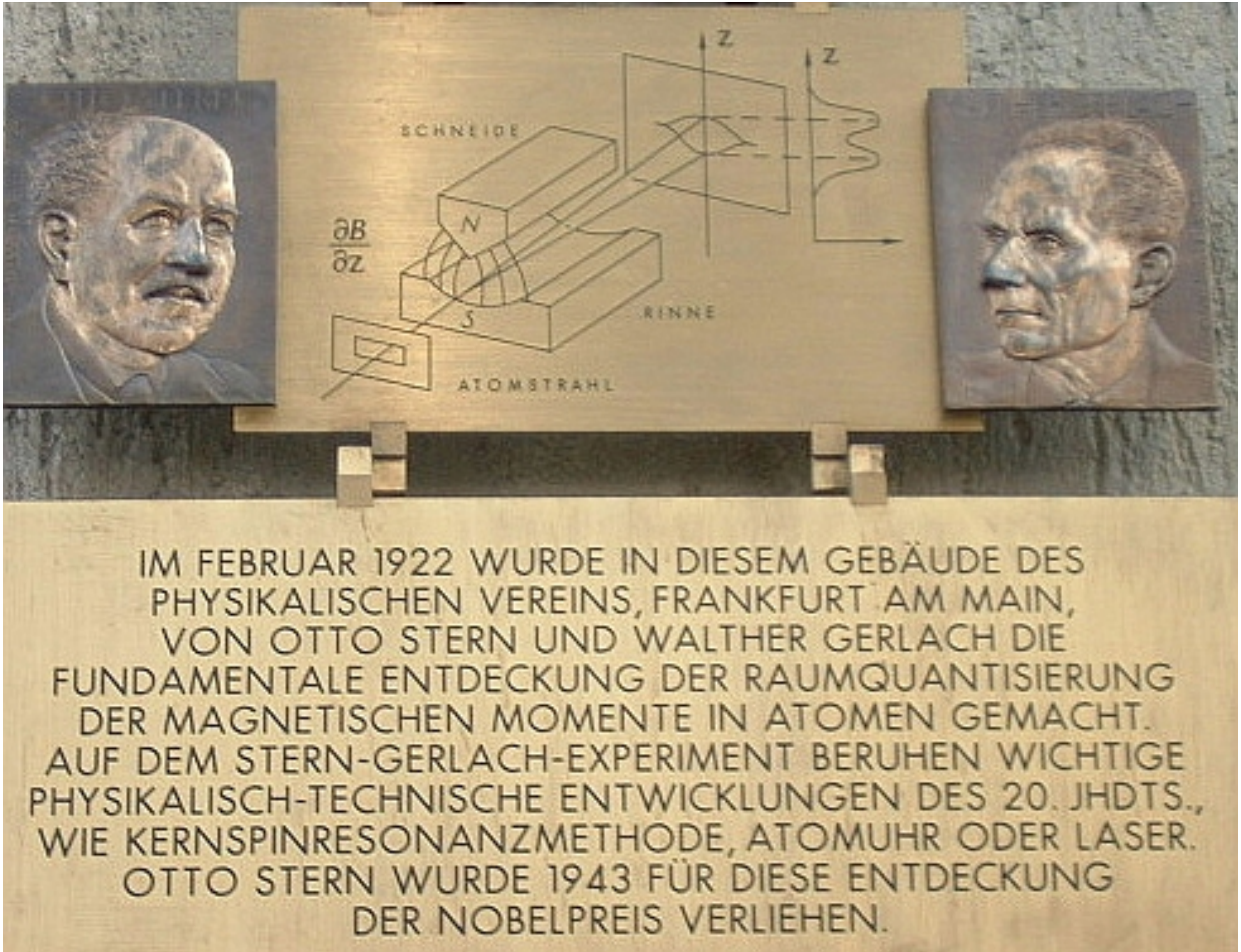
$$\vec{F} = -\nabla W = \nabla(\vec{\mu}\cdot\vec{B}) = \sum_{i=x,y,z}\mu_i(t)\nabla B_i. \tag{8.1.5}$$

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

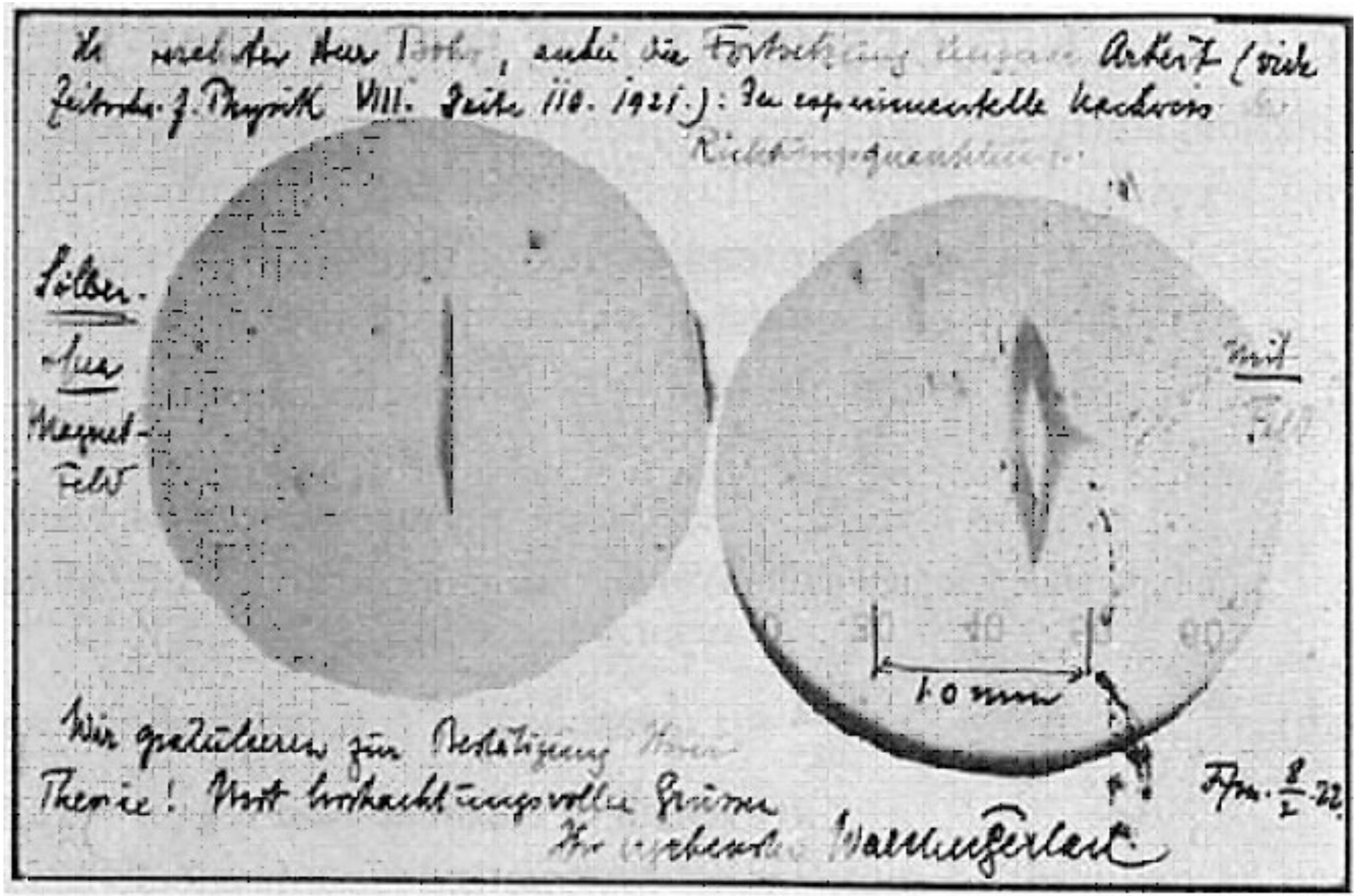
$$\vec{\mu}_J = \underbrace{g\frac{e}{2m_e}}_{\gamma_0}\vec{J}.$$

