§ 4.5 对称性与角动量

在上一章中，我们已经指出：量子力学系统的几个基本守恒律都是由空间对称性产生的，如：

和平移不变性对应的守恒量是动量

和转动不变性对应的守恒量是角动量

由空间变换的性质得到力学量的对易关系。

本节主要内容：

（1）首先利用转动变换的性质推导角动量的对易关系。

（2）其次从这一对易关系出发求解角动量的本征值问题。

将会发现：我们所得到的一般角动量，不再纯粹是与经典力学对应的"轨道"角动量$\bar{L}=\bar{r}\times\bar{p}$，而会产生一个新的角动量概念——自旋角动量（这在经典物理中没有对应的）。因此，在这一节里，我们不用$\bar{L}$来表示角动量，而是用$\bar{J}$。

一、空间转动的生成元

首先，讨论一般的空间变换，它在 **Hilbert** 空间中用算符 T 表示。

在这一空间变换下，态矢 $|a\rangle$ 变为

$$|a\rangle \to |a'\rangle = T|a\rangle \qquad \textbf{(1)}$$

空间变换应该保持矢量的归一化：

$$\langle a'|a'\rangle = \langle a|T^{+}T|a\rangle = \langle a|a\rangle$$

故：

$$\boxed{T^{+}T=1}。\tag{2}$$

由于空间变换T必有逆变换T^{-1}，因此，由上式可知

$$T^{+}=T^{-1}$$

即：空间变换是么正变换。

其次，考虑连续的空间变换，用α表示变换参量，变换算符T依赖于α，记为T_{α}。

对于无穷小变换δ_α，可将T_{δ_α}展开成级数，忽略高阶无穷小量，可得：

$$\boxed{T_{\delta_\alpha} = 1 - \frac{i}{\hbar} F \cdot \delta_\alpha} \qquad \textbf{(3)}$$

其中 **F** 为某一算符。上式右边：

第一项为 **1**，表明$\delta_\alpha = 0$时是恒等变换；

第二项中的算符 **F** 决定了所讨论的空间变换，称为这一变换的生成元。

下面，可以证明 **F** 是厄米算符。

证：取(3)式的厄米共轭

$$T_{\delta_\alpha}{}^{+} = 1 + \frac{i}{\hbar} F^{+} \cdot \delta_\alpha$$

然后，将上式与(3)式相乘，并略去δ_α的二级小量，可得：

$$T_{\delta_\alpha}{}^{+} T_{\delta_\alpha} = 1 + \frac{i}{\hbar}(F^{+} - F) \cdot \delta_\alpha$$

利用(2)式：$T_{\delta_\alpha}{}^{+} T_{\delta_\alpha} = 1$，于是

$$F^{+} = F$$

故 **F** 是厄米算符。

由于空间变换T的生成元 $\mathbf{F}$ 是厄米算符，所以它就是和这一空间变换不变性对应的守恒量。

特别地，当空间变换为转动变换时，角动量$\vec{J}$就是和转动不变性对应的守恒量。因此，转动的算符可写成：

$$\boxed{T_{\delta\vec{\varphi}} = 1 - \frac{i}{\hbar}\vec{J}\cdot\delta\vec{\varphi}} \qquad \textbf{(4)}$$

二、角动量的对易关系

从根本上讲，角动量的分量之间不可对易，来源于绕不同转动之间的关联。

当用 $T_{\delta\vec{\varphi}}$ 表示和转动 $\delta\vec{\varphi}$ 对应的 **Hilbert** 空间的算符，角动量 $\vec{J}$ 就是它的生成元，于是

$$T_{\delta\vec{\varphi}} = 1 - \frac{i}{\hbar}\vec{J}\cdot\delta\vec{\varphi} = 1 - \frac{i}{\hbar}\sum_{i=1}^{3} J_i(\delta\varphi)_i$$

