

量子力學原則以狄拉克符號表示的完整版

某一個時刻的狀態 $\longrightarrow$ 狀態單位向量 $|\psi\rangle$

隨時間變化的狀態 $\longrightarrow$ 隨時間演化的向量 $|\psi(t)\rangle$

物理量測量 $\longrightarrow$ Hermitian算子 $\hat{A}$

有古典對應的物理量，就直接將位置算子及動量算子代入同樣的數學形式：

$$f(x, p) \rightarrow \hat{f}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) \equiv f(\hat{x}, \hat{p}) \quad \text{就得到量子力學對應的算子。}$$

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad \text{把對應算子放入此式就可得到測量期望值。}$$

$$\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle$$

對一物理量 $\hat{A}$ 測量，結果完全確定的狀態，
就是該物理量對應算子 $\hat{A}$ 的本徵函數 $|\psi_a\rangle$ ，本徵值 a 就是測量結果。

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \quad \text{狀態向量隨時間的演化由漢米爾頓量算子來負責！}$$

算子與數最大不同是沒有交換性。。

波恩指出位置與動量就不能對易 Commute ! $\hat{x} \cdot \hat{p} \neq \hat{p} \cdot \hat{x}$

計算 $\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x}$ ，把此算子作用在某函數上會比較好想像：

$$(\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x})\psi(x) = -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)[x \cdot \psi(x)] = i\hbar\psi$$

這個結果對任意狀態 $\psi(x)$ 都對。因此是一個算子的等式！

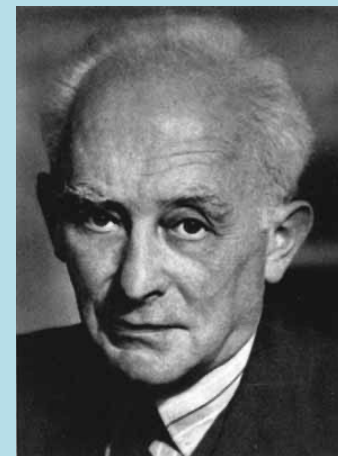
$$\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x} = i\hbar$$

定義一個新符號：Commutator 對易子 $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$

$\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x} \equiv [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ 位置與動量的對易算子是常數算子。這很特別。

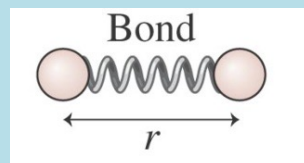
稱為量子化條件，Quantization Condition 標誌古典物理量與量子物理量的不同！

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$



現在我們採新的方式，用算子的代數關係，計算Quantum SHO的能量本徵值！
從能量算子出發，以下在符號中不加帽子，但物理量都是算子。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$



能量看起來像兩個獨立的平方項！

但兩個平方項的和，可以分解Factor成一個複數與其共軛的乘積：

$$u^2 + v^2 = (v + iu)(v - iu)$$

能量好像也可以分解，複數 $v + iu$ 是位置與動量的線性組合：

$$v + iu \sim x + ip$$

然而 x, p 並不像一般的數可以對易。但似乎可以往這個方向試一試。

這樣分解為什麼有用，也要等一下才會清楚。

Summary

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p$$

$$[a, a^\dagger] = 1$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$[H, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger$$

$$[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$$

$$H \cdot a^\dagger |E\rangle = (E + \hbar\omega) \cdot a^\dagger |E\rangle$$

因此 $a^\dagger |E\rangle$ 也是算子 H 的一個本徵態，其本徵值是 $E + \hbar\omega$ 。

$a^\dagger$ 算子可以提高本徵態的能量 by $\hbar\omega$.

$$H a |E\rangle = (E - \hbar\omega) \cdot a |E\rangle$$

因此 $a |E\rangle$ 也是算子 H 的一個本徵態，其本徵值是 $E - \hbar\omega$ 。

a 算子可以降低本徵態的能量 by $\hbar\omega$.

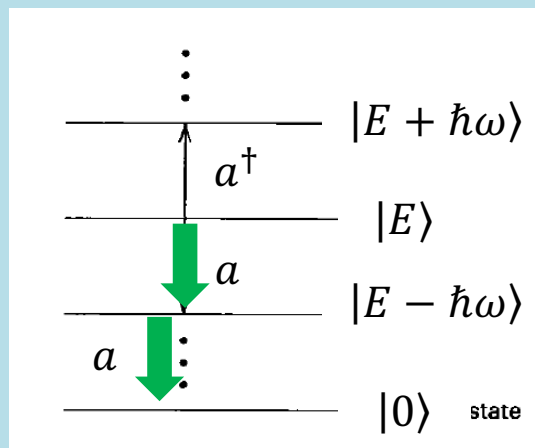
從任一能量本徵態 $|E\rangle$ 出發，連續使用 a 降低能量： $a|E\rangle$ ，

最後總要有停止之處，能量不能再降，將此態記 $|0\rangle$ ：

此態 $|0\rangle$ 顯然必需滿足條件： $a|0\rangle = 0$

此態 $|0\rangle$ 的能量： $H|0\rangle = \hbar\omega a^\dagger a|0\rangle + \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle$

$|0\rangle$ 是能量本徵態，本徵值為 $\frac{\hbar\omega}{2}$ ，能量最低，就稱為基態 Ground State !



得到基態後，倒過來將 $a^\dagger$ 連續作用在基態 $|0\rangle$ 上，就得到一系列本徵態：

$a^\dagger$ 算子可以提高本徵態的能量 by $\hbar\omega$.

$$a^\dagger|0\rangle \propto |1\rangle \quad E_1 = \hbar\omega \left(1 + \frac{1}{2}\right)$$

$$a^\dagger|1\rangle \propto |2\rangle \quad E_2 = \hbar\omega \left(2 + \frac{1}{2}\right)$$

左式還未歸一化，所以是正比 $\propto$ 。

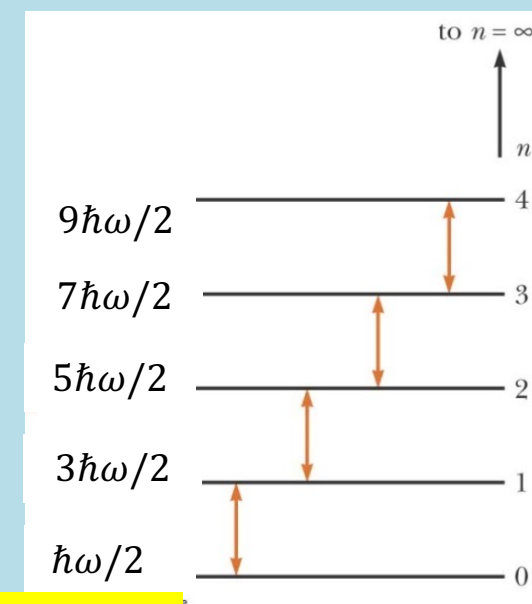
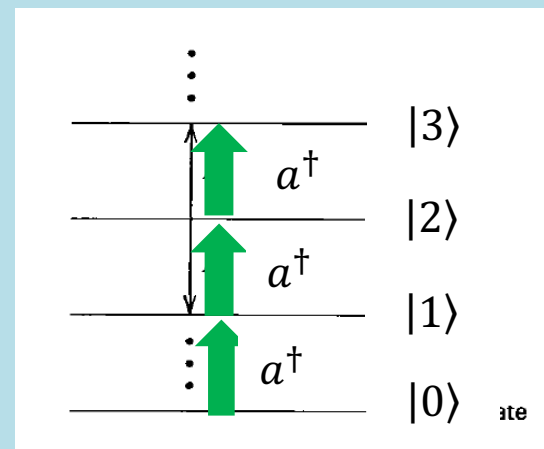
能態依 $a^\dagger$ 作用次數 n 編號， n 也是能量子數目：

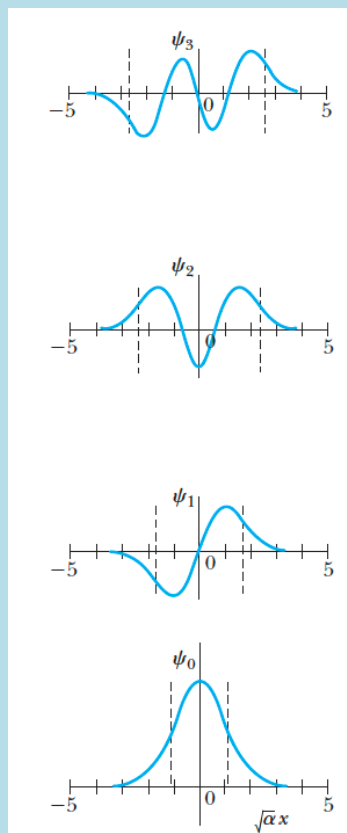
$$a^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{此即普朗克能階}$$

$$H|n\rangle = \left(\hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2}\right)|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \cdot |n\rangle$$

很明顯的， $a^\dagger a$ 就是能量子數目： $a^\dagger a \cdot |n\rangle = n|n\rangle$

$$\text{近一步計算顯示：} a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$





$$|n + 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n + 1}} a^\dagger |n\rangle$$

第一激發態可以由基態以 $a^\dagger$ 製造出來！

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}} a^\dagger |0\rangle$$

第二激發態又由第一激發態以 $a^\dagger$ 製造出來！

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a^\dagger |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} a^\dagger a^\dagger |0\rangle$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$$

SHM的整個量子空間就被定義為以這些能量本徵態為基底所展開的空間！

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

別忘了！抽象的ket符號 $|n\rangle$ 就是代表上學期解出的定態狀態函數 $u_n(x)$ ！

$$|n\rangle \sim u_n(x)$$

但不需要真的寫下波函數，我們已經可以利用抽象符號得到很多資訊了。

接下來是一系列很有用的計算練習：

Exercise :計算在能量本徵態 $|n\rangle$ ，位置 x 及動量 p 的期望值。

$$\langle n|x|n\rangle$$

$$\text{提示：} a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$$

$$\langle n|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|(a + a^\dagger)|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n}\langle n|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle) = 0$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$p = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a - a^\dagger)$$

$$\langle m|n\rangle = 0 \quad m \neq n$$

Exercise :計算 $\langle n|x^2|n\rangle$

提示： $a|n\rangle = \sqrt{n} \cdot |n-1\rangle$ $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \cdot |n+1\rangle$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(a + a^\dagger)(a + a^\dagger)|n\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(aa + aa^\dagger + a^\dagger a + a^\dagger a^\dagger)|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(aa^\dagger + a^\dagger a)|n\rangle$$

$$\langle n|aa|n\rangle \sim \langle n|n-2\rangle = 0$$

利用：

$$\langle n|a \cdot a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \langle n|a|n+1\rangle = \sqrt{n+1} \sqrt{n+1} \langle n|n\rangle = n+1$$

$$\langle n|a^\dagger \cdot a|n\rangle = \sqrt{n} \langle n|a|n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1+1} \langle n|n\rangle = n$$

可以得到：

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1)$$

位置不準度 Δx 可以計算出來。

Exercise :計算在能量本徵態 $|n\rangle$ ，位能 $\frac{1}{2}kx^2$ 及動能 $\frac{1}{2m}p^2$ 的期望值。

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2}kx^2 \right| n \right\rangle$$

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2}kx^2 \right| n \right\rangle = \frac{k}{2} \langle n | x^2 | n \rangle$$

$$= \frac{\hbar\omega}{4} (2n + 1)$$

注意最低能態的基態，位能與動能的期望值都不為零。

$$\left\langle n \left| \left(\frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2m}p^2 \right) \right| n \right\rangle = E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\left\langle n \left| \frac{p^2}{2m} \right| n \right\rangle = \frac{\hbar\omega}{4} (2n + 1)$$

因此

$$\langle n | p^2 | n \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2} (2n + 1)$$

位置不準度 Δp 可以計算出來。

連續使用 a 降低能量，必須有停止之處 $|0\rangle$ ，滿足以下條件： $a|0\rangle = 0$

上述的推導，其實假設了符合此條件的態 $|0\rangle$ 只能有一個。真的嗎？

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p$$

求解基態 $|0\rangle$ 的波函數 $u_0(x)$ ：別忘了！抽象的ket符號就是代表一個狀態函數的！

$$a|0\rangle = 0$$

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p \right) |0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \cdot x|0\rangle + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \cdot p|0\rangle = 0$$

$$m\omega \cdot xu_0(x) + \hbar \frac{d}{dx} u_0(x) = 0$$

基態的波函數 $u_0(x)$ 滿足：

$$\frac{d}{dx}u_0(x) = -\frac{m\omega}{\hbar}x \cdot u_0(x)$$

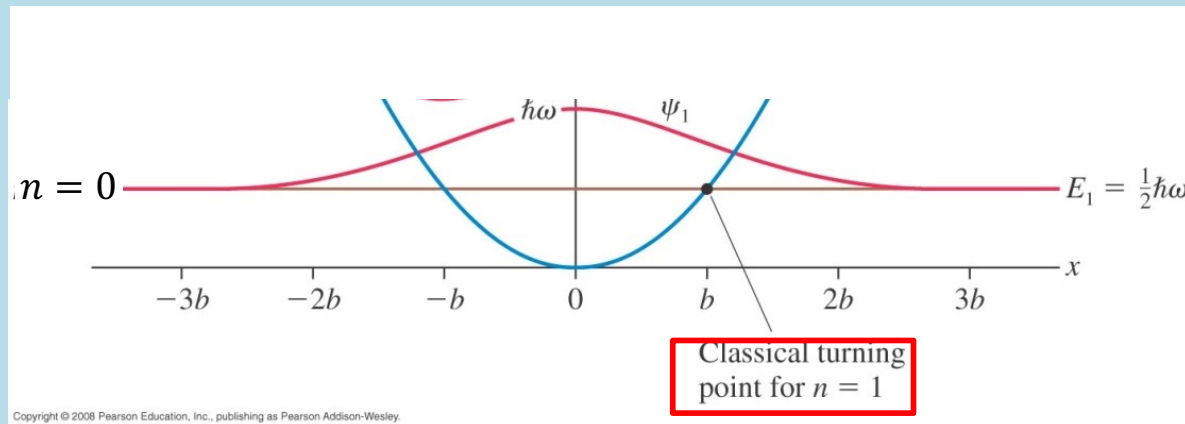
$$\frac{1}{u_0} \frac{du_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x$$