朗德g因子

$$g_{\text{轨道}} = 1$$
$$g_{\text{自旋}} = 2$$


z
z
SCHNEIDE
N
∂B/∂z
S
RINNE
ATOMSTRAHL
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.

斯特恩-盖拉赫实验



Gerlach's postcard, dated 8 February 1922, to Niels Bohr. It 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-盖拉赫实验

上帝的玩笑

斯特恩-盖拉赫精确测量了银原子的磁矩：

$$\mu_0 = \left|\gamma_0^{\text{轨道}}\right|\hbar = \frac{q}{2m_e}\hbar$$

误差在1%

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

电子的朗德g因子=2

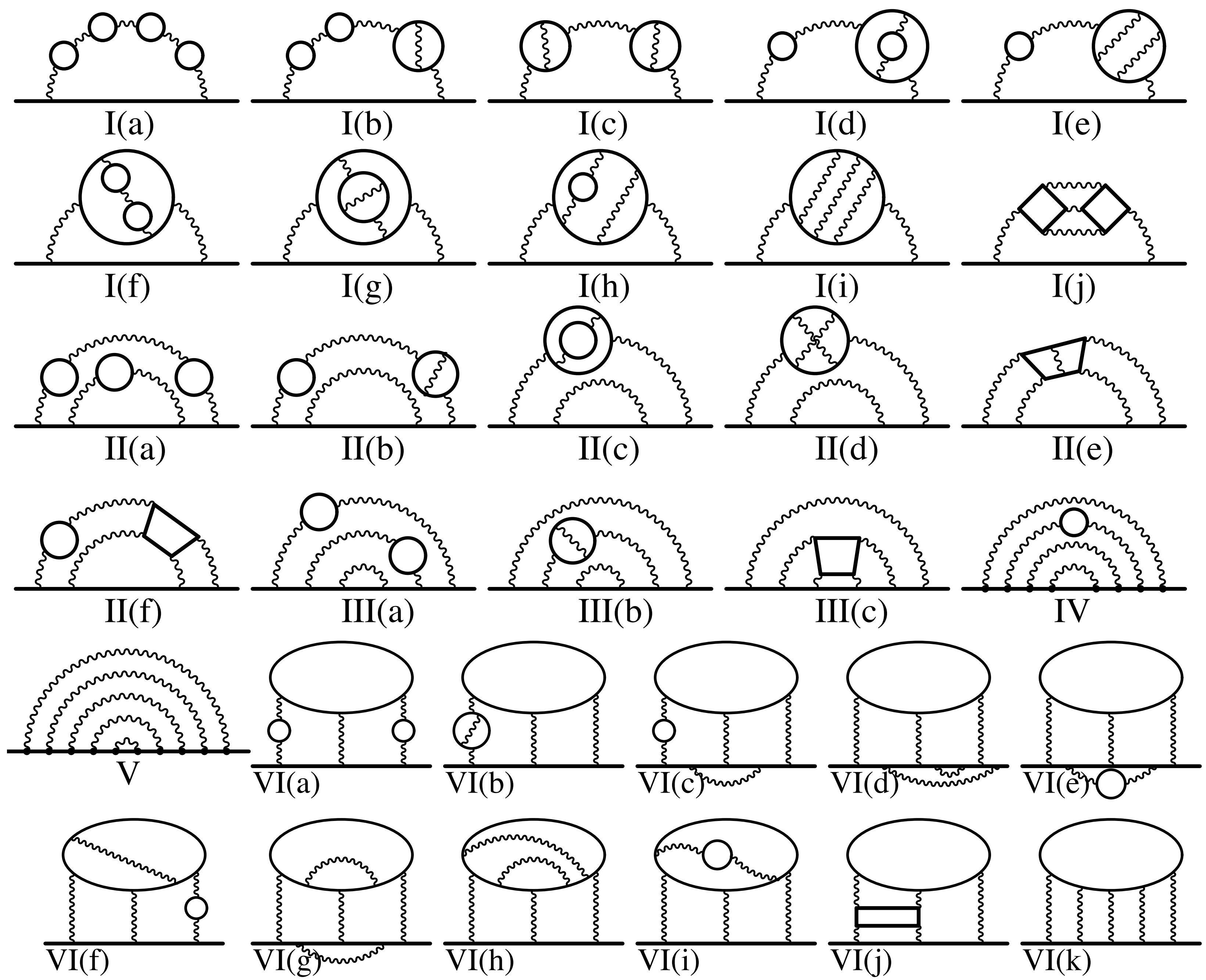
SG实验：1922年

电子自旋概念：1924年

思维惯性—推迟自旋概念2年之久

电子的朗德g因子

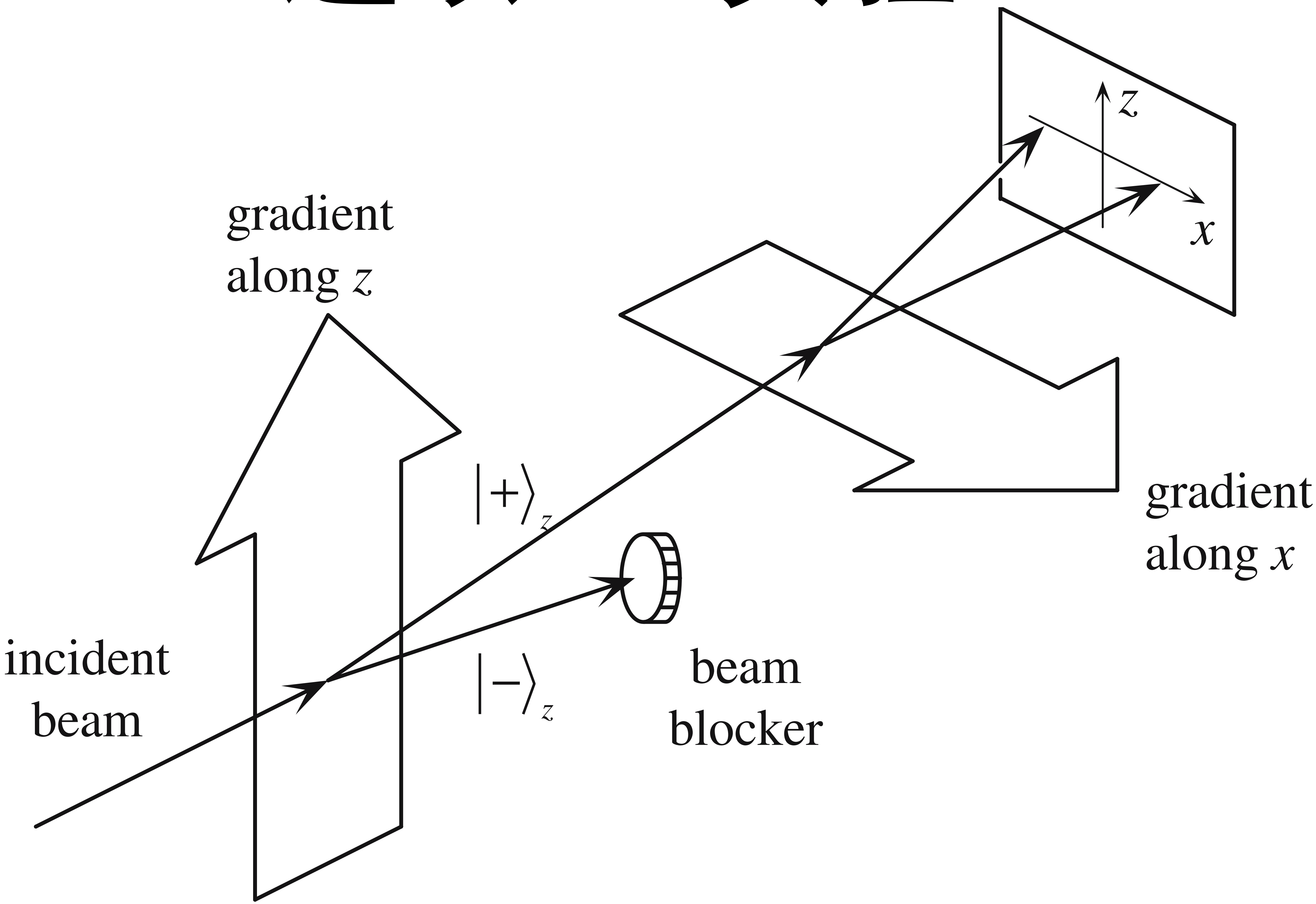
$$g_e = 2.0023193043622 \pm 0.0000000000015$$