转动使得位矢产生变化所对应的算符为

$$R_{\delta\vec{\varphi}} = T_{\delta\vec{\varphi}} - 1 = -\frac{i}{\hbar}\vec{J}\cdot\delta\vec{\varphi} = -\frac{i}{\hbar}\sum_{i=1}^{3} J_i(\delta\varphi)_i \qquad (5)$$

在分析力学中（见 § 1.5.1 节），已经证明：绕两个不同轴转动 $\delta\vec{\varphi}_1$ 和 $\delta\vec{\varphi}_2$ 所引起的变化的算符 R 之间有如下对易关系（即：公式(1.16)）

$$[R_{\delta\vec{\varphi}_1}, R_{\delta\vec{\varphi}_2}] = R_{\delta\vec{\varphi}_1\times\delta\vec{\varphi}_2}$$

将（5）式代入上式，可得

$$\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\vec{J}\bullet\delta\vec{\varphi}_1, \vec{J}\bullet\delta\vec{\varphi}_2] = -\frac{i}{\hbar}\vec{J}\bullet(\delta\vec{\varphi}_1\times\delta\vec{\varphi}_2) \qquad (6)$$

若令：$\delta\vec{\varphi}_1 = \vec{e}_x\delta\varphi_1$，$\delta\vec{\varphi}_2 = \vec{e}_y\delta\varphi_2$，

则：$\delta\vec{\varphi}_1 \times \delta\vec{\varphi}_2 = \vec{e}_z\delta\varphi_1\delta\varphi_2$

将上式代入(6)式，可得：

$$\boxed{[J_x, J_y] = i\hbar J_z} \quad \text{。} \tag{7a}$$

类似地，可分别令$\delta\vec{\varphi}_1 = \vec{e}_y\delta\varphi_1$，$\delta\vec{\varphi}_2 = \vec{e}_z\delta\varphi_2$；

或令$\delta\vec{\varphi}_1 = \vec{e}_z\delta\varphi_1$，$\delta\vec{\varphi}_2 = \vec{e}_x\delta\varphi_2$，可得类似结果：

$$\boxed{[J_y, J_z] = i\hbar J_x} \tag{7b}$$

$$\boxed{[J_z, J_x] = i\hbar J_y} \tag{7c}$$

(7)式就是一般角动量分量之间的基本对易关系式。

三、角动量的本征值

下面我们就从对易关系式(7)出发，来求解角动量的本征值。

首先，我们来定义两个新的算符（或阶梯算符）

$$J_+ = J_x + iJ_y \tag{8}$$

$$J_- = J_x - iJ_y \tag{9}$$

注意：① 算符J_+和J_-不是厄米算符；

② J_+和J_-之间相互厄米共轭，即：$(J_+)^+ = J_-$

利用对易关系(7)式，很容易证明以下关系成立：

$$\boxed{[J_+, J_-] = 2\hbar J_z}, \quad \boxed{[J_z, J_+] = \hbar J_+},$$
$$\boxed{[J_z, J_-] = -\hbar J_-} \qquad \textbf{(10)}$$

角动量平方算符 J^2 可表示成：

$$\boxed{J^2 = J_- J_+ + J_z^2 + \hbar J_z} \qquad \textbf{(11)}$$

另外，我们已知道：$\boxed{[J^2, J_z] = 0}$，即 J^2 和 J_z 有共同本征矢量组，若用 $|\lambda, m\rangle$ 表示共同本征矢量组，则待求解的本征值方程是：

$$\boxed{J^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2|\lambda, m\rangle} \qquad \textbf{(12)}$$

$$\boxed{J_z|\lambda, m\rangle = m\hbar|\lambda, m\rangle} \qquad \textbf{(13)}$$