$$\frac{d \ln u_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x$$

$$\ln u_0 = c - \frac{m\omega}{2\hbar}x^2$$

$$u_0(x) = Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

基態波函數就是高斯分佈，

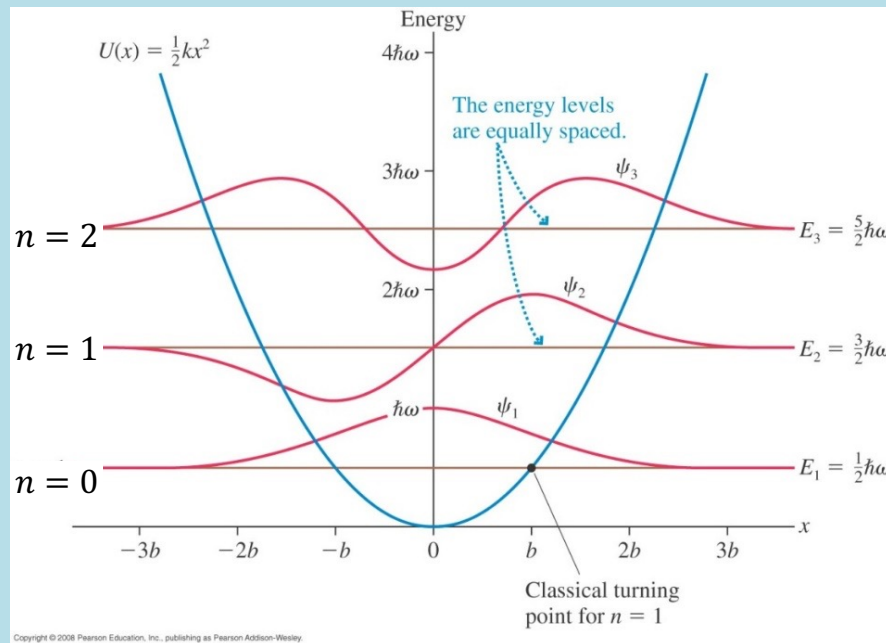


注意波函數超過了古典的Turning Point，隨 x^2 指數遞減。

我們還可以由此寫下其他本徵態的狀態函數 $\psi_n(x)$ ：

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{1!}} a^\dagger |0\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\sqrt{m\omega} x - \hbar \sqrt{\frac{1}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x)$$



直接微分即可！

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \right)^n \left(\sqrt{m\omega} x - \hbar \sqrt{\frac{1}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \psi_0(x)$$

這是量子簡諧振盪器，另一解定態函數的代數方法（有別於解微分方程式）！

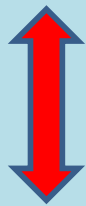
動量與位置不能同時精準測量！

測量要得到完全確定結果，要在本徵態！

因此，這表示動量與位置沒有共同的本徵態！

兩個物理量能否同時精確測量，真的就由它們是否對易決定！

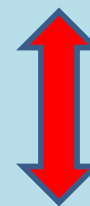
$$[A, B] \neq 0$$



這兩物理量不能同時精準測量。

它們沒有共同的本徵態。

$$[A, B] = 0$$



這兩物理量能同時精準測量。

它們有共同的本徵態！

$$\left[\frac{p^2}{2m}, p \right] = 0$$

動能與動量可以同時精準測量。

$$[y, p_x] = 0$$

y 與 x 方向動量可以同時精準測量。

角動量算子 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

計算角動量分量彼此的對易子：

$$[L_y, L_z] = [(zp_x - xp_z), (xp_y - yp_x)]$$

$$= [zp_x, xp_y] + [xp_z, yp_x] + \cancel{[zp_x, yp_x]} + \cancel{[xp_z, xp_y]} \quad \text{後兩項所有算子都彼此對易！}$$

前兩項中只有 $[x, p_x] = i\hbar$ ，

第一項中 z, p_y 與對易子內其他算子都對易，可視為常數，

第二項中 y, p_z 與其他算子都對易，也可視為常數，可以從對易子中提出來！

$$= z[p_x, x]p_y + y[x, p_x]p_z = i\hbar(-zp_y + yp_z) = i\hbar L_x$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad \text{這兩物理量 } L_y, L_z \text{ 不能同時測量。}$$

角動量任兩個分量彼此都不對易。

但沒想到角動量任一個分量與角動量的大小 L^2 都對易。

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$



$$[L^2, L_z] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = 0$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z]$$

$$= L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x + L_y[L_y, L_z] + [L_y, L_z]L_y$$

$$= -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x + i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y = 0$$

$$[L^2, L_z] = 0 = [L^2, L_x] = [L^2, L_y]$$

因此 L^2 可以與任一分量、但僅一個分量有共同的本徵函數。

這幾頁的結果是量子力學的里程碑！與古典物理完全迥異。

$$[L^2, L_z] = 0 = [L^2, L_x] = [L^2, L_y]$$

因此 L^2 可以與任一分量、但僅一個分量可同時測量，有共同的本徵函數。

通常選擇 L^2 及 L_z 共同的本徵態來討論， $a\hbar^2$ 及 $m\hbar$ 為其本徵值，記為： $|a, m\rangle$ 。

$$L^2|a, m\rangle = a\hbar^2 \cdot |a, m\rangle$$

$$L_z|a, m\rangle = m\hbar \cdot |a, m\rangle$$

別忘了 $|a, m\rangle$ 就是一個位置的狀態波函數，記為 Y_{am} ，一般以極座標 θ, ϕ 表示位置。

$$|a, m\rangle \sim Y_{am}(\theta, \phi) \quad \text{Spherical Harmonics}$$

作一點代數運算：

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad + \quad [L_z, L_y] = -i\hbar L_x \quad \times i$$



$$[L_z, L_x + iL_y] = \hbar(L_x + iL_y) \quad \text{兩式相加}$$

定義算子： $L_+ \equiv L_x + iL_y$ 上式可以簡化為：

$$[L_z, L_+] = \hbar \cdot L_+$$

這式與簡諧振盪中 H 與 $a^\dagger$ 的對易關係完全相同！ $[H, a^\dagger] = \hbar\omega \cdot a^\dagger$

$$[L_z, L_x - iL_y] = -\hbar(L_x - iL_y) \quad \text{兩式相減，並定義：}$$

$L_- \equiv L_+^\dagger = L_x - iL_y$ 因為 $L_{x,y}$ 是Hermitian，所以 $L_-^\dagger$ 是 L_+ 的adjoint。

$$[L_z, L_-] = -\hbar \cdot L_-$$

這式與 H 與 a 的對易關係完全相同！ $[H, a] = -\hbar\omega \cdot a$

a	$a^\dagger$	H
$\updownarrow$	$\updownarrow$	
L_-	L_+	L_z

這對應關係，暗示 H 與 L_z 的能階是一樣。

$a^\dagger$	a	H
	$\updownarrow$	
L_+	L_-	L_z

這裡的對應關係，幾乎讓我們立刻猜到：可以利用幾乎一樣的推導技巧。

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+$$

$$[L_z, L_-] = -\hbar L_-$$

將 L_+ 作用於任一 L_z 的本徵態 $|a, m\rangle$ ： $L_+|a, m\rangle$ 竟又是一 L_z 本徵態：

$$L_z \cdot L_+|a, m\rangle = (L_+L_z + [L_z, L_+])|a, m\rangle = L_+L_z|a, m\rangle + \hbar L_+|a, m\rangle$$

$$= m\hbar \cdot L_+|a, m\rangle + \hbar L_+|a, m\rangle = (m+1)\hbar \cdot L_+|a, m\rangle$$

$$L_z \cdot L_+|a, m\rangle = (m+1)\hbar \cdot L_+|a, m\rangle$$

L_+ 可以增加 L_z 的本徵值一個量子 $\hbar$ 。

$$L_z \cdot L_-|a, m\rangle = (m-1)\hbar \cdot L_-|a, m\rangle$$

請自己推導！

L_- 可以減少 L_z 的本徵值一個量子 $\hbar$ 。

可見 L_z 的本徵值是量子化的，一個量子是 $\hbar$ 。

這是本課程中第二個量子化的物理量！

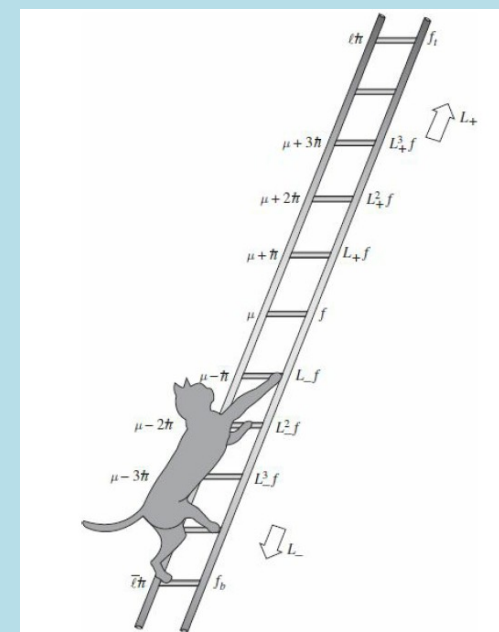
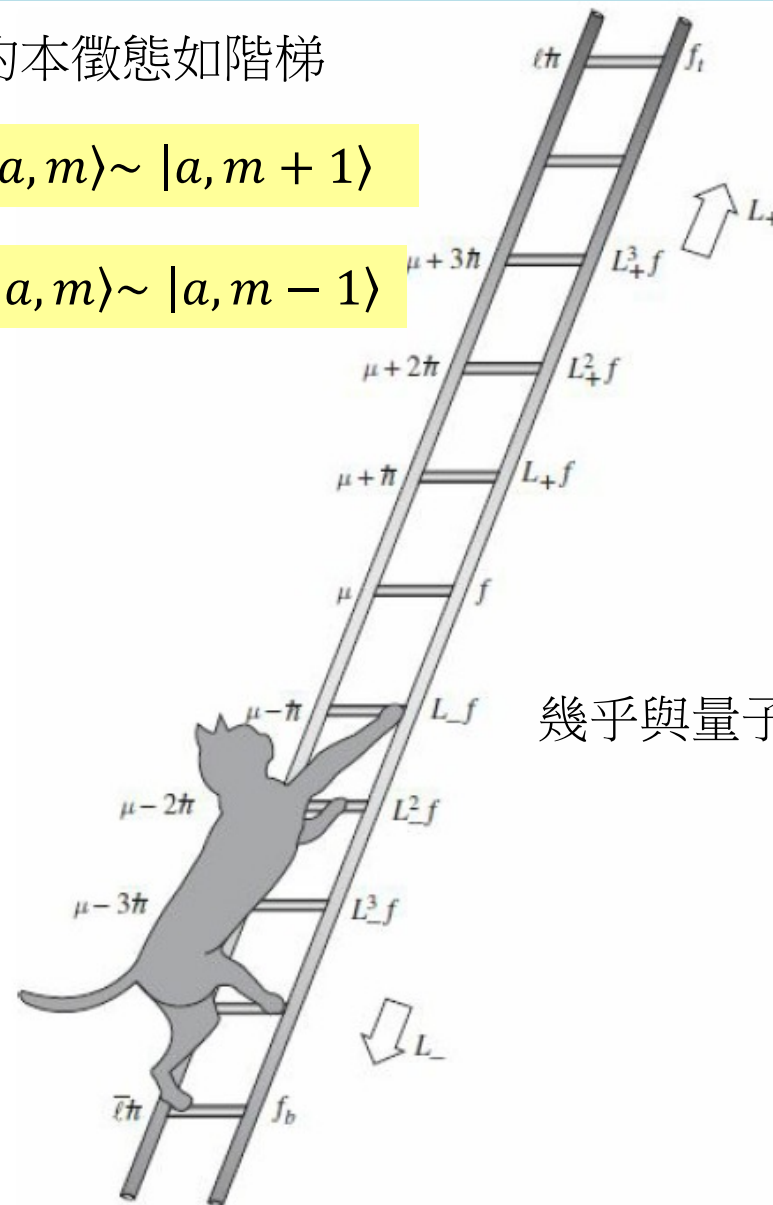


Figure 4.11: The "ladder" of angular momentum states.