Cornell大学的
Kinoshita教授

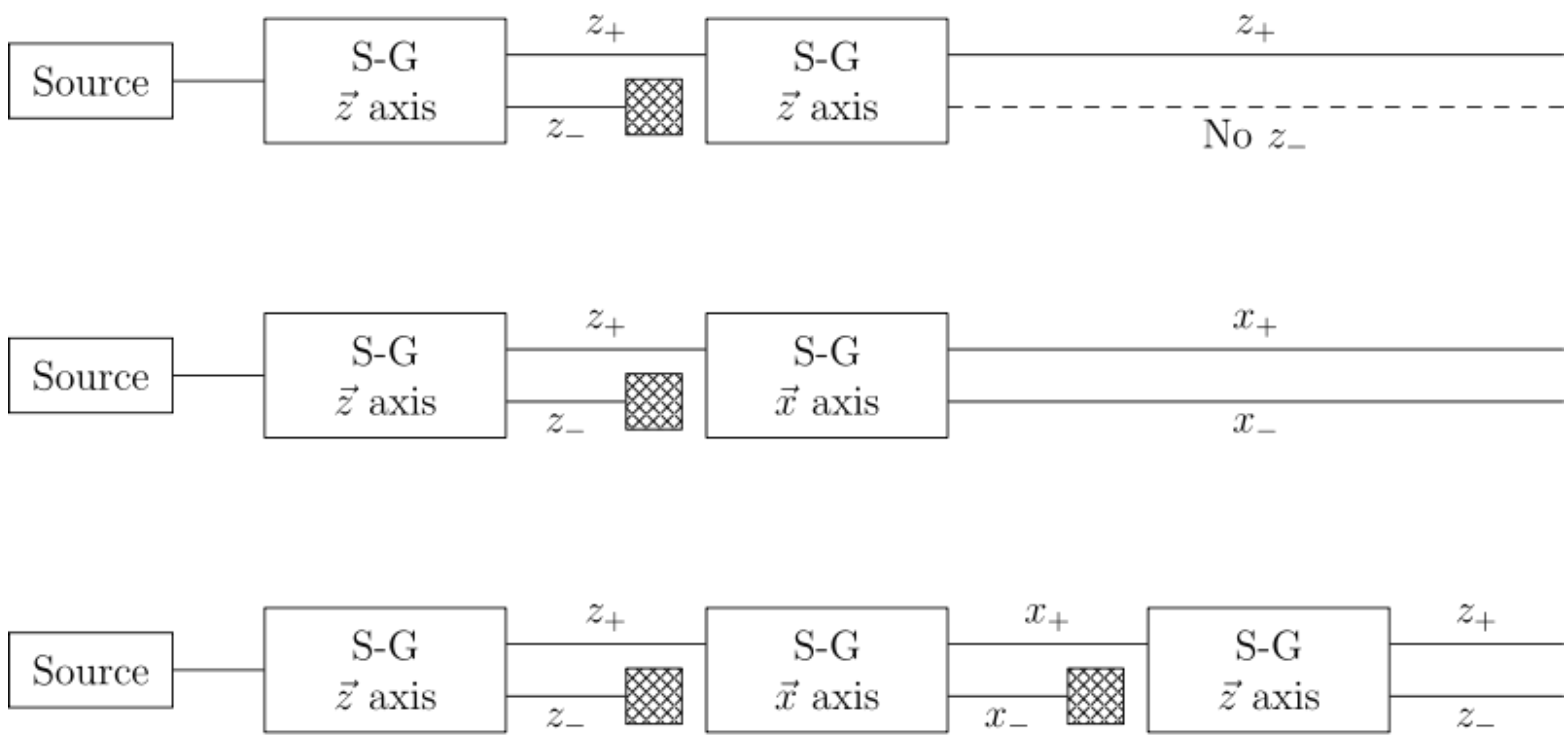
12672个费曼图
（2012年）

连续S-G实验



gradient along z
$|+\rangle_z$
$|-\rangle_z$
incident beam
beam blocker
gradient along x
z
x

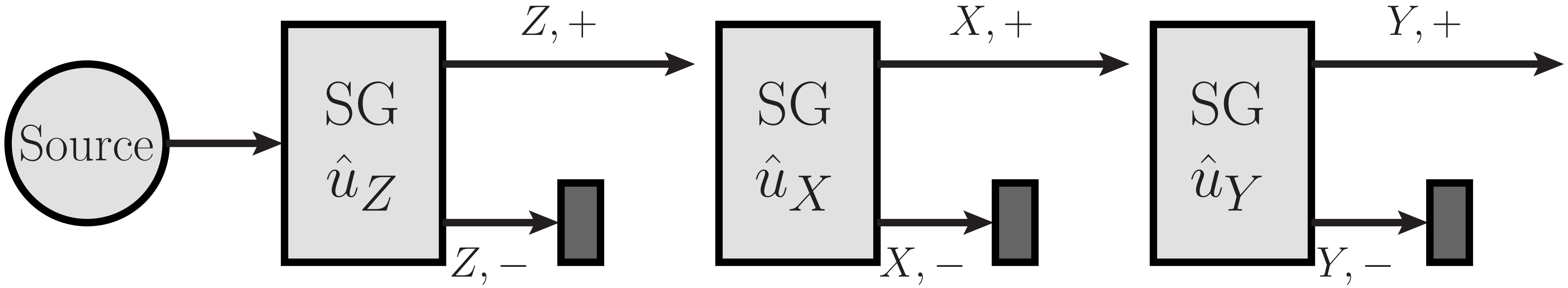
斯特恩-盖拉赫实验



实验结果表明：沿任意方向测量都得到两个测量值

猜测：银原子(也即电子)的磁矩空间是2维的

同时，银原子磁矩是矢量 $\vec{\mu}=\left(\hat{\mu}_x,\hat{\mu}_y,\hat{\mu}_z\right)$



空间维度为2，且 $|z+\rangle$ 和 $|z-\rangle$ 独立，选取 μ_z 表象

$$|z,+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad |z,-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mu}_z = \sum_{i=+/-} \mu_B \, |z,i\rangle \, i \, \langle z,i| = \mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

设

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

1) 厄米性

$$\begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \Longrightarrow \quad a, d\text{是实数，} \ \underline{c^* = b}$$

2) 线性代数

本征值之和 $\quad \mathrm{Tr}\,(\hat{\mu}_{\mathrm{x}}) = +1 - 1 = 0 \quad \Longrightarrow \quad a + d = 0,$

本征值之积 $\quad \det\,(\hat{\mu}_{\mathrm{x}}) = (+1) \times (-1) \quad \Longrightarrow \quad ad - bc = -1$

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.

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

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

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　　其平均值为0

$$\hat{\mu}_x \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = +\mu_B \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow |x,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|z+\rangle + e^{i\phi_x}|z-\rangle\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\phi_x} \end{pmatrix}$$

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

$$\Rightarrow \Big|\phi_y - \phi_x\Big| = \frac{(2n+1)\pi}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \cdots.$$

(QM中相对相位才对于物理可观测量)

$$\boxed{\text{泡利表象} \quad \begin{matrix} \phi_x = 0 \\ \phi_y = \pi/2 \end{matrix}}$$

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

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

一般性电子自旋矢量

$$\vec{S} = \hat{S}_x \vec{e}_x + \vec{S}_y \vec{e}_y + \vec{S}_z \vec{s}_z.$$

自旋角动量

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z \quad , \quad \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hbar\hat{S}_y \quad , \quad \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hbar\hat{S}_x$$