首先：确定J_z的本征值，这归结为确定m的取值。

解法的基本思想和上一节中求解谐振子问题类似：先定出本征值的上、下限，再定出相邻本征值的差，从而确定整个本征值谱。

1. 注意到z轴的两个方向在物理上是等价的，所以对应于$m=+|m|$，一定存在$m=-|m|$，因此，若J是$|m|$的最大值，则m的取值范围是：

$$-J \le m \le J \tag{14}$$

2. 利用对易关系**(10)**式可以得到$J_{\pm}|\lambda, m\rangle$也是$J_z$的本征矢，相应的本征值为$(m\pm1)\hbar$。

证：

$$\begin{aligned} J_z J_{\pm}|\lambda, m\rangle &= J_{\pm} J_z|\lambda, m\rangle \pm \hbar J_{\pm}|\lambda, m\rangle \\ &= (m\pm1)\hbar J_{\pm}|\lambda, m\rangle \end{aligned} \tag{15}$$

因此：$J_{+}|\lambda, m\rangle$和$|\lambda, m+1\rangle$表示同一矢量，$J_{-}|\lambda, m\rangle$和$|\lambda, m-1\rangle$表示同一矢量。

$$\boxed{J_+\left|\lambda, m\right\rangle = c\left|\lambda, m+1\right\rangle} \tag{16}$$

$$\boxed{J_-\left|\lambda, m\right\rangle = c'\left|\lambda, m-1\right\rangle} \tag{17}$$

于是，从任一本征态$\left|\lambda, m\right\rangle$出发，经过$J_\pm$的作用，可以生成一系列的$J_z$的本征矢，相邻两个本征矢对应的本征值都相差1。因此，J_z的本征值谱为：

$$J, J-1, J-2 \ldots -J \tag{18}$$

共$2J+1$个值。

3. 再求J^2的本征值。设$\left|\lambda, J\right\rangle$表示$m$取最大值$J$时的本征矢，由于不存在$m > J$的态，故：

$$J_+\left|\lambda, J\right\rangle = 0$$

将J_-作用于上式，并利用$J^2 = J_- J_+ + J_z^2 + \hbar J_z$得：

$$J_- J_+ \left| \lambda, J \right\rangle = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) \left| \lambda, J \right\rangle = 0 \quad \textbf{(19)}$$

由于$\left| \lambda, J \right\rangle$是$J^2$和$J_z$的共同本征矢，即：

$$J^2 \left| \lambda, J \right\rangle = \lambda \hbar^2 \left| \lambda, J \right\rangle, \ J_z \left| \lambda, J \right\rangle = J\hbar \left| \lambda, J \right\rangle$$

代入**(19)**式，得：

$$(J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) \left| \lambda, J \right\rangle$$

$$= (\lambda - J^2 - J)\hbar^2 \left| \lambda, J \right\rangle = 0$$

$$\therefore (\lambda - J^2 - J) = 0$$

$$\lambda = J(J+1)$$

即：J^2 的本征值为 $\boxed{\lambda = J(J+1)\hbar^2}$

以后，我们就将本征矢 $\left|\lambda, m\right\rangle$ 写成 $\left|J, m\right\rangle$。

4. 由 m 的取值序列**(18)**式：$J, J-1, J-2 \ldots -J$ 可知：$J = -J + N$，故

$$\boxed{J = \frac{N}{2}},\quad N = 0,1,2\ldots \qquad \textbf{(20)}$$

即：

$$J=\begin{cases}1/2,3/2,5/2,\cdots\\0,1,2,3,4,5,6,\cdots\end{cases}$$

$\boxed{J\text{ 可取整数、零或半奇数}}$。

以上从角动量的基本对易关系出发，得到了一般角动量的本征值。

所得结果在 $J=0$ 和正整数的情况下和第二章得到的结果一致。然而，我们也看到，角动量量子数 J 取半奇数的可能性。

这一结果表明：微观粒子除了有与经典力学相对应的所谓“轨道”角动量$\vec{L}$以外，还可能存在另一种新的角动量，这种角动量就是自旋角动量。关于自旋角动量后面还要进一步讨论。