L_z 的本徵態如階梯

$$L_+ |a, m\rangle \sim |a, m + 1\rangle$$

$$L_- |a, m\rangle \sim |a, m - 1\rangle$$



幾乎與量子簡諧振盪器一樣。

$L_{\pm} |a, m\rangle$ 是 L_z 本徵態，本徵值為 $(m \pm 1)\hbar$ ，它也是 L^2 的相同本徵值的本徵態。
本徵值為 $l(l + 1)\hbar^2$ 。

L^2 及 L_z 共同的本徵態，在符號上可以以量子數 l 取代 a ，並以 l 來歸類。

$$|a = l(l+1), m\rangle \rightarrow |l, m\rangle$$

一個 l 對應一系列階梯狀的本徵態，同 l 的階梯規則完全一樣，即使物理系統不同。

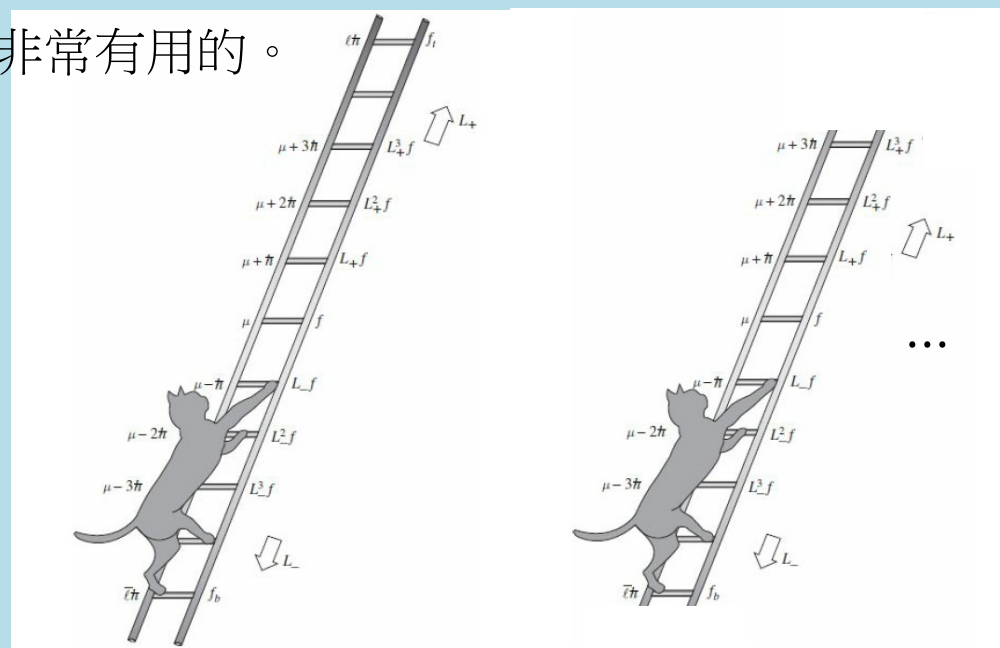
$$L^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 \cdot |l, m\rangle$$

$$L_z|l, m\rangle = m\hbar \cdot |l, m\rangle$$

角動量大小 L^2 經常是守恆的，

收集特定 l ，即同一階梯的本徵態 $|l, m\rangle$ ，

並以它們為基底組成線性空間，會是非常有用的。



$2l$ 必須是整數， l 可以是自然數，但也可以是半自然數，真令人驚訝！

若 l 是自然數，

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l$$

或 l 是半自然數：

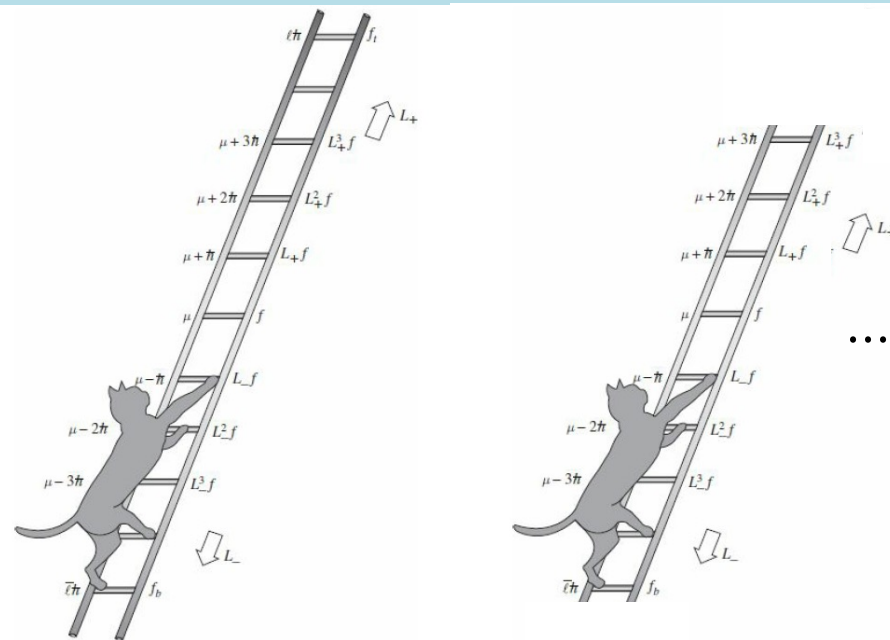
$$l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, l - 1, l$$

一個 l 就有一個階梯！

階梯有最高階、也有最低階！

階梯數目等於 $2l + 1$ ！



m 沒有0的可能，繞 z 軸不能不轉！真令人驚訝！

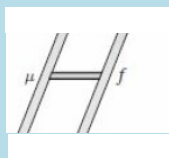
不久會發現位置變化產生的軌道角動量 $L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ ， l 不能是半整數。

但若有其他不是位置變化產生的角動量，也滿足一樣的對易關係 $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ ， l 就可能是半自然數。那就是電子的自旋。下一章會討論。

特定 l 的這些線性空間都是有限維的，因為基底包含有限數量的態：

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

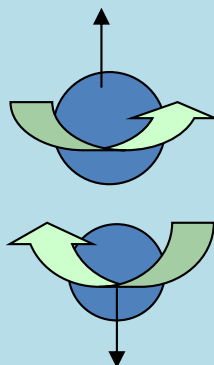
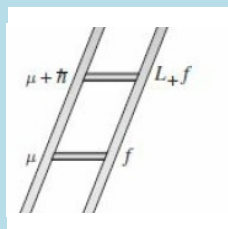
$$|0,0\rangle$$



$$l = 0$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$



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

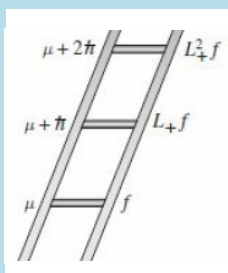
二維

對應電子自旋，注意沒有 $L_z = 0$ 狀態。

$$|1,1\rangle$$

$$|1,0\rangle$$

$$|1,-1\rangle$$



$$l = 1$$

三維

整數 l 的本徵態有奇數個。

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$l = \frac{3}{2}$$

半整數 l 的本徵態有偶數個。

一個粒子的狀態一般會維持在同一個空間內。

但如果角動量大小增加或減小，粒子就會在不同空間躍遷。

角動量大小是量子化的，增加或減小不會是連續的變化。 $l = 0 \rightarrow 1$ 。

量測磁偶極在磁場中能量，就是量磁偶極矩。

原子能階的能量與角動量無關，完全由主量子數 n 決定。

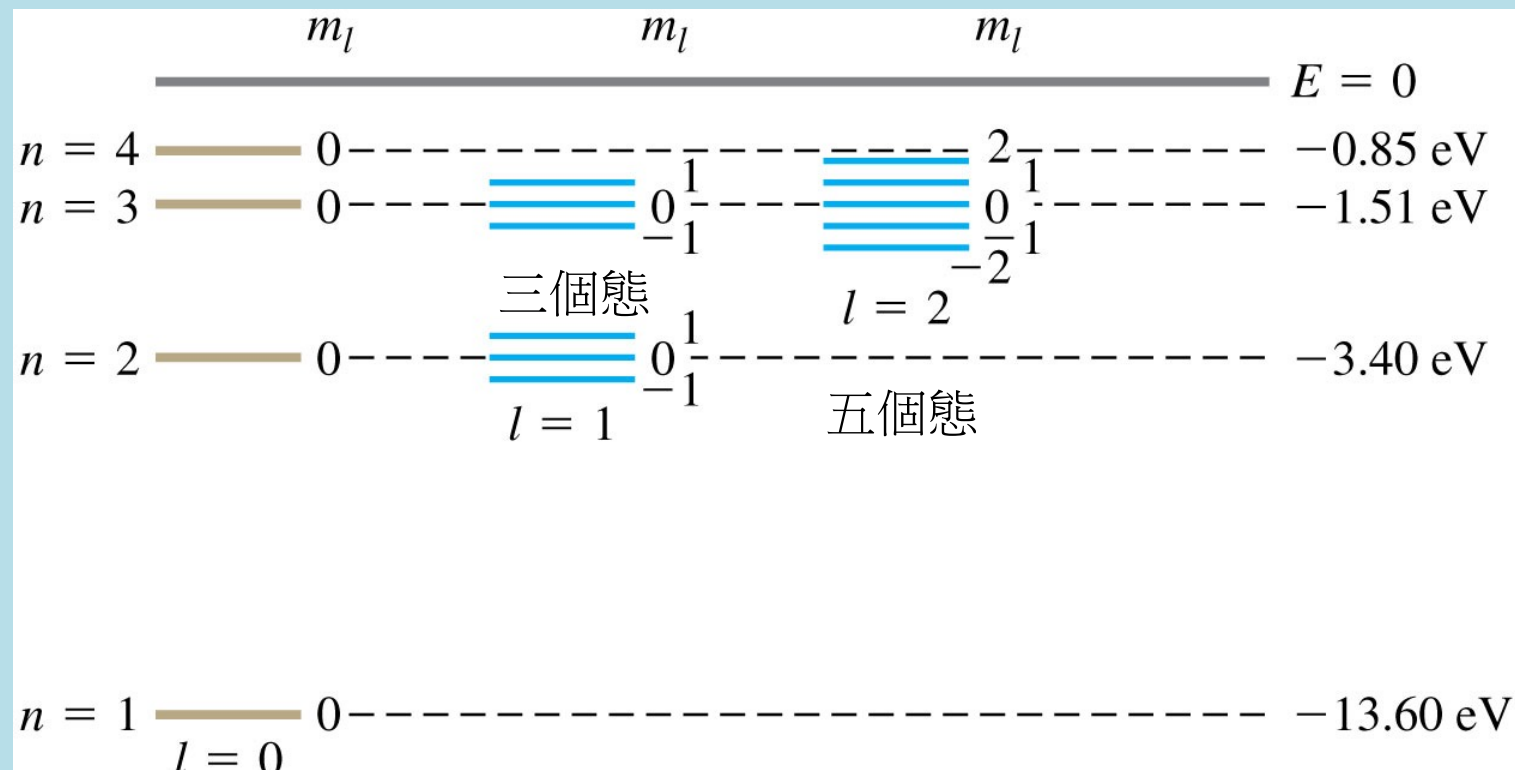
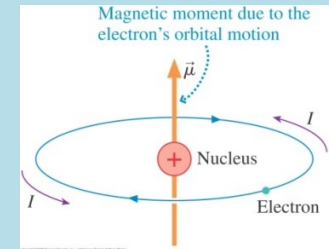
但若加一 z 方向磁場 B ，原子能量會被磁偶極修正，就與 z 方向角動量 L_z 有關。

因此加磁場再觀察原子光譜，即可以測角動量 L_z 。

$$H \supset -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_z B$$

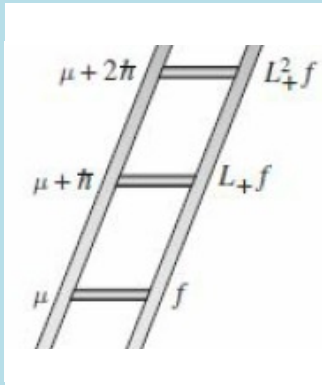
$$\mu_z = -\frac{e}{2m} m_z \hbar$$

$$\Delta E = \frac{Be\hbar}{2m} m_z$$

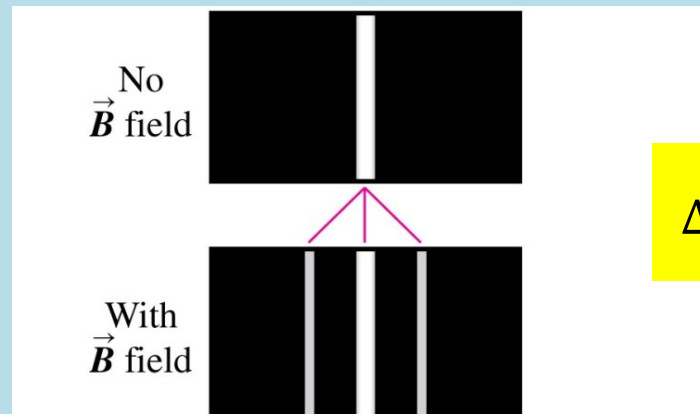
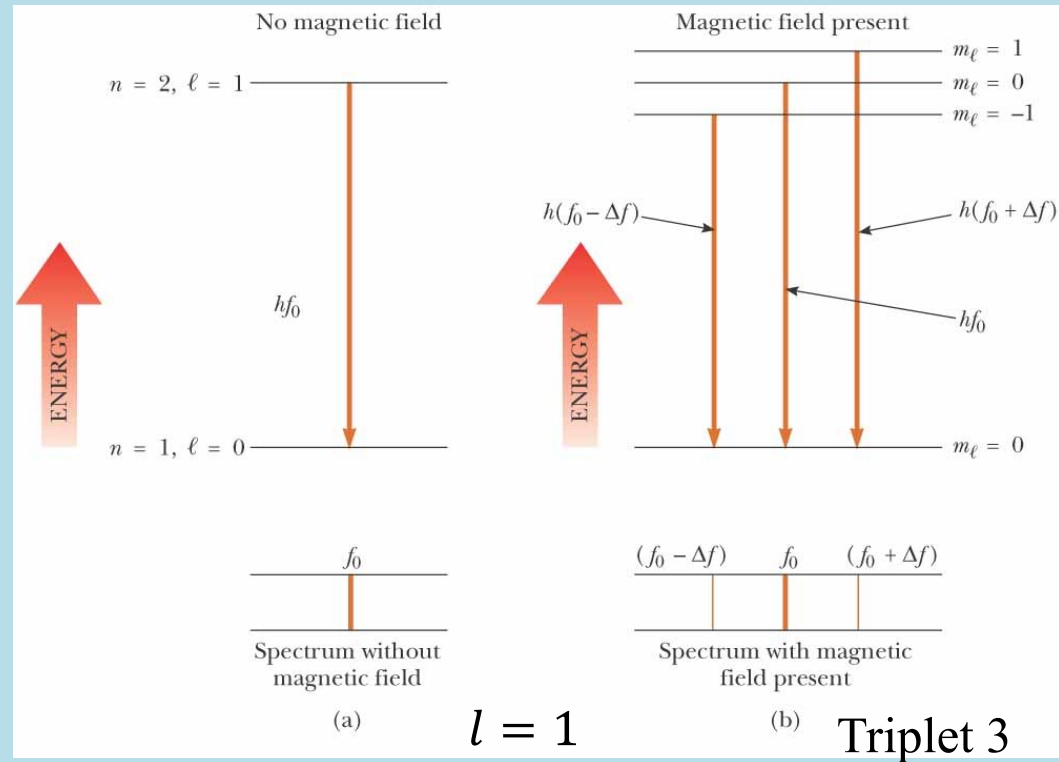