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

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

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

$$\hat{S}_z \left|s, m_s\right\rangle = m\hbar \left|s, m_s\right\rangle$$

电子 $s = \frac{1}{2}$

$m = \pm\frac{1}{2}$

沿任意轴测量磁矩

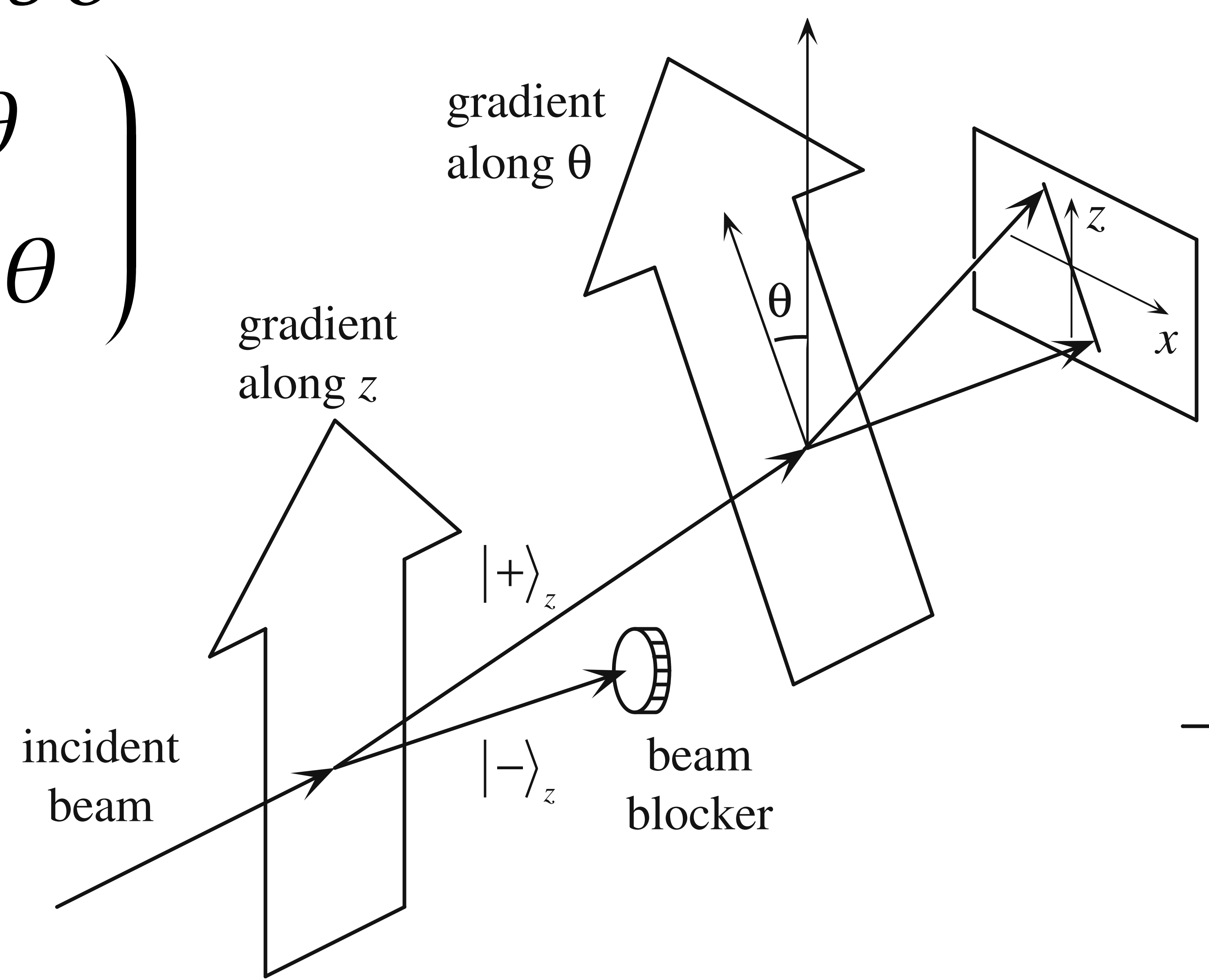
$$\boldsymbol{u}_\theta = \boldsymbol{u}_x \sin\theta + \boldsymbol{u}_z \cos\theta$$

对应性原理

$$\hat{\mu}_\theta = \hat{\mu}_x \sin\theta + \hat{\mu}_z \cos\theta$$

$$\overset{\mu_z\text{ 表象}}{=} \mu_B \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

在旋转操作下保证磁矩各分量平均值的变化性质和经典三维矢量相同



沿任意轴测量磁矩

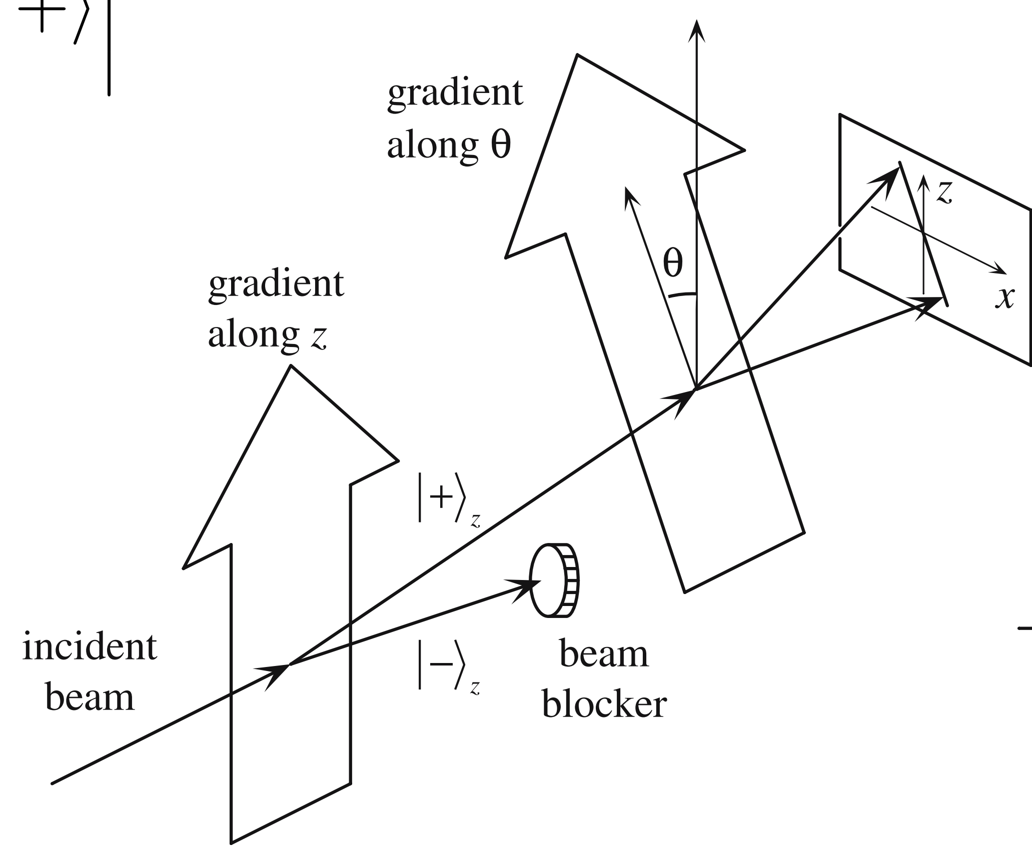
$$\hat{\mu}_\theta = \mu_B \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{array}{l} |\theta,+\rangle = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ |\theta,-\rangle = \begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{array}$$

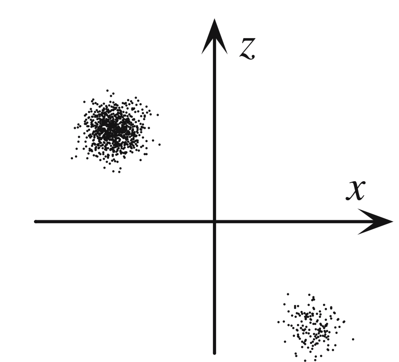
$$\begin{aligned} P_+ &= |\langle\theta,+|z,+\rangle|^2 \\ &= \left|\cos\frac{\theta}{2}\langle z,+|z,+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\langle z,-|z,+\rangle\right|^2 \\ &= \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned}$$

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

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

?