四、角动量的矩阵元

力学量在自身的表象中式对角矩阵。因而若选用J^2和J_z的共同表象，则J^2和J_z的表示矩阵可以由其本征值给出：

$$\boxed{\langle J,m'|J^2|J,m\rangle = J(J+1)\hbar^2\delta_{m,m'}} \qquad \textbf{(21)}$$

$$\boxed{\langle J,m'|J_z|J,m\rangle = m\hbar\delta_{m,m'}} \qquad \textbf{(22)}$$

利用算符J_+和J_-，不难求出J_x和J_y的矩阵元（见书）

$$\boxed{\langle J,m|J_x|J,m+1\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{(J-m)(J+m+1)}}$$

(23)

$$\boxed{\langle J,m|J_x|J,m-1\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{(J+m)(J-m+1)}}$$

(24)

$$\boxed{\langle J,m|J_y|J,m+1\rangle = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{(J-m)(J+m+1)}}$$

(25)

$$\boxed{\langle J,m|J_y|J,m-1\rangle = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{(J+m)(J-m+1)}}$$

(26)

公式(21)—(26)就是角动量J^2、J_z，J_x和J_y在J^2和J_z共同表象中的矩阵表示。

特例：（1）当 $J=\frac{1}{2}$ 时，矩阵元 $\left\langle \frac{1}{2} m' \middle| J_\alpha \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle$，其中 $\alpha = x, y, z$，$m', m = J, J-1, J-2 \ldots -J$ 分别如下（因子 $\hbar$ 略去未记）

$m' \backslash m$	1/2	-1/2
1/2	0	1/2
-1/2	1/2	0

$m' \backslash m$	1/2	-1/2
1/2	0	-i/2
-1/2	i/2	0

$m' \backslash m$	1/2	-1/2
1/2	1/2	0
-1/2	0	-1/2

若令矩阵元 $\left\langle \frac{1}{2} m' \middle| J_\alpha \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left\langle \frac{1}{2} m' \middle| \sigma_\alpha \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle$

则可得泡利矩阵

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

（2）当 $J=1$ 时，矩阵元 $\left\langle \frac{1}{2} m' \middle| J_\alpha \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle$，其中 $\alpha = x, y, z$，

$m', m = J, J-1, J-2 \ldots -J$，分别如下（因子 $\hbar$ 略去未记）

$m' \backslash m$	1	0	-1
1	0	1	0
0	1	0	1
-1	0	1	0

$m' \backslash m$	1	0	-1
1	0	-i	0
0	i	0	-i
-1	0	i	0

$m' \backslash m$	1	0	-1
1	1	0	0
0	0	0	0
-1	0	0	-1

小 结

(a)、利用转动变换的性质导出了一般角动量 J 算符分量之间的基本对易关系式

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z\,; \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x\,; \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

(b)、利用阶梯算符求本征值的方法，求出了 J^2 和 J_z 的本征值

$$J^2 |J, m\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, m\rangle\,; \quad J_z |J, m\rangle = m\hbar |J, m\rangle$$

其中：$J = N/2, \qquad N = 0, 1, 2, \cdots$

$$m = J, J-1, J-2, \cdots, -J$$

(c)、在 J^2 和 J_z 共同的表象中，求出了角动量分量的矩阵元表达式。

五、自旋角动量和泡利矩阵

在原子物理中，大家已经知道，很多实验事实表明：电子具有固有的角动量，这种电子具有的固有角动量被称为电子的自旋角动量，简称为电子的自旋。

电子的自旋是一种纯量子效应，没有经典对应。那么，如何用算符来表示自旋这个物理量呢？下面我们就介绍自旋算符的表示。

1. 自旋算符与 Pauli 矩阵

用 $\hat{S}$ 表示自旋算符，$\hat{S}_x$，$\hat{S}_y$，$\hat{S}_z$ 为它的三个分量。

作为一种角动量算符，它们同样满足对易关系式：

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z} \\ \boxed{[\hat{S}_y, \hat{S}z] = i\hbar \hat{S}_x} \\ \boxed{[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y} \end{array}\right\} \qquad (1)$$