角動量量子化，因此磁偶極矩也是量子化！

Zeeman Effect：外加磁場後原子光譜的分裂

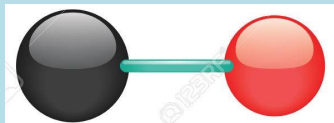


$$\begin{pmatrix} |1,1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{pmatrix}$$



$$\Delta E = \frac{Be\hbar}{2m} m_z$$

考慮雙原子分子，例如CO：



以鍵結方向為 z 軸：

轉動動能可以以轉動慣量 $I_{x,y,z}$ 及角動量表示：

$$H = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

已知 $I_x = I_y = I$

$$H = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

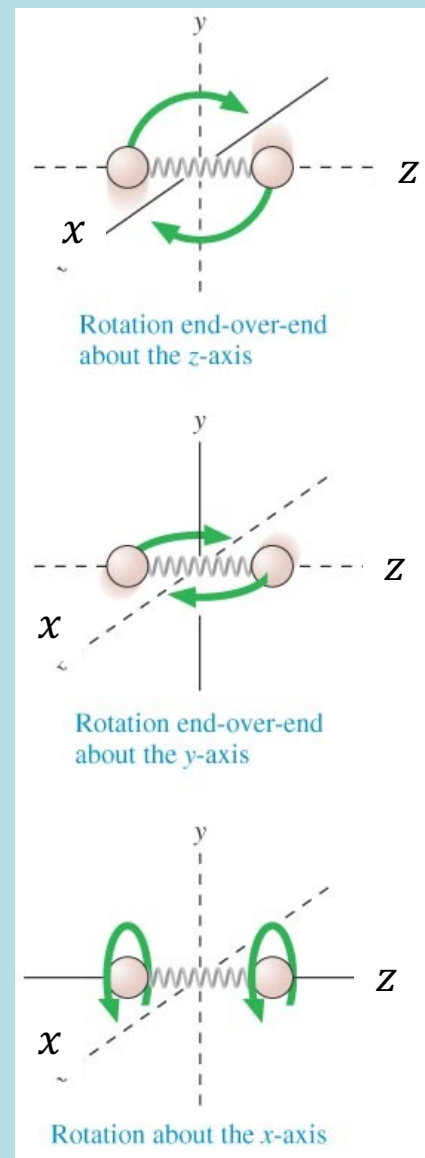
$L_x^2 + L_y^2$ 可以以 $L^2 - L_z^2$ 表示：

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$$

$$H = \frac{L^2}{2I} + \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right) L_z^2$$

因此 L^2, L_z 的本徵態： $|l, m\rangle$ ，也是能量 H 的本徵態，
能量 H 的本徵值就是將對應的 L^2, L_z 的本徵值代入即可：

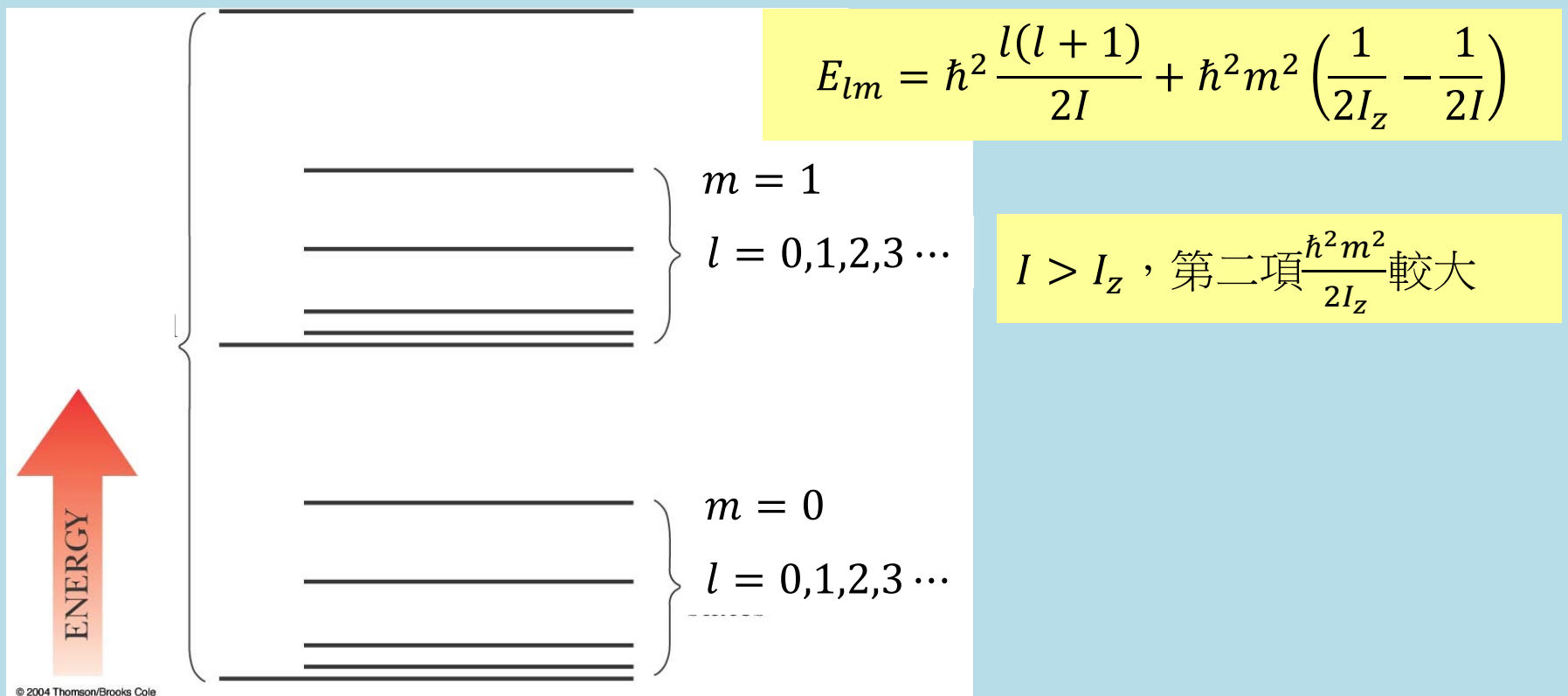
$$E_{lm} = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I} + \hbar^2 m^2 \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right)$$



5. The Hamiltonian for an axially symmetric rotator is

$$H = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I_1} + \frac{L_z^2}{2I_3}$$

- (a) What are the eigenvalues of H ?
- (b) Sketch the spectrum, assuming that $I_1 > I_3$. For b) try $l = 0, 1, 2$.
- (c) What is the spectrum in the limit that I_1 is much larger than I_3 ?



7.1.1 Rotation spectra of diatomic molecules

Knowledge of the spectrum of the angular-momentum operators enables us to understand an important part of the dynamics of a diatomic molecule such as carbon monoxide. For some purposes a CO molecule can be considered to consist of two point masses, the nuclei of the oxygen and carbon atoms, joined by a ‘light rod’ provided by the electrons. In this model the molecule’s moment of inertia around the axis that joins the nuclei is negligible, while the same moment of inertia I applies to any perpendicular axis.

In classical mechanics the rotational energy of a rigid body is

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{J}_x^2}{I_x} + \frac{\mathcal{J}_y^2}{I_y} + \frac{\mathcal{J}_z^2}{I_z} \right), \quad (7.17)$$

where the I_i are the moments of inertia about the body’s three principal axes and $\mathcal{J}$ is the angular-momentum vector due to the body’s spin. We conjecture that the equivalent formula links the Hamiltonian and the angular-momentum operators in quantum mechanics:

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_x} + \frac{J_y^2}{I_y} + \frac{J_z^2}{I_z} \right). \quad (7.18)$$

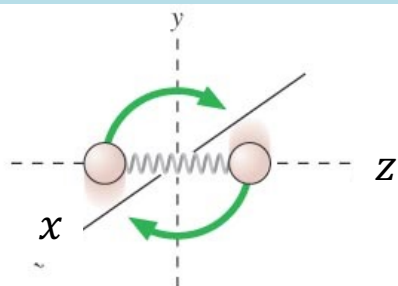
The best justification for adopting this formula is that it leads us to results that are confirmed by experiments.

In the case of an axisymmetric body, we orient our body such that the symmetry axis is parallel to the z -axis. Then $I \equiv I_x = I_y$ and the Hamiltonian can be written

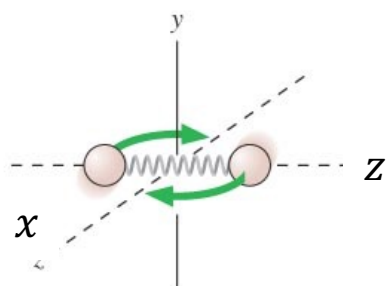
$$H = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{J^2}{I} + J_z^2 \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) \right\}. \quad (7.19)$$

From this formula and our knowledge of the eigenvalues of J^2 and J_z , we can immediately write down the energies that form the spectrum of H :

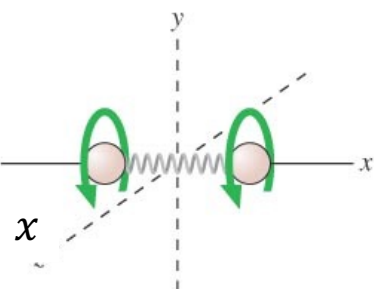
$$E_{jm} = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{j(j+1)}{I} + m^2 \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) \right\}, \quad (7.20)$$



Rotation end-over-end about the z-axis



Rotation end-over-end about the y-axis



Rotation about the x-axis

如圖所示， $I_z \sim 0$ 。

若 $m^2 \neq 0$ ， $\hbar^2 m^2 \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I} \right) \rightarrow \infty$

這些能階將永遠無法激發！

只有 $m^2 = 0$ 的能階留下！能量由 l 決定：

$$E_l = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I}$$

因角動量受恆，發射光子的前後態 $\Delta l = \pm 1$
光譜線對應 $l+1 \rightarrow l$ 的躍遷，能差為：

$$E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2}{I} l$$

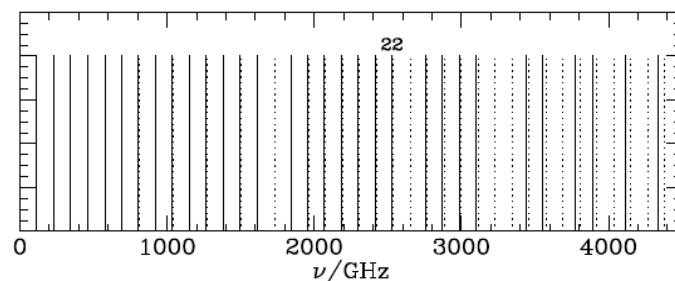
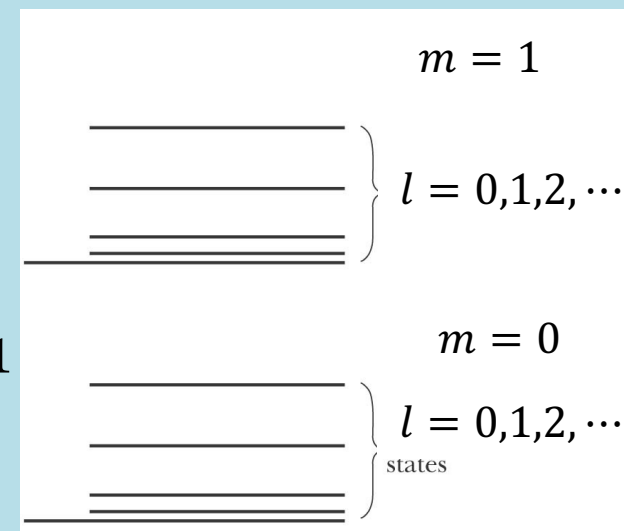
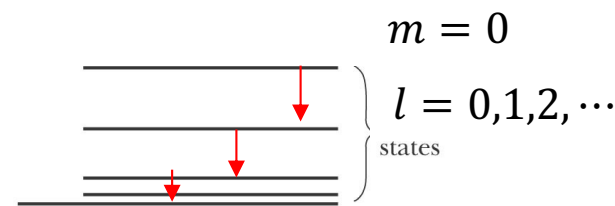


Figure 7.2 The rotation spectrum of CO. The full lines show the measured frequencies for transitions up to $j = 38 \rightarrow 37$, while the dotted lines show integer multiples of the lowest measured frequency. Up to the line for $j = 22 \rightarrow 21$ the dotted lines are obscured by the full lines except at one frequency for which measurements are not available. For $j \geq 22$ the separation between the dotted and full lines increases steadily as a consequence of the centrifugal stretching of the bond between the molecule's atoms. Measurements are lacking for several of the higher-frequency lines.