一般磁场中的磁矩算符

设磁场沿 $\vec{n}$ 方向

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

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

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

自旋沿着$_{\vec{n}}$ 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

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

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

不计自旋时，对自旋自由度求和后得到几率密度为

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

发现 $s_z = \pm\dfrac{\hbar}{2}$ 的几率密度为

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

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

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

则有

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

$$\langle\psi(t)| = \begin{pmatrix} \psi_+^*(\vec{r},t) & \psi_-^*(\vec{r},t) \end{pmatrix}$$

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{ext} \otimes \hat{I}_{int} + \hat{W}$$

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。

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

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

采用旋量表示

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

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

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

薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi(\vec{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\big(\alpha(t)\,|+\rangle + \beta(t)\,|-\rangle\big) = -\hat{\mu}_z B_0 \big(\alpha(t)\,|+\rangle + \beta(t)\,|-\rangle\big)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\alpha(t) = -\mu_B B_0 \alpha(t) \quad \Longrightarrow \quad \alpha(t) = \alpha_0 e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\beta(t) = +\mu_B B_0 \beta(t) \quad \Longrightarrow \quad \beta(t) = \beta_0 e^{i\frac{\omega_0 t}{2}},$$

$$\omega_0 = -\frac{2\mu_B B_0}{\hbar} = -\frac{q B_0}{m_e} = -\gamma_0 B_0$$

在t时刻$\hat{\mu}_x$的平均值是

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

$$\boxed{\begin{aligned} \alpha(t) &= \alpha_0 e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} \\ \beta(t) &= \beta_0 e^{i\frac{\omega_0 t}{2}} \end{aligned}}$$

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

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

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

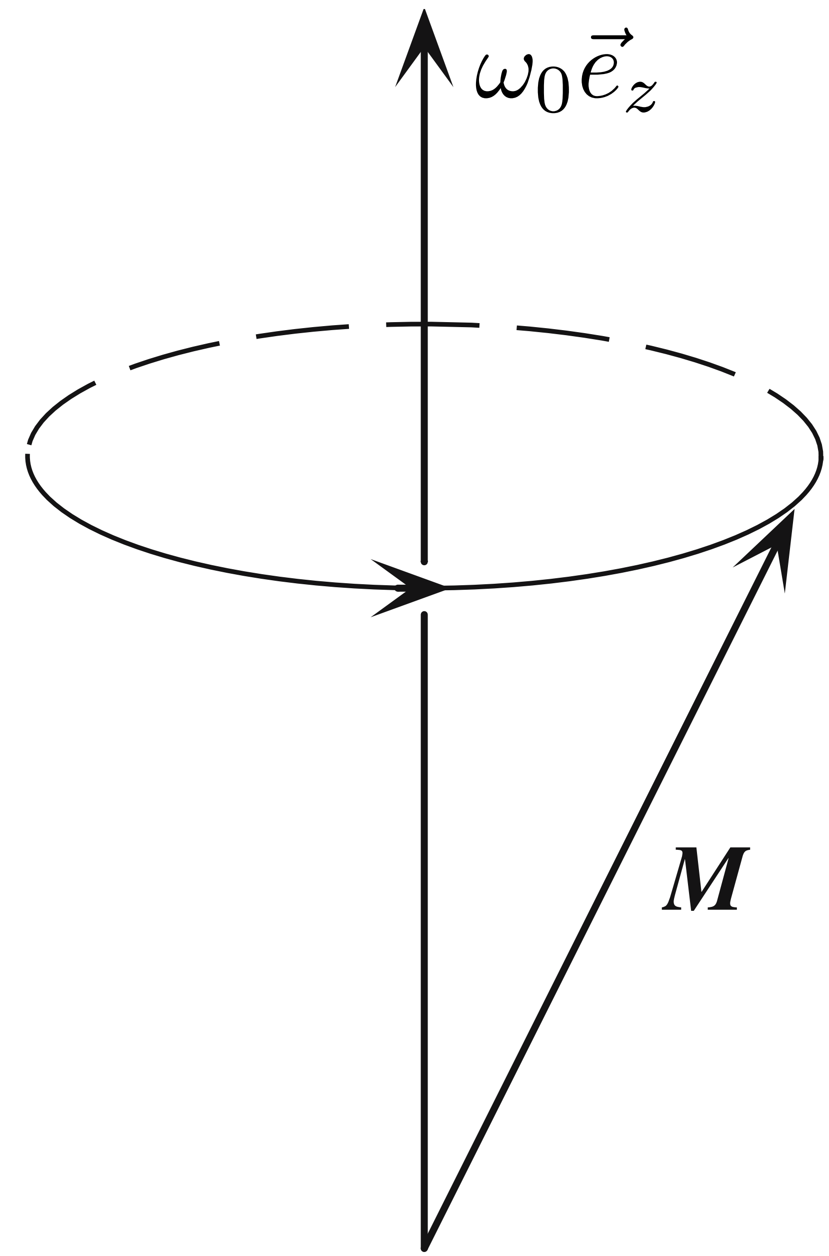
$[\hat{H}, \mu_z] = 0$　$\hat{\mu}_z$是守恒量

磁矩平均值随时间变化关系是:

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

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

磁矩平均值
随时间变化
绕z轴做回旋进动



回旋运动周期

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：

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

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

$$\boxed{\begin{aligned}\alpha(t) &= \alpha_0 e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}\\ \beta(t) &= \beta_0 e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}\end{aligned}}$$