实验表明：电子的自旋角动量在任何方向的投影都只取两个值：$\pm\frac{\hbar}{2}$，因此电子自旋角动量量子数：$s=\frac{1}{2}$。

注意：自旋没有经典对应，不可能用坐标和动量的算符把它表示出来。

以上关于自旋算符的表示还是一个抽象的符号，为了将自旋算符的具体表达式写出来，我们引进 **Pauli** 算符。

引进 **Pauli** 算符 $\hat{\vec{\sigma}}$（无量纲）：

$$\boxed{\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}} \qquad (2)$$

于是(1)式可写成：

$$\boxed{\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z} \quad \text{(3a)}$$

$$\boxed{\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x} \quad \text{(3b)}$$

$$\boxed{\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y} \quad \text{(3c)}$$

由于$\hat{\vec{S}}$沿任何方向的投影只能取$\pm\dfrac{\hbar}{2}$，所以$\hat{\vec{\sigma}}$沿任何方向的投影只能取± 1（由(2)式看出），因而：

$$\boxed{\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1} \text{（单位算符）} \quad \text{(4)}$$

(例如：$\hat{\sigma}_x|i\rangle = -1\cdot|i\rangle$，$\hat{\sigma}^2{}_x|i\rangle = -1\cdot\hat{\sigma}_x|i\rangle = |i\rangle$，$\therefore$ $\hat{\sigma}^2{}_x = 1$)

分别$\hat{\sigma}_y$用左乘和右乘(3b)式，并利用(4)式，可得：

$$\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 2i \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x$$

$$\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_z = 2i \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y$$

上两式相加，得：$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0$。类似地可求出其它两个式子。于是$\hat{\vec{\sigma}}$的三个分量彼此反对易：

$$\left.\begin{aligned} &\boxed{\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0} \\ &\boxed{\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 0} \\ &\boxed{\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 0} \end{aligned}\right\} \qquad \textbf{(5)}$$

由(3)式和(5)式可得：

$$\left.\begin{aligned}
\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y &= -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_z \\
\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z &= -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_x \\
\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x &= -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_y
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

公式(4)和(6)，以及$\hat{\vec{\sigma}}^{+} = \hat{\vec{\sigma}}$（厄米性）概括了 **Pauli** 算符的全部代数性质。

以下我们采用一个特殊表象，即$\hat{\sigma}_z$表象，将 **Pauli** 算符表示成矩阵的形式。由于$\hat{\sigma}_z$算符在自身的表象中是对角矩阵形式，且的本征值只能取± 1，所以，$\hat{\sigma}_z$矩阵在$\hat{\sigma}_z$的表象中可表示为

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7}$$

令$\hat{\sigma}_x$矩阵表示为

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

考虑到$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z$，得

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a & b \\ -c & d \end{pmatrix}$$

$\therefore a = d = 0$，因而$\hat{\sigma}_x$简化为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}$$

再根据厄米性要求：$\hat{\sigma}_x^{\ +} = \hat{\sigma}_x$，可得：$c = b^*$，因而

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{pmatrix}$$

而

$$\hat{\sigma}_x^2 = \begin{pmatrix} |b|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2 \end{pmatrix} = I$$（单位矩阵）

所以：$|b|^2=1$，令$b=e^{i\alpha}$（α为实数），则

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix} \tag{8}$$

利用$-i\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z=\hat{\sigma}_y$，可求得：

$$\hat{\sigma}_y=-i\begin{pmatrix}0 & e^{i\alpha}\\ -e^{-i\alpha} & 0\end{pmatrix} \tag{9}$$

这里有一个相位的不定性，习惯上取$\alpha=0$，于是 **Pauli** 算符的矩阵表示为

$$\boxed{\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}},\quad \boxed{\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}},\quad \boxed{\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}} \tag{10}$$