在三度空間中，角動量算子可以表示為角座標的微分：

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

L_z 就是 ϕ 的微分，不含 θ, r 的微分， Y_{lm} 是 L_z 的本徵態。

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \phi} = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)$$

立刻可解出 Y 與 ϕ 的關係。

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv P(\theta) \cdot e^{im\phi}$$

L_z 與 θ 無關，前面的 P 可以是 θ 的函數。

因此波函數與三個極座標的關係分離於三個個別的函數。

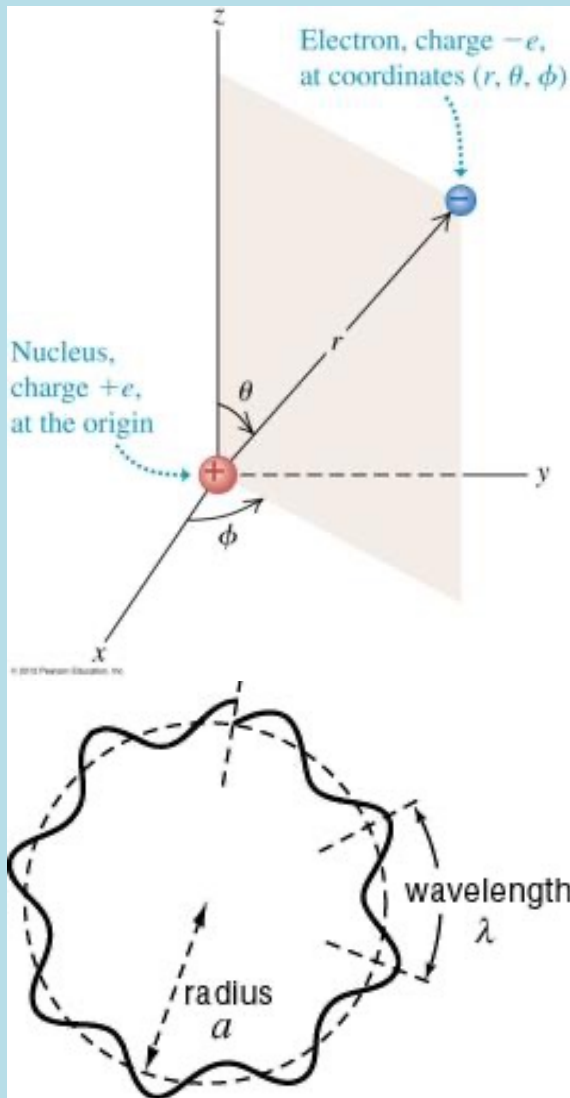
要求波函數繞一圈 ϕ 加 2π 後值不變。

$$e^{im \cdot 2\pi} = 1$$

$$m = \text{integer}$$

注意：不會是半整數。

確認 L_z 的本徵值為量子化 $m\hbar$ 。這一次得到波函數了。



$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

注意： L^2 與 r 無關。 L^2, L_z 都與 r 無關。

這就是一開始可以寫 $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的原因。

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 就是 L^2 的本徵態。

$$L^2 Y_{lm} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \phi^2} = l(l+1) Y_{lm}$$

代入已知的：

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P(\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} e^{im\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} P \frac{\partial^2 e^{im\phi}}{\partial \phi^2} = -l(l+1) P \cdot e^{im\phi}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP}{d\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} m^2 P + l(l+1) P = 0$$

注意偏微分可以改為常微分。

這是解 $P(\theta)$ 的方程式。可見 $P(\theta) \equiv P_l^m(\theta)$ 同時與兩個量子數 l, m 有關。

此式只與 m^2 有關，因此 $P_l^m(\theta)$ 與 $P_l^{-m}(\theta)$ 滿足同樣的式子： $P_l^m(\theta) = P_l^{-m}(\theta)$

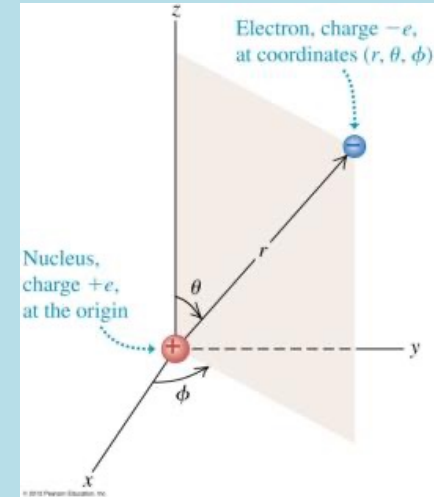


Table of Spherical Harmonics

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \cos \theta$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{3,3} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{3i\varphi} \sin^3 \theta$$

$$Y_{3,2} = \sqrt{\frac{105}{64\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$Y_{3,1} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$P_l^m(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dz} \right)^{|m|} P_l(z)$$

P_l 是 l 次的多項式，微分次數不能超過 l 。因此

$|m| \leq l$ P_l^m 是 $l - m$ 次的多項式

確認 $\hat{L}_z$ 的本徵值滿足 $|m| \leq l$ 。

$$z = \cos \theta$$

$$P_l^m(\theta) = \sin^{|m|} \theta \cdot (\cos \theta, l - m \text{ 次的多項式})$$

$|m| \leq l$ 才有解

$$-l \leq m \leq l \quad m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$$

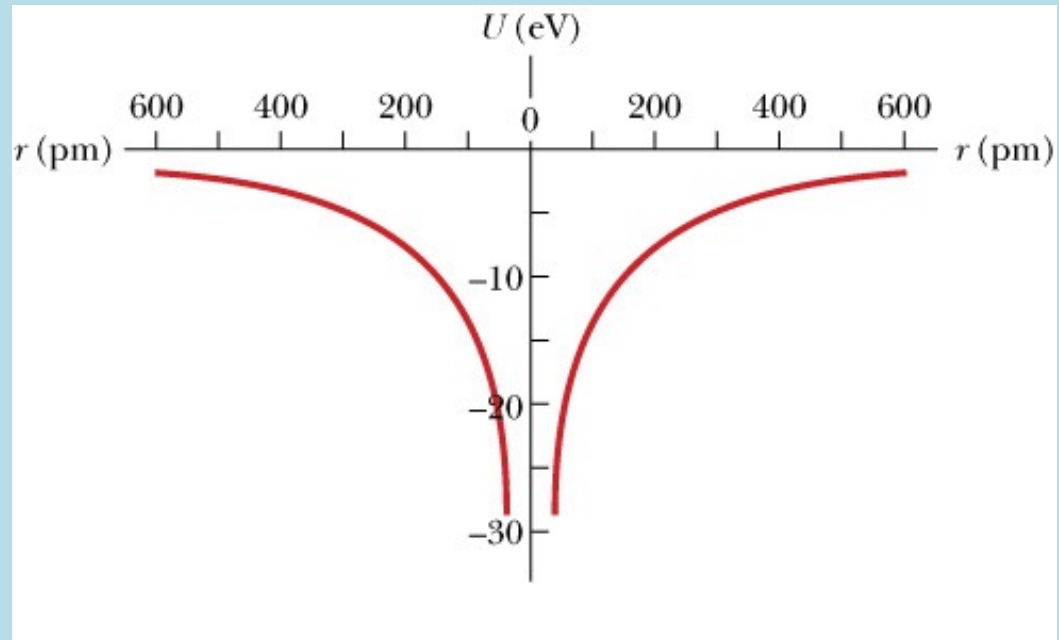
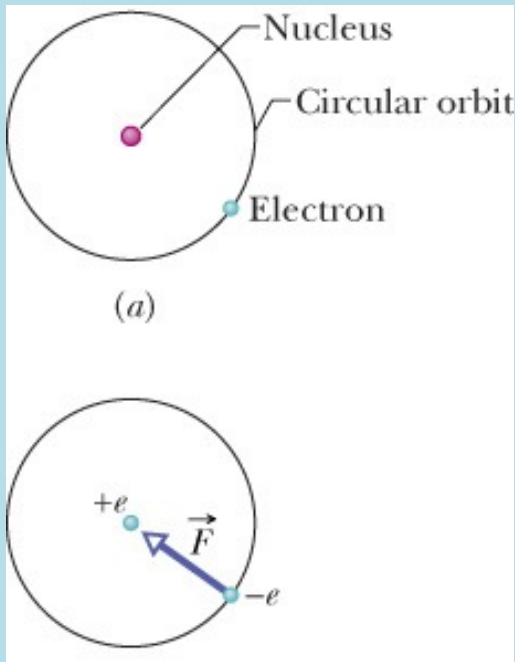
$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P_l^m(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

氫原子中的電子定態

電子受到來自原子核的庫倫位能：

$$V(r) = \frac{-e^2}{r}$$

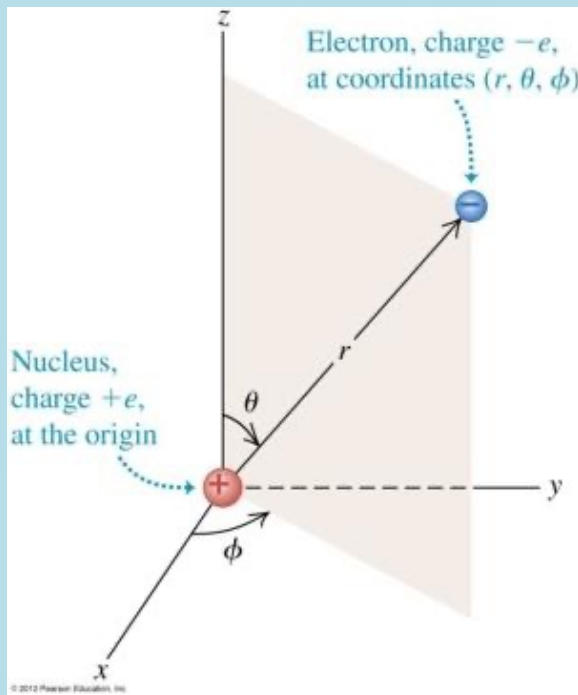


這是二體問題，電子繞質心以 reduced mass, μ 運動：

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

氫原子核比電子重的多，可假設： $\mu = m_e = m$ 。

以下推導有許多也適用於其他中心力位能。



三度空間中氫原子內電子能量本徵態的定態方程式：

$$\frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial z^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \psi_E$$



$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 \psi_E + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi_E = 0$$

位能只與距離有關，有球對稱性質，以極座標表示最方便：

$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta$$

$$\nabla^2 \psi_E \rightarrow ?$$

Laplacian在極座標如何寫？ Laplacian是梯度的散度！

Laplacian可以寫成極座標兩次微分，沒有交叉項。

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

這看起來很複雜，但第二項及第三項就是角動量大小！

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

因此能量算子也能大幅簡化：

$$H = \left[-\hbar^2 \frac{\nabla^2}{2m} + V(r) \right]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

3維空間量子動能為Laplacian微分算子。

Laplacian可以以極座標微分書寫。

Laplacian可以寫成極座標兩次微分，沒有交差項。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_E}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_E}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial \phi^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \psi_E$$

角動量算子可以表示為極座標兩個角度的微分！

Laplacian方程式中與角度微分關的部分，其實就是角動量大小 L^2 算子！

H 與 $L_{z,x,y}$ 對易，因此 H 與 L^2 對易。

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

定態波函數可分解。 Y_{lm} 是 L^2, L_z 的本徵態。

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

有了 H 的表示式，很容易可以導出 H 與 L_z 對易： $[H, L_z] = 0$

$$[V(r), L_z] = \left[V(r), -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right] = 0 \quad V(r) \text{ 沒有 } \phi \text{ 座標，自然與 } L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \text{ 對易！}$$

同理：

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right] = 0$$

$$L^2 \text{ 與 } L_z \text{ 本來就對易： } [L^2, L_z] = 0$$

因此 H 與 L_z 對易：

$$[H, L_z] = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r), L_z \right] = 0$$

不意外： H 算子中完全沒有 ϕ 座標，自然與 $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 對易！

因為旋轉對稱，三個角動量分量的性質應該沒有區別，因此 H 也與 $L_{x,y}$ 對易。

$$[H, L_z] = [H, L_x] = [H, L_y] = 0$$

L^2 由 $L_{x,y}$ 組成，自然也 H 對易。 $[H, L^2] = 0$

$$[H, L_z] = [H, L_x] = [H, L_y] = 0$$

$$[H, L^2] = 0$$

因此可以選擇能量的本徵態，同時也是 L^2, L_z 的本徵態，也就是： $R \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$ ：
與 θ, ϕ 無關的 R ，可以是 r 的函數：

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$L^2 \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$L_z \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)$$

以上推導的關鍵是 $[V(r), L_z] = [V(r), L^2]$

這個結果適用於任何的中心力位能 $V(r)$ ，不限於氫原子中的庫倫位能。

有了以上簡化，就可求解定態波函數的與時間無關薛定格方程式：

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_E}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} (L^2 \psi_E) = -\frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \psi_E$$

能量的本徵態，同時也是 L^2, L_z 的本徵態：

$$\psi_E(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

將上式代入定態方程式：

$$-Y \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} R \cdot L^2 Y + \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] R Y = 0$$

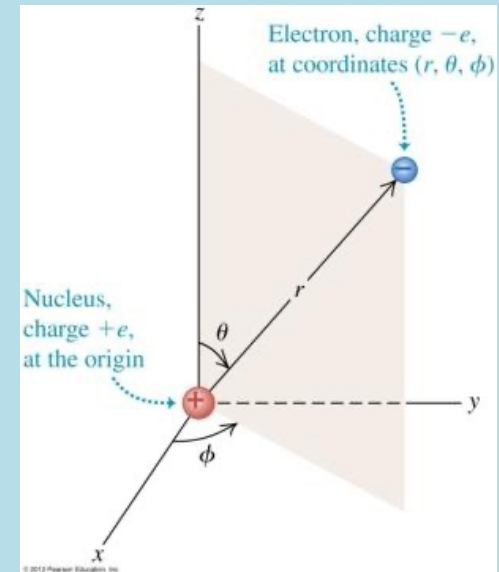
整個方程式除 Y ：

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{R}{r^2 Y} L^2 Y + \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] R = 0$$

代入 L^2 的本徵值， $R(r)$ 滿足：

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} l(l+1)R + \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E]R = 0$$

這是求解 $R(r)$ 的方程式。



氫原子定態的徑向波函數 $R_{nl}(r)$ 也非常類似，現在端點是 $0 < r < \infty$ 。

$$R_{nl}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^l \cdot H_{nl}\left(\frac{2}{na_0}r\right)$$