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

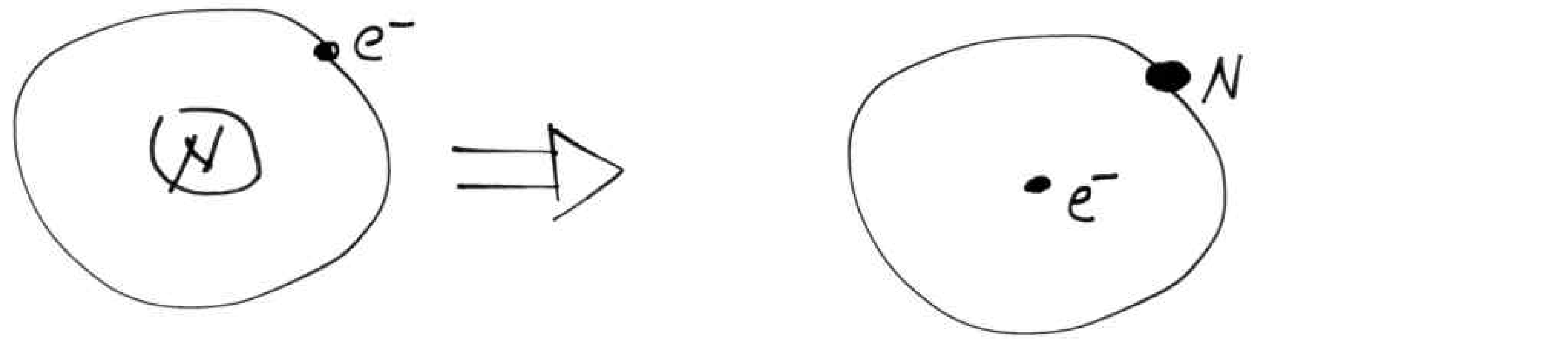
$$\boxed{\left|\psi(t=\frac{4\pi}{\omega_0})\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) = |\psi(0)\rangle}$$

自旋为1/2的
量子体系
必须旋转4π才
回到原始状态

碱金属光谱的双线结构

（电子自旋-轨道角动量耦合）

自旋-轨道角动量耦合



$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{r}) + \hat{H}_{SO}$$

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

$$E_1 = \frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2$$

a_0是氢原子玻尔半径

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

$$\mathcal{H}_{\vec{S}} \otimes \mathcal{H}_{\vec{L}}$$

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

$$A=A_1\otimes I_2 \quad , \quad B=I_1\otimes B_2. \tag{A.2.9}$$

扩充后的算符A和B的对易子是

$$\begin{aligned}
[A,B] &= AB-BA=(A_1\otimes I_2)(I_1\otimes B_2)-(I_1\otimes B_2)(A_1\otimes I_2)\\
&= (A_1I_1)\otimes(I_2B_2)-(I_1A_1)\otimes(B_2I_2)\\
&= A_1\otimes B_2-A_1\otimes B_2=0
\end{aligned}$$

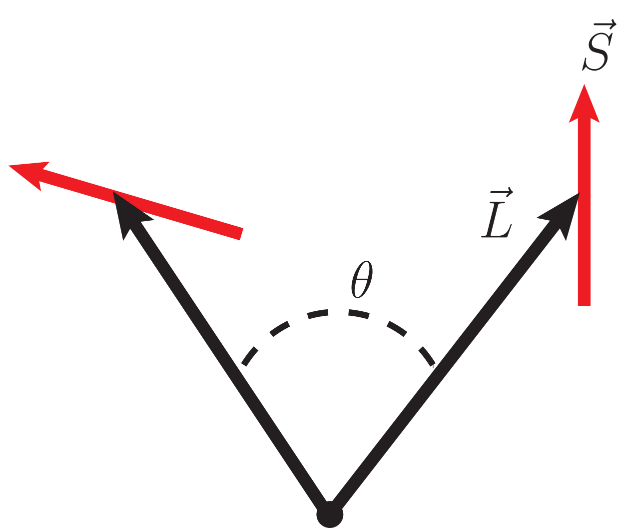
所以不同的希尔伯特空间中的算符彼此对易。

自旋-轨道角动量耦合

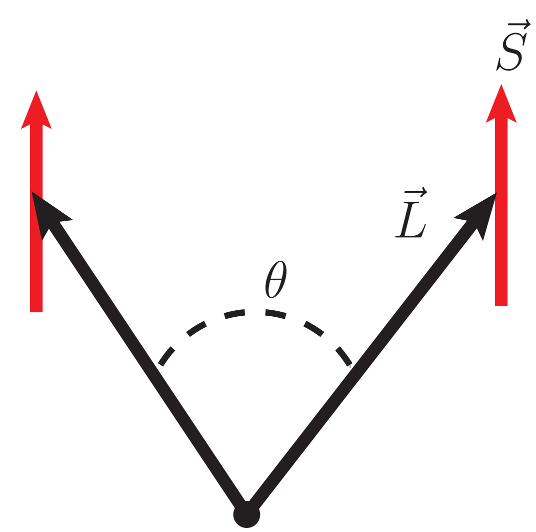
$$\left[\vec{L}, \vec{S}\cdot\vec{L}\right] = \vec{S}\cdot[\vec{L},\vec{L}] \neq 0$$

$$\left[\vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}\right] = [\vec{S},\vec{S}]\cdot\vec{L} \neq 0$$