(10)式称为 **Pauli 矩阵**。其应用极广，望牢记。

由(2)式和(10)式可得电子自旋角动量的矩阵形式：

$$\left.\begin{array}{l}\boxed{\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}}\\ \boxed{\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}}\\ \boxed{\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}}\end{array}\right\} \qquad \textbf{(11)}$$

注意：以上形式是在 $\hat{S}_z$ 的表象里得到的。

2. 自旋的本征函数

在$\hat{S}_z$表象里，$\hat{S}_z$的本征方程为

$$\boxed{\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}=s_z\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}} \tag{12}$$

由于$\hat{S}_z$的本征值只能取$s_z=\pm\frac{\hbar}{2}$，则(12)变为

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix} \tag{13}$$

和

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}=-\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix} \tag{14}$$

由(13)和(14)不难求出：

当$s_z=\frac{\hbar}{2}$时： $$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

当$s_z=-\frac{\hbar}{2}$时： $$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

∴ 自旋$\hat{S}_z$的本征函数为

$$\boxed{\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}, \quad \boxed{\chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}} \qquad \textbf{(15)}$$

一般的自旋波函数则是由本征态(15)式的叠加：

$$\boxed{\chi = c_+\chi_{\frac{1}{2}} + c_-\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}} \qquad \textbf{(16)}$$

$$(|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1)$$

(16)式表明：电子自旋为$\frac{\hbar}{2}$的几率为$|c_+|^2$，

电子自旋为$-\frac{\hbar}{2}$的几率为$|c_-|^2$.

通常习惯上，我们还是将角动量$\bar{L} = \bar{r} \times \bar{p}$称为轨道角动量，将以$\bar{r}$为自变量的波函数称为轨道波函数。注意：这只是一种习惯上的用词，并不意味着电子真的沿轨道运动。在微观世界中，没有轨道概念。

一般情况下，电子的自旋和“轨道”运动的耦合很弱，因此可以将电子的总波函数写成轨道波函数和自旋波函数的乘积：

$$\psi(\vec{r},\sigma)=\phi(\vec{r})\cdot\chi(\sigma)$$
$$=\begin{pmatrix}\phi(\vec{r})\cdot c_{+}\\ \phi(\vec{r})\cdot c_{-}\end{pmatrix} \qquad \textbf{(17)}$$

注意：以上讨论的都是一个电子的系统。

对于多个电子的系统，例如：两个电子的系统，系统的总波函数可写成：

$$\boxed{\psi(\vec{r}_1,\sigma_1;\vec{r}_2,\sigma_2)=\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\cdot\chi(\sigma_1,\sigma_2)} \qquad \textbf{(18)}$$

由于电子是费米子，应满足全同性原理，即：体系的波函数对于粒子的交换具有反对称性：

$$\psi(\bar{r}_1,\sigma_1;\bar{r}_2,\sigma_2) = -\psi(\bar{r}_2,\sigma_2;\bar{r}_1,\sigma_1) \qquad \textbf{(19)}$$

或

$$\phi(\bar{r}_1,\bar{r}_2)\cdot\chi(\sigma_1,\sigma_2) = -\phi(\bar{r}_2,\bar{r}_1)\cdot\chi(\sigma_2,\sigma_1) \quad \textbf{(20)}$$

为了满足(20)式的要求，有两种可能：

$$\phi(\bar{r}_1,\bar{r}_2) = -\phi(\bar{r}_2,\bar{r}_1)\,,\quad \chi(\sigma_1,\sigma_2) = \chi(\sigma_2,\sigma_1) \qquad \textbf{(21)}$$

或

$$\phi(\bar{r}_1,\bar{r}_2) = \phi(\bar{r}_2,\bar{r}_1)\,,\quad \chi(\sigma_1,\sigma_2) = -\chi(\sigma_2,\sigma_1) \qquad \textbf{(22)}$$