在趨近 ∞ 處此解由遞減指數函數控制： $e^{-\frac{r}{na_0}}$

在原點附近則由角動量的量子數 l 決定函數的行為： r^l

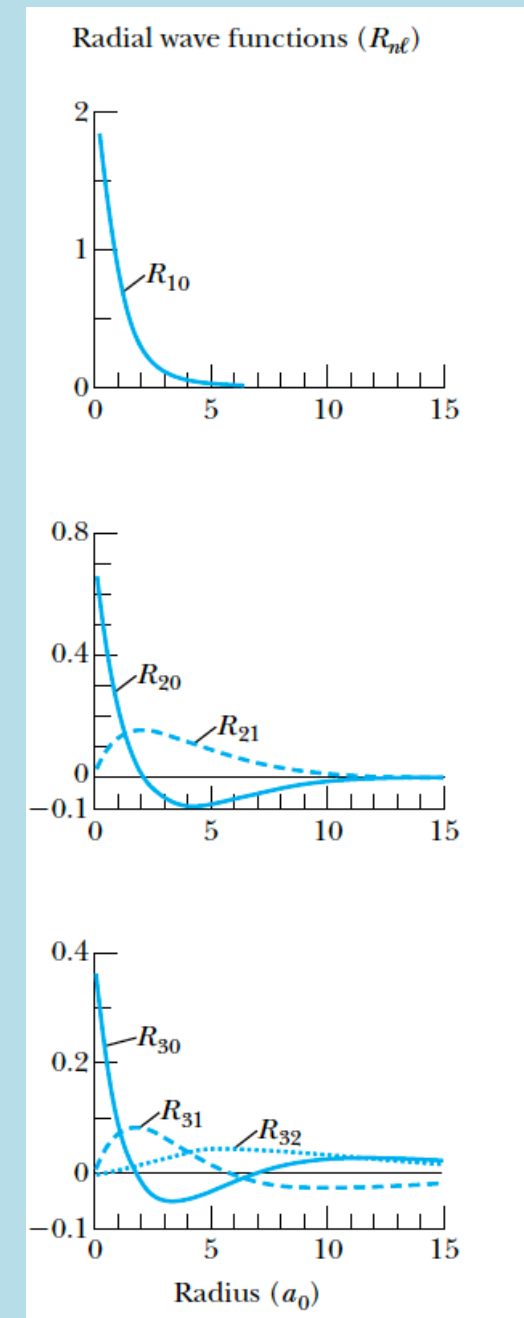
特別是 $l = 0$ 時， R 趨近一常數。 $l \neq 0$ 時， R 趨近零。

乘上多項式 H_{nl} ！

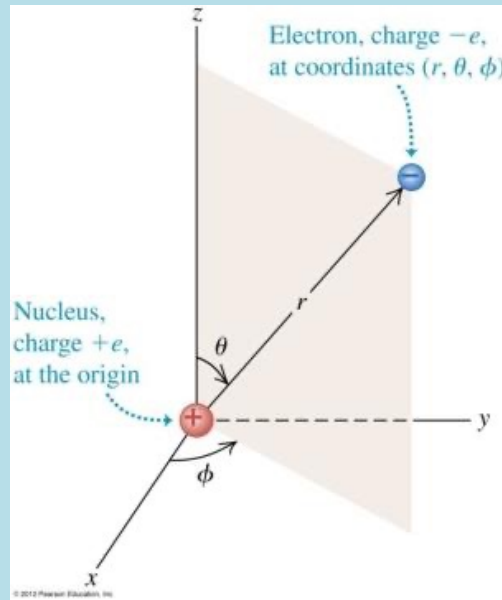
它是 $n - l - 1$ 次的多項式， $H_{nl}(r) = 0$ 有 $n - l - 1$ 個解。

$R_{nl}(r)$ 會通過 r 軸 $n - l - 1$ 次，有 $n - l - 1$ 個節點。

例如： R_{20} 有一個節點， R_{30} 有2個節點。



乘上Spherical Harmonics，就得到完整定態波函數。



$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot P_l^m(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

與 m 無關。

與 n 無關。

$$P_l^m(\theta) = \sin^{|m|}\theta \cdot (\cos\theta, l-m \text{ 次的多項式})$$

$$\Phi_m(\phi) \sim e^{im\phi}$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

Table of Spherical Harmonics

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2\theta$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta \cos\theta$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{3,3} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{3i\varphi} \sin^3\theta$$

$$Y_{3,2} = \sqrt{\frac{105}{64\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2\theta \cos\theta$$

$$Y_{3,1} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta (5 \cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3\theta - 3 \cos\theta)$$

基態 Ground State 1S $n = 1, l = 0, m = 0$

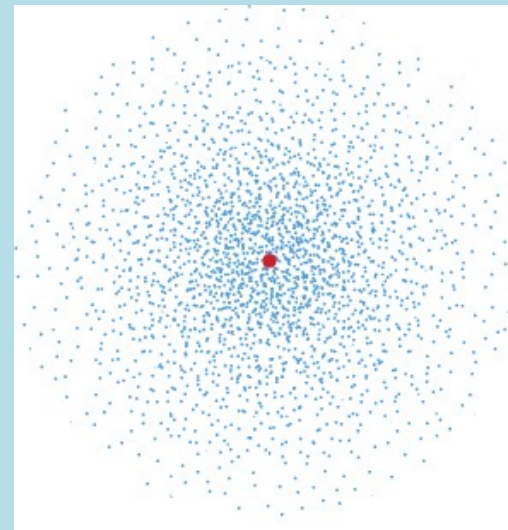
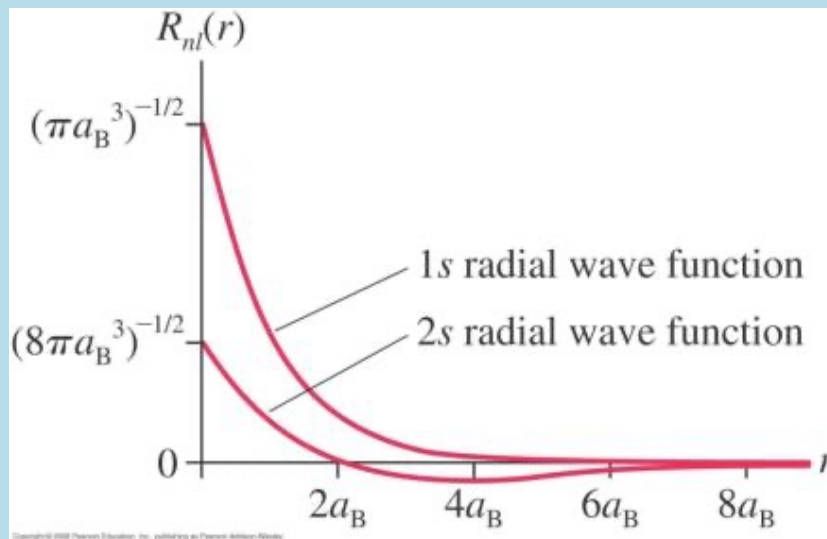
$$R_{nl}(r) \sim e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^l \cdot H\left(\frac{2}{na_0} r\right) \quad H(\rho) \text{ 為一常數：}$$

$$R_{10}(r) \sim e^{-\frac{r}{a_0}}$$

這是一個單純指數遞減函數。

$$\psi_{1s} = R_{10}(r) \cdot P_0^0(\theta) \cdot \Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

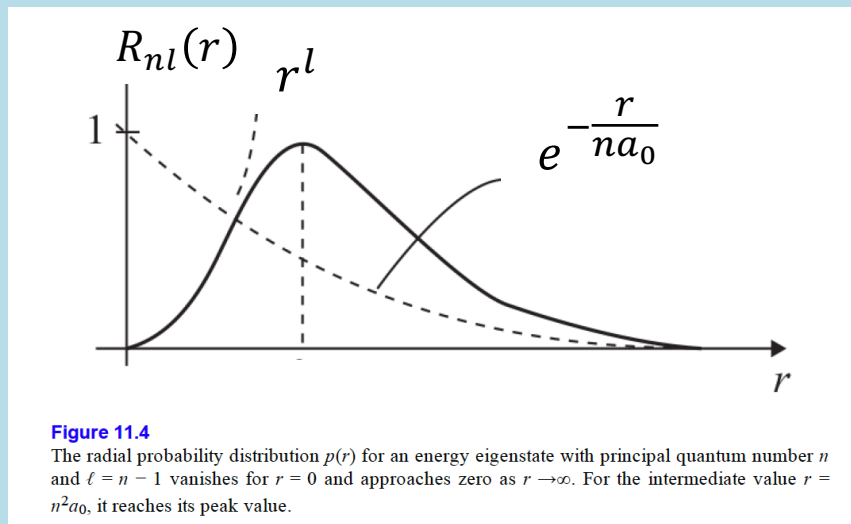
$P_0^0(\theta), \Phi_0(\phi)$ 都是常數，這是與角度無關，球對稱的波函數



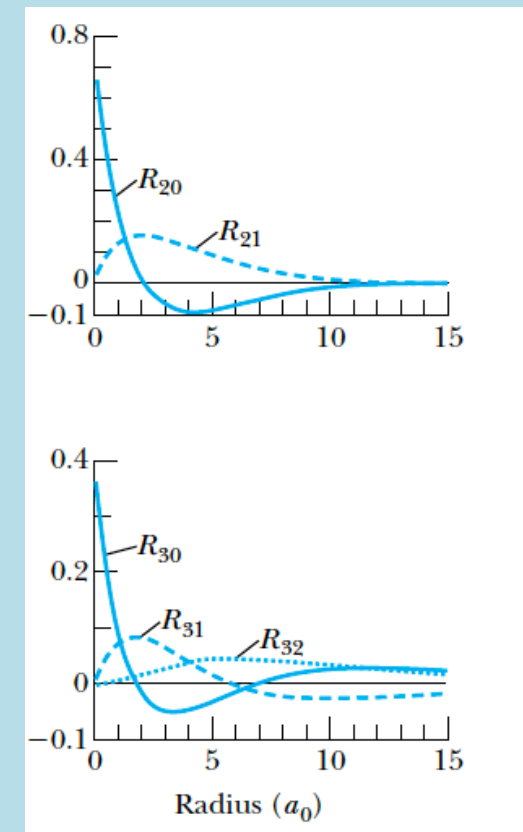
波函數在原點最大！

$$R_{nl}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^l \cdot H_{nl}\left(\frac{2}{na_0}r\right)$$

若 $l = n - 1$ ， H_{nn-1} 是 $n - l - 1 = 0$ 次，即是常數：



$$R_{nn-1}(r) \sim e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot r^{n-1} \quad \text{例如：} R_{21}, R_{32}$$



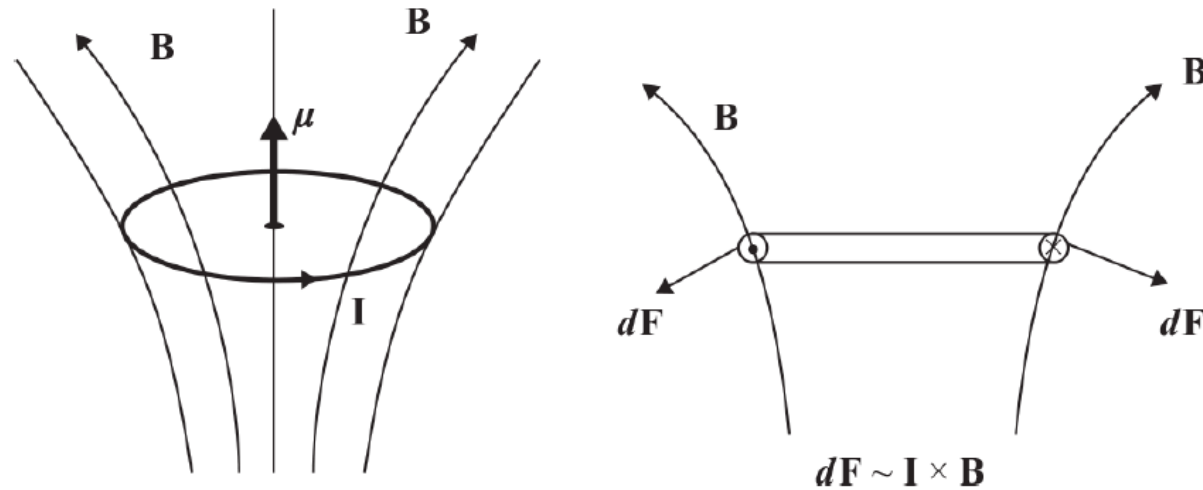


Figure 12.2

A magnetic dipole in a nonuniform magnetic field will experience a force. The force points in the direction for which $\mu \cdot \mathbf{B}$ grows the fastest. In this case the force is downward.