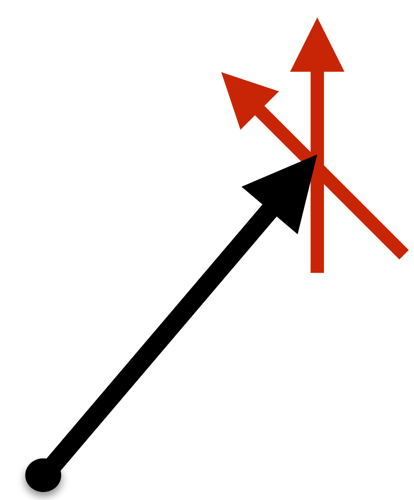
$\hat{\vec{S}}$和$\hat{\vec{L}}$都不再是守恒量



轨道角动量变化
自旋角动量变化



轨道角动量变化
自旋角动量不变



轨道角动量不变
自旋角动量变化

总角动量

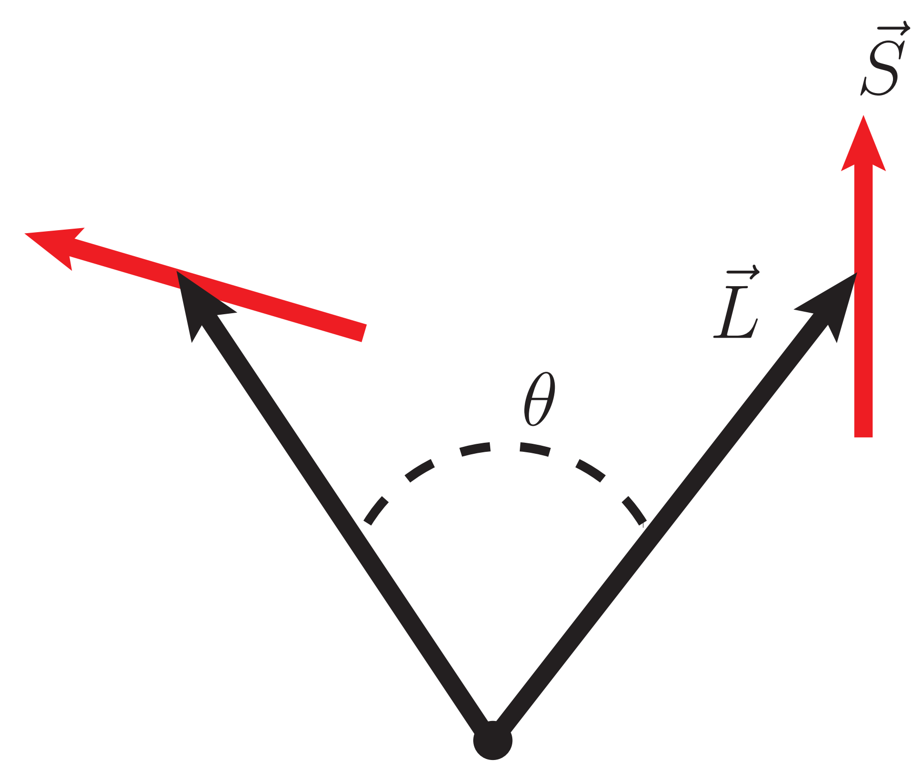
定义为轨道角动量和自旋角动量之和

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

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

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

满足角动量对易关系



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

$$
\begin{aligned}
[\vec{J}, \vec{S}\cdot\vec{L}] &= [\vec{L}+\vec{S}, \vec{S}\cdot\vec{L}] = \sum_{i=x,y,z}\Big(S_i[\vec{L}, L_i] + [\vec{S}, S_i]L_i\Big) \\
&= S_x[\vec{L}, L_x] + [\vec{S}, S_x]L_x + S_y[\vec{L}, L_y] + [\vec{S}, S_y]L_y + S_z[\vec{L}, L_z] + [\vec{S}, S_z]L_z \\
&= S_x[L_y, L_x]\vec{e}_y + S_x[L_z, L_x]\vec{e}_z + [S_y, S_x]L_x\vec{e}_y + [S_z, S_x]L_x\vec{e}_z \\
&\quad + S_y[L_x, L_y]\vec{e}_x + S_y[L_z, L_y]\vec{e}_z + [S_x, S_y]L_y\vec{e}_x + [S_z, S_y]L_y\vec{e}_z \\
&\quad + S_z[L_x, L_z]\vec{e}_x + S_z[L_y, L_z]\vec{e}_y + [S_x, S_z]L_z\vec{e}_x + [S_y, S_z]L_z\vec{e}_y \\
&= \vec{e}_x\Big(S_y[L_x, L_y] + [S_x, S_y]L_y + S_z[L_x, L_z] + [S_x, S_z]L_z\Big) \\
&\quad + \vec{e}_y\Big(S_x[L_y, L_x] + [S_y, S_x]L_x + S_z[L_y, L_z] + [S_y, S_z]L_z\Big) \\
&\quad + \vec{e}_z\Big(S_x[L_z, L_x] + [S_z, S_x]L_x + S_y[L_z, L_y] + [S_z, S_y]L_y\Big) \\
&= i\hbar\vec{e}_x\Big(S_yL_z + S_zL_y - S_zL_y - S_yL_z\Big) \\
&\quad + i\hbar\vec{e}_y\left(-S_xL_z - S_zL_x + S_zL_x + S_xL_z\right) \\
&\quad + i\hbar\vec{e}_z\Big(S_xL_y + S_yL_x - S_yL_x - S_xL_y\Big) \\
&= 0
\end{aligned}
$$

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

$$[\vec{L}^2, \vec{S}\cdot\vec{L}] = \vec{S}\cdot[\vec{L}^2, \vec{L}] = 0,$$
$$\left[L_i, \vec{S}\cdot\vec{L}\right] = S_j\left[L_i, L_j\right] \neq 0.$$

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

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

$$\vec{J}^2 = \left(\vec{L}^2 + \vec{S}^2\right)^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S}\cdot\vec{L}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\vec{S}}\cdot\hat{\vec{L}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2\right)$$

系统的哈密顿算符是

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

守恒量完全集 $\{\hat{H}, \vec{L}^2, \vec{J}^2, \hat{J}_z\}$ 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

1）ψ 是 $\vec{L}^2$ 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

$$\hat{J}_z \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = j_z \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

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

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

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

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

3） ψ 是 $\hat{J}^2$ 的本征函数

$\hat{J}^2$ 的算符表示是

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

3）ψ 是 $\hat{J}^2$ 的本征函数

代入到 $\vec{J}^2$ 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

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

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

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

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

$$\lambda_1 = \left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)$$

$$\lambda_2 = \left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)$$

定义

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

$\vec{J}^2$算符
本征值为
$j(j+1)\hbar^2$

当取 $j=l+\dfrac{1}{2}$ 时，可得

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

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

当取 $j=l-\dfrac{1}{2}$ 时，可得

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

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

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

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$\{\hat{H}, \vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{S}^2, J_z\}$的本征态上时，

$\vec{S}\cdot\vec{L}$的本征值是

$$\frac{1}{2}\left\{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right\}$$

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

近似计算

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

$$\Delta E = \left\langle nlm\left|\hat{H}_{SO}\right|nlm\right\rangle$$

$$= \begin{cases} K_n \frac{1}{(l+1)(l+\frac{1}{2})}, & j=l+\frac{1}{2}, \\ -K_n \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})}, & j=l-\frac{1}{2}, \end{cases}$$

给定轨道角动量l的能级劈裂是

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

$$K_n = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}|E_1|$$

上帝青睐的数字：2

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。）：

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$2n^2$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，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”!