换言之，两个电子系统的波函数：① 如果对两个电子的坐标交换反对称，则对自旋变量的交换对称；② 如果对坐标交换的交换对称，则对自旋变量的交换反对称。

由于轨道波函数和自旋波函数有相反的对称性，就保证了总波函数满足全同性原理的要求。

从上面分析，我们看到：尽管电子是费米子，对于自旋波函数，如果两个自旋变量交换，则有对称和反对称两种可能。

3. 两个电子的自旋态

如果两个电子的自旋相互作用可以忽略，则可将 $\chi(\sigma_1,\sigma_2)$ 写成两个单电子自旋波函数的乘积：

$$\chi(\sigma_1,\sigma_2)=\chi(\sigma_1)\cdot\chi(\sigma_2) \tag{23}$$

由前面讨论，我们已经知道，每个电子的自旋态可用 $\hat{S}_z$ 的本征函数

$$\chi_{\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{24}$$

作为正交归一的基底（见(16)式）。由(23)和(24)式可得：二个电子系统的基底有四个

$$\left.\begin{array}{ll}\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2), & \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) \\ \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2), & \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)\end{array}\right\} \quad \textbf{(25)}$$

其中第一个和第四个是对称波函数。而中间两个需要对称化和反对称化。于是我们可以用这四个基底构造出三个对称波函数和一个反对称波函数：

$$
\left.\begin{aligned}
\chi_1^{(S)}(\sigma_1,\sigma_2) &= \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) \\
\chi_2^{(S)}(\sigma_1,\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)+\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)] \\
\chi_3^{(S)}(\sigma_1,\sigma_2) &= \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) \\
\chi^{(A)}(\sigma_1,\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)-\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)]
\end{aligned}\right\}
\tag{26}
$$

可以证明(见教材，曾书)：(26)式中的四个波函数都是总自旋算符（$\hat{S}=\hat{S}_1+\hat{S}_2$），总自旋平方算符 $\hat{S}^2$ 和总自旋算符 z 分量算符 $\hat{S}_z=\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$ 的共同本征函数。

如果我们将（$\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$）的共同本征函数记为 χ_{SM_s}，

则 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的本征方程可表示为：

$$\boxed{\hat{S}^2 \chi_{SM_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{SM_s}} \tag{27}$$

$$\boxed{\hat{S}_z \chi_{SM_s} = M_s \hbar \chi_{SM_s}} \tag{28}$$

其中 s 和 M_s 均为量子数，具体取值见下表：

（$\hat{S}^2$，$\hat{S}_z$）共同本征函数 χ_{SM_S}	S	M_S	
$\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)$	1	1	(三重态)
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)+\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)]$	1	0	
$\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)$	1	-1	
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)-\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\cdot\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2)]$	0	0	(单态)

§ 4.6　薛定谔绘景和海森伯绘景

一、量子力学的不同绘景

迄今，我们把力学量（不显含时间 t）的平均值及几率分布随时间的变化，全归之于波函数ψ随时间的变化，而力学量（算符）本身是不随时间变化的。这种描述方式，称为薛定谔绘景。

但是，波函数本身是不能测量的。与实际观测有关的是力学量的平均值及测量结果的几率分布。它们随时间的变化，还可以用其它方式来表达。

海森伯绘景就是其中常用的一种，它是与薛定谔绘景等价的一种描述方式。

按薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi \tag{1}$$

设 $\hat{H}$ 不显含 **t**，则上面方程的解，形式上可表示为

$$\boxed{\psi(t) = \hat{U}(t)\psi(0)}, \quad \hat{U}(0) = 1 \tag{2}$$

其中

$$\boxed{\hat{U}(t)=e^{-i\hat{H}t/\hbar}} \qquad (3)$$

(2)式的物理意义是：变换$\hat{U}(t)$将初始时刻（$t=0$）的波函数变为 **t** 时刻的波函数$\psi(t)$。

由于$\hat{H}^{+}=\hat{H}$，所以

$$\boxed{\hat{U}^{+}=e^{i\hat{H}t/\hbar}} \qquad (4)$$

$$\boxed{\hat{U}^{+}\hat{U}=\hat{U}\hat{U}^{+}=1} \quad 或 \quad \boxed{\hat{U}^{-1}=\hat{U}^{+}} \qquad (5)$$