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

此式在不均勻磁場中也成立。此時磁偶極會受一個力。

$$\mathbf{F} = -\nabla U = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

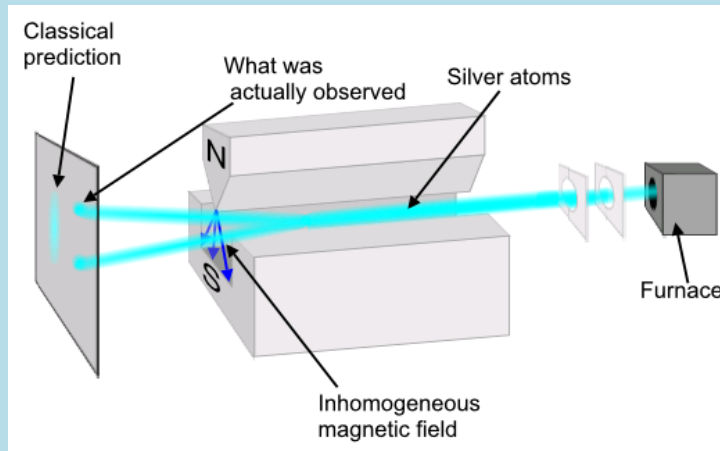
量測磁偶極在不均勻磁場中的軌跡，就是量磁偶極矩。

Stern-Gerlach Experiment 1922

使原子通過一不均勻的 z 方向磁場 B_z ，它會受 z 方向的力。

$$F = -\nabla U = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \mu_z \nabla B_z$$

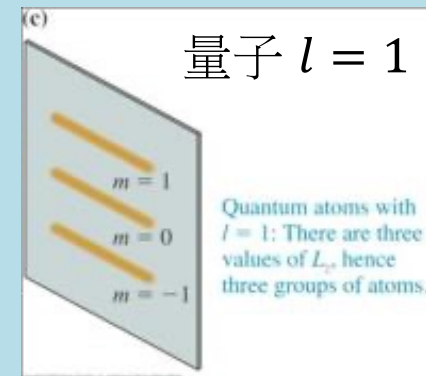
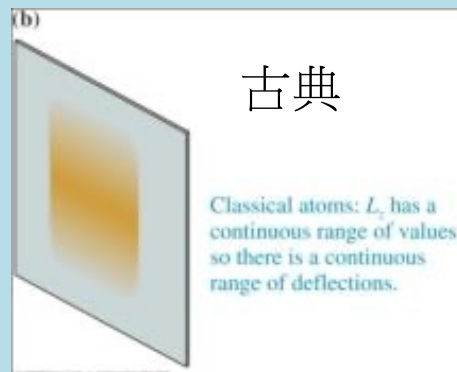
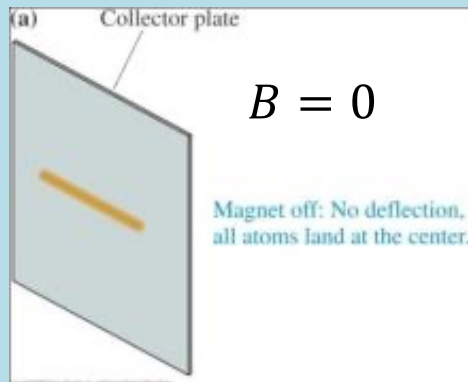
$$F_z = \frac{dB_z}{dz} \mu_z \propto L_z$$



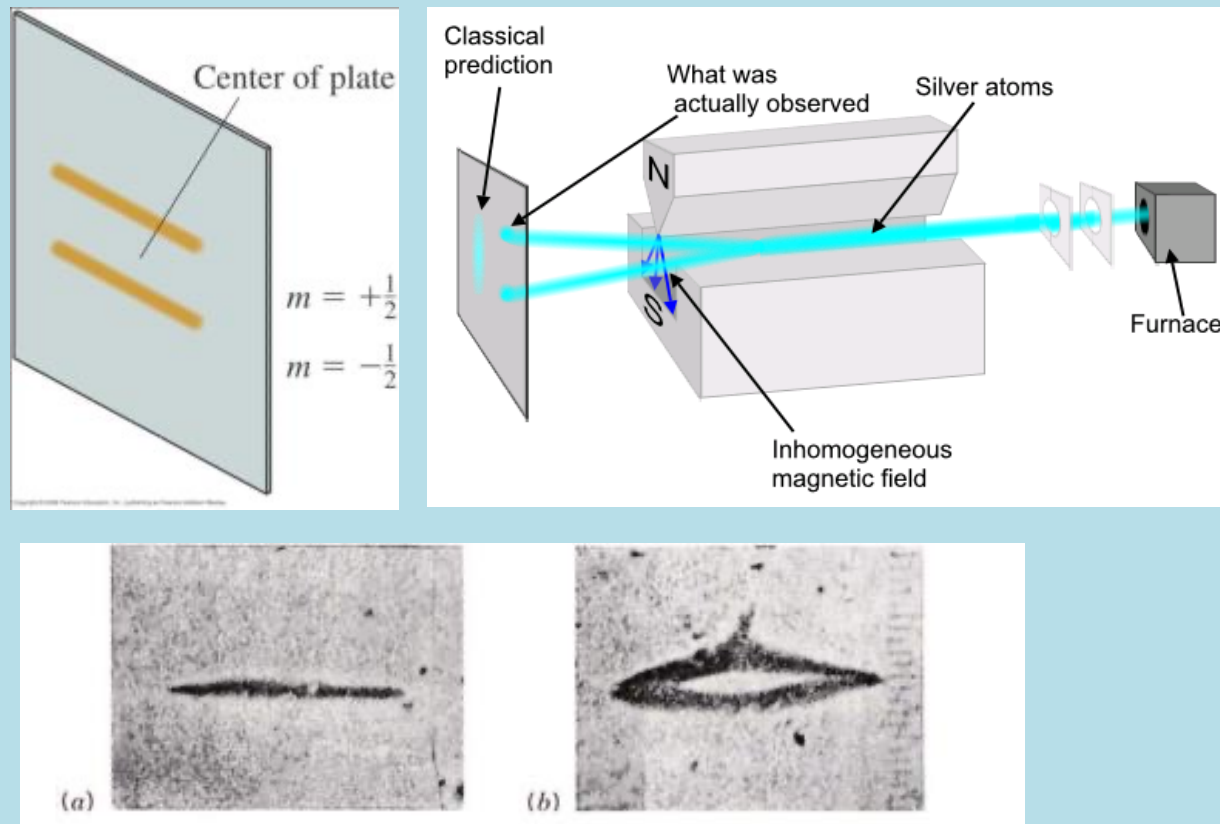
不同 z 方向角動量 L_z 受力不同，軌跡就不一樣，

觀察粒子軌跡等於是對角動量分量 L_z 的測量，測得值只會是 L_z 本徵值 $m\hbar$ 。

例如若是 $l = 1$ ，對應 $m = -1, 0, 1$ 三個狀態，會有三條分離軌跡。



銀原子軌道角動量為零，可以想像是氫原子，
基態氫原子的電子處於1s，沒有軌道角動量！照理應該沒有偏折。



但的確量到氫原子有磁偶極矩，因此有角動量。

而且只量到兩個分離的軌跡，代表只有兩個可能的 L_z 本徵值！

$$2l + 1 = 2, l = \frac{1}{2}$$

量子數 l 是半整數。所以這不是軌道角動量。就稱為自旋角動量。

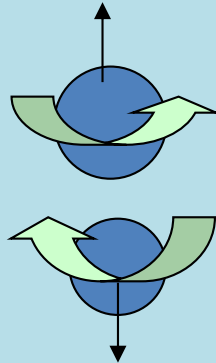
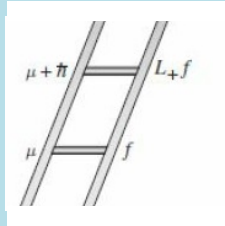
$$|0,0\rangle$$



$$l = 0$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$



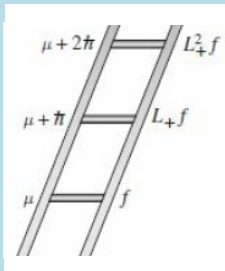
$$l = \frac{1}{2}$$

二維

$$|1,1\rangle$$

$$|1,0\rangle$$

$$|1,-1\rangle$$



$$l = 1$$

三維

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

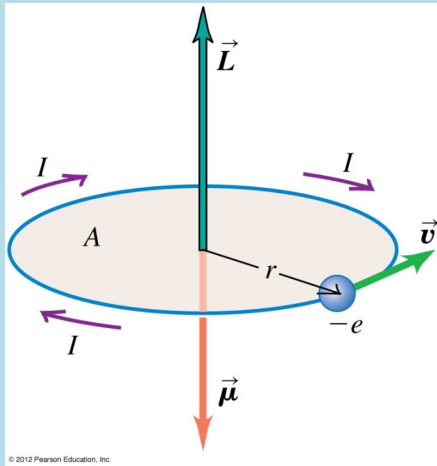
$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$l = \frac{3}{2}$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

整數 l 的本徵態有奇數個。 半整數 l 的本徵態有偶數個。

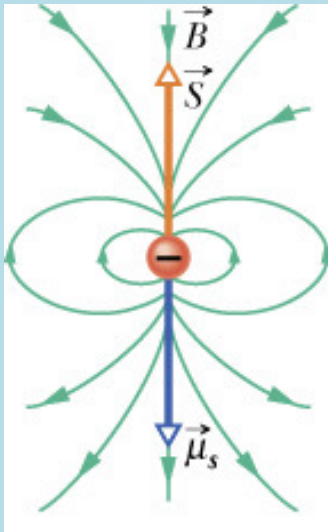


確定了電子自旋的大小為 $s = 1/2$,

Stern-Gerlach實驗直接測量的是磁偶極矩，有一驚人結果：
帶電粒子磁偶極矩向量與軌道角動量成正比。

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} = \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$



自旋也產生磁偶極矩，也與自旋角動量成正比。

但磁偶極矩與角動量的比例是軌道角動量的兩倍！

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{m} \vec{S} \equiv g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

$$g = 2$$

Called gyromagnetic ratio or g-factor.

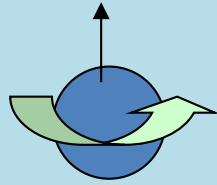
可見自旋角動量不同於軌道角動量。

電子在磁場中，能量將多一個項：

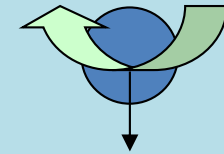
$$H \supset -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

電子的 s_z 只有兩個本徵態，一般稱為自旋向上及自旋向下。

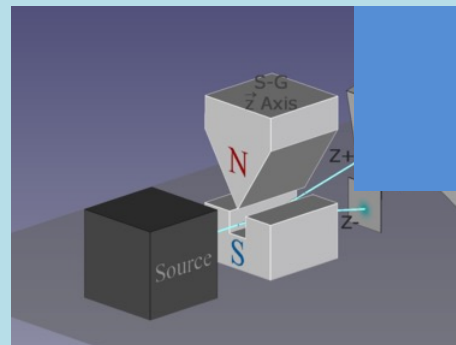
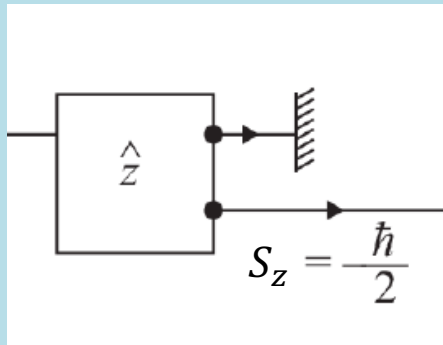
$$|z, \uparrow\rangle = \left| s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \right\rangle$$



$$|z, \downarrow\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$



這是測量 s_z 有確定結果、電子在測量後會崩潰進入的兩個狀態。



例如 $|z, \downarrow\rangle$ 就是SG實驗由下方離開的電子的狀態！ $|z, \uparrow\rangle$ 就是由上方離開的狀態。

這兩個態構成二維線性空間的一組基底，因此可以寫成行向量：

$$|z, \uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|z, \downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

接下來會討論 s_x 的本徵態 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ ，因此有時會保留方向的標記以免混淆： $|z, \uparrow\rangle$

這兩個狀態的線性疊加也會是一個可能狀態。

這樣的疊加可以寫成一個行向量： $|\psi\rangle = c_1|z, \uparrow\rangle + c_2|z, \downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

推想電子自旋所有可能狀態都是這樣的線性疊加，都可以以行向量表示。

Measurement Theorem

狀態函數 ψ 可以 $\hat{A}$ 的本徵函數 $\psi_a(x)$ 展開：

$$\psi(x) = \sum_a c_a \cdot \psi_a(x)$$

測量 $\hat{A}$ 的結果只會是其本徵值之一。

狀態函數 ψ 沿 $\psi_a(x)$ 的分量 c_a 等於 $\hat{A}$ 測量得到結果是對應本徵值 a 的振幅。

$|c_a|^2$ 是測量 $\hat{A}$ 時得到結果是對應本徵值 a 的機率！

此測量使粒子的狀態由 $\psi(x)$ 瞬間崩潰成了 ψ_a ：

$$\psi(x) \xrightarrow{\hat{A} \rightarrow a} \psi_a(x)$$

$$c_1|z, \uparrow\rangle + c_2|z, \downarrow\rangle \equiv c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

這個電子的一般自旋狀態是自旋向上及自旋向下狀態的疊加。

已知：測量某量時得某本徵值的機率，等於被測狀態對該本徵態展開的分量平方。

在 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ 狀態，量測 z 方向自旋，結果為 $\frac{\hbar}{2}$ 的振幅是 c_1 ，機率就是 $|c_1|^2$ 。

結果為 $-\frac{\hbar}{2}$ 的振幅是 c_2 ，機率就是 $|c_2|^2$ 。

這就是這兩個係數的物理意義。機率總和必須等於一。

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \quad \text{這就是歸一化條件。此式可以以行向量內積表示：}$$

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = (c_1^* \quad c_2^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 1$$

符號與觀念的自然演化

自旋的量子世界

狀態：行向量 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

物理量 2×2的Hermitian矩陣

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

線性算子作用於狀態函數，就對應矩陣乘上行向量！

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

把2×2的矩陣放入此式就可得到測量期望值。

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = (c_1^* \quad c_2^*) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

算子的期望值，就是矩陣的矩陣元。

例如能量期望值：

$$\langle H \rangle = (c_1, c_2)^* \cdot \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

例如定態，即能量本徵態：

$$\hat{A} |\psi_a\rangle = a |\psi_a\rangle \quad \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

算子的本徵態問題，就是矩陣的本徵向量問題。

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i, i = 1, 2, 3$$

σ_i 稱為Pauli Matrices

可以很容易驗證：自旋角動量 $S_{x,y,z}$ 滿足角動量需要滿足的對易關係：

$$\left[\frac{1}{2} \hat{\sigma}_1, \frac{1}{2} \hat{\sigma}_2 \right] = i \frac{1}{2} \hat{\sigma}_3$$