所以这种变换称为幺正变换。

任意力学量 A 的平均值 $\overline{A}$ 随时间的变化为

$$\overline{A} = \int \psi^*(t)\hat{A}\psi(t)d\tau$$ （对坐标积分）

$$= \left(\psi(t), \hat{A}\psi(t)\right)$$

$$= \left(\hat{U}(t)\psi(0), \hat{A}\hat{U}(t)\psi(0)\right)$$

$$= \left(\psi(0), \hat{U}^+(t)\hat{A}\hat{U}(t)\psi(0)\right)$$

(虽然 $\hat{U}(t)$ 不是厄米算符，但上面利用的是 $\hat{U}(t)$ 的厄米共轭)

$$= \left(\psi(0), \hat{A}(t)\psi(0)\right) \qquad \textbf{(6)}$$

其中：

$$\boxed{\hat{A}(t) = \hat{U}^{+}(t)\hat{A}\hat{U}(t)} \qquad (7)$$

是与时间有关的。由(2)式可知$\hat{U}(0) = \hat{U}^{-1}(0) = 1$，

所以

$$\hat{A}(0) = \hat{A} \qquad (8)$$

(6)式可以这样理解：即体系的波函数是不随时间变化的，而力学量的平均值随时间的变化，完全由算符

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

来承担。这种描述力学量的平均值及其几率分布随时间改变的方式，称为海森伯绘景。

下面我们来推导 $\hat{A}(t)$ 随时间演化所满足的方程：

显然（设 $\hat{A}$ 不显含 **t**），由**(7)**式得

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = (\frac{d}{dt}\hat{U}^{+})\hat{A}\hat{U} + \hat{U}^{+}\hat{A}(\frac{d}{dt}\hat{U})$$

利用**(3)**，**(4)**式：

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left\{-\hat{U}^{+}\hat{H}\hat{A}\hat{U} + \hat{U}^{+}\hat{A}\hat{H}\hat{U}\right\}$$

再利用**(5)**式及 $[\hat{H},\hat{U}] = 0$：

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left\{\hat{U}^{+}\hat{A}\hat{U}\hat{U}^{+}\hat{H}\hat{U}-\hat{U}^{+}\hat{H}\hat{U}\hat{U}^{+}\hat{A}\hat{U}\right\}$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\left\{\hat{A}(t)\hat{H}(t)-\hat{H}(t)\hat{A}(t)\right\}$$

∴ 上式写成：

$$\boxed{\frac{d\hat{A}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{A}(t),\hat{H}(t)]} \qquad (9)$$

其中：

$$\hat{H}(t)=\hat{U}^{+}\hat{H}\hat{U}=\hat{H} \qquad (10)$$

方程(9)式称为海森伯方程。

以上的分析表明：

（1）在海森伯绘景中，态不随时间变化，而力学量随时间的改变按方程(9)进行——海森伯方程

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{A}(t),\hat{H}(t)]$$

（2）在薛定谔绘景中，力学量不随时间改变，而态随时间的改变按薛定谔方程进行：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\hat{H}\psi$$

小 结

薛定谔绘景相当于采用了一组与时间无关的基矢（是体系的一组力学量完全集的共同本征态）来描述其状态矢量。态矢量的坐标随时间改变，而力学量则由算符 $\hat{A}$ 在此（与时间无关的）基矢所张开的空间（**Hilbert**）中的矩阵来表示。

海森伯绘景则采用一组运动的基矢，在这个绘景中状态矢量是不随时间改变的，但力学量的算符 $\hat{A}$ 在此运动基矢所张开的空间中的矩阵表示，将随时间而变。