角動量的對易關係不是只有軌道角動量的微分算子符合， 2×2 矩陣也可以！

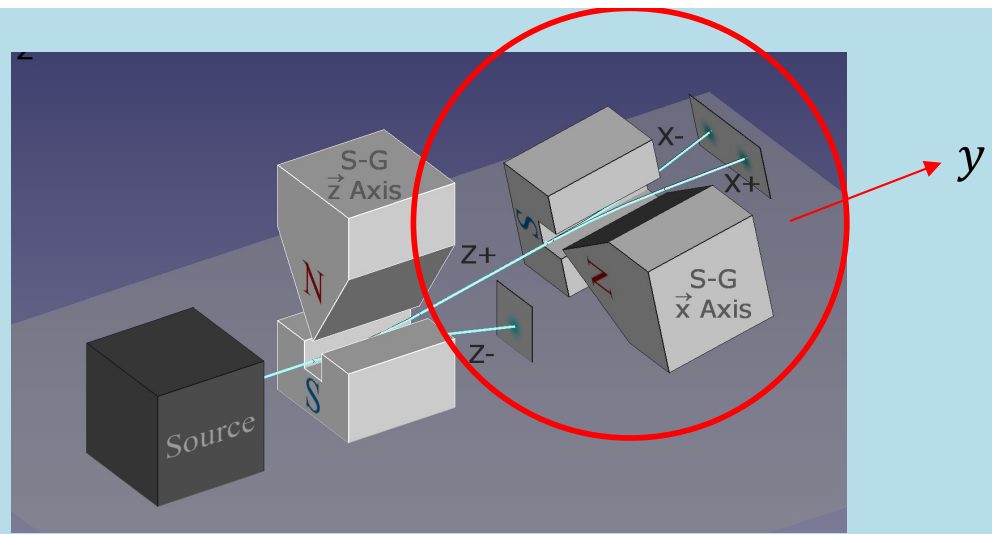
物理學家大膽猜想，這三個矩陣就可以描述靜止電子的自旋角動量。

這三個矩陣還有兩個很可愛的性質：

$$\sigma_i^2 = 1$$

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0$$

有了自旋角動量 $S_{x,y,z}$ 的矩陣表示，有關自旋的問題就都能計算！



有了 x 自旋角動量 S_x 的表示式，

我們可以計算與測量在 $|z, \uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 態的 x 自旋角動量 S_x 的期望值

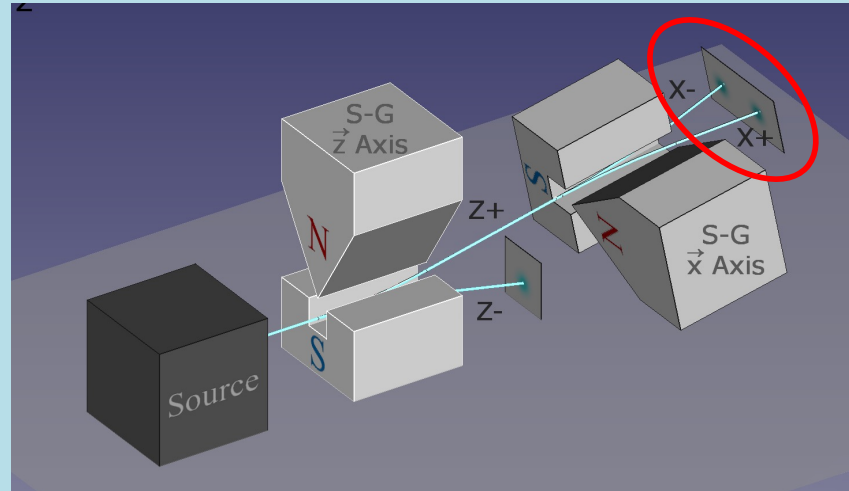
測量 x 自旋角動量 S_x 只要將SG儀器繞粒子束移動的 y 軸轉 90° 就可以了。

$$\langle z, \uparrow | S_x | z, \uparrow \rangle = (1, 0)^* \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (1, 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

但注意：測量 S_x 時，結果從來不會是0，而會如同 S_z 一樣測到本徵值 $\frac{\hbar}{2}$ 或 $-\frac{\hbar}{2}$ 。

畢竟 x 方向與 z 方向的選擇只是任意的！測量的可能結果應該無異。

在 $|z, \uparrow\rangle$ 狀態下，測得 S_x 是 $\frac{\hbar}{2}$ 及 $-\frac{\hbar}{2}$ 機會是一半一半！如圖！



猜測：在 $|z, \uparrow\rangle$ 狀態下，測量 S_x ，結果是 $\frac{\hbar}{2}$ 及 $-\frac{\hbar}{2}$ 機會是一半一半！如圖！

已知：測量 S_x 時得某本徵值的機率，等於被測狀態對該 S_x 本徵態展開的分量平方。

要正式確認，我們得先找到 S_x 的本徵態 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ ，把 $|z, \uparrow\rangle$ 對 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 展開。

找 S_x 的本徵態就是找 S_x 矩陣的本徵向量！設此向量為： $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ ，本徵值為 c 。

$$S_x |x, \uparrow\downarrow\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |x, \uparrow\downarrow\rangle$$



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

S_x 的本徵態，推想這就是找 S_x 矩陣的本徵向量！

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

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

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

此式要有非零解，矩陣的行列式必須為零！

$$\begin{vmatrix} -c & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -c \end{vmatrix} = 0$$

$$c = \pm \frac{\hbar}{2}$$

本徵值，代表測量 x 方向自旋，結果可為 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 。

當

$$c = \frac{\hbar}{2}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \equiv |x, \uparrow\rangle$$

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

$$-a + b = 0$$

$$|x, \uparrow\rangle = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

複數常數 a 還沒有被決定！

引入歸一化條件：

$$1 = (a^*, a^*) \times \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} = 2|a|^2$$

$$|a| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\alpha}$$

令人驚訝的是：實數常數 a 還是可以取任意值！

這是量子力學非常奇特的特徵！狀態可自由乘一個phase factor $e^{i\alpha}$ ，不影響物理。畢竟物理結果由絕對值決定，數學上的phase不影響結果。

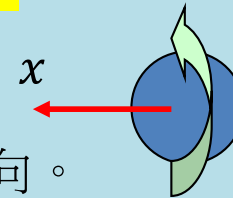
若選 $\alpha = 0$: $a = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$|x, \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|x, \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, \uparrow\rangle + |z, \downarrow\rangle)$$

這是測量 x 方向自旋 S_x ，結果確定為 $\frac{\hbar}{2}$ 的狀態，

箭頭不是自旋向量的方向。



指的是狀態是此方向自旋分量的本徵態。

若本徵值為負：

$$c = -\frac{\hbar}{2}$$

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

$$a + b = 0$$

$$|x, \downarrow\rangle = a \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

引入歸一化條件，

$$|x, \downarrow\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z, \uparrow\rangle - |z, \downarrow\rangle)$$

得到測量 S_x ，結果確定為 $-\frac{\hbar}{2}$ 的狀態，

$$|x, \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|x, \downarrow\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

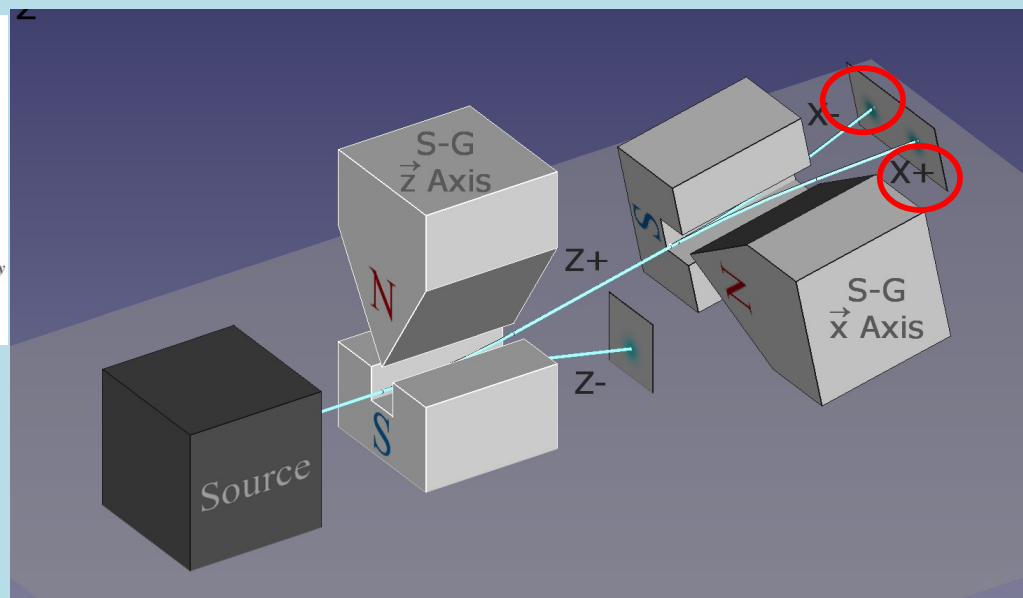
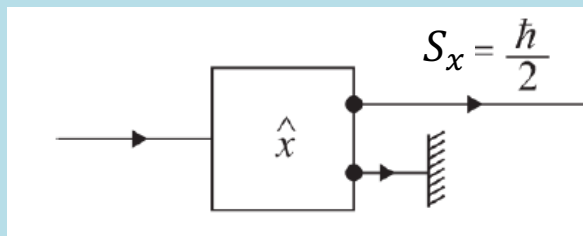
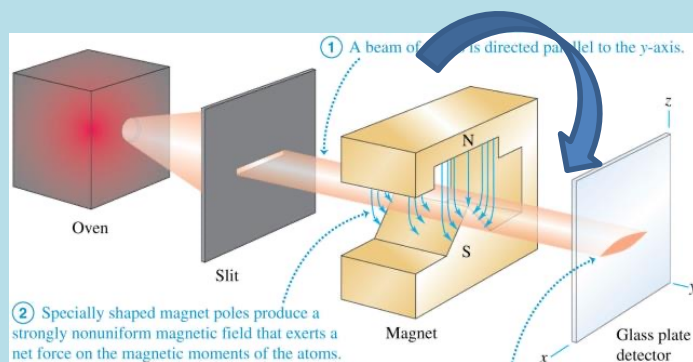
這是測量 S_x 時，結果確定為 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 的狀態。

也就是電子在測量 S_x 後會崩潰進入的兩個狀態。

Stern-Gerlach中的磁鐵如果轉向 x 方向，磁力會轉為 x 方向： $F_x = \frac{dB_x}{dx} \mu_x \propto S_x$

此時觀察粒子軌跡等於是對 S_x 的測量，兩個分離軌跡就對應 S_x 的兩個本徵態。

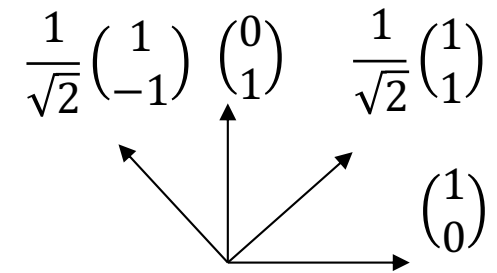
因此Output的電子的狀態就是剛剛求得的 $|x, \uparrow\rangle, |x, \downarrow\rangle$ 。



$|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 是基底 $|z, \uparrow\rangle, |z, \downarrow\rangle$ 的兩個獨立正交的線性組合。 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 也可以是基底。

得到了 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ ， $|z, \uparrow\downarrow\rangle$ 就可以用 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 來展開。

$$|z, \uparrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} (|x, \uparrow\rangle + |x, \downarrow\rangle)$$



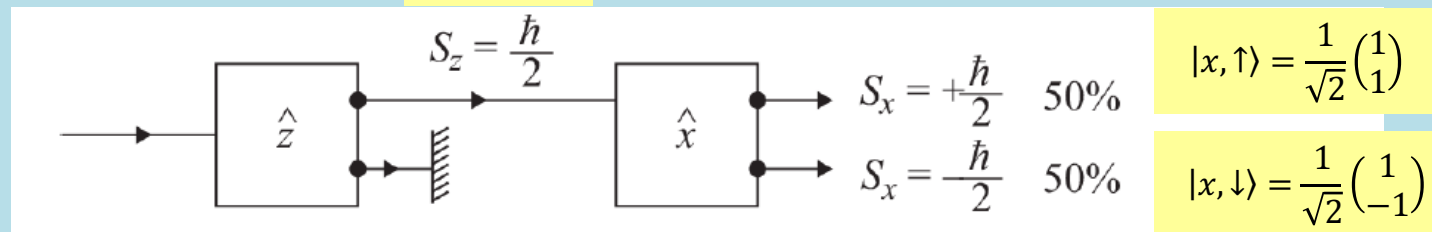
$|z, \uparrow\rangle$ 測量 S_x 時得 $\pm \frac{\hbar}{2}$ 的機率，等於 $|z, \uparrow\rangle$ 對本徵態 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 展開的分量平方。

在 $|z, \uparrow\rangle$ 狀態，量測 S_x 發現為 $\frac{\hbar}{2}$ 機率是 $\frac{1}{2}$ ，測量完 $|z, \uparrow\rangle$ 就崩潰為 $|x, \uparrow\rangle$ 。

在 $|z, \uparrow\rangle$ 狀態，量測 S_x 發現為 $-\frac{\hbar}{2}$ 機率也是 $\frac{1}{2}$ ， $|z, \uparrow\rangle$ 就崩潰為 $|x, \downarrow\rangle$

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

這證實了我們的猜想！



$$|z, \downarrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} (|x, \uparrow\rangle - |x, \downarrow\rangle)$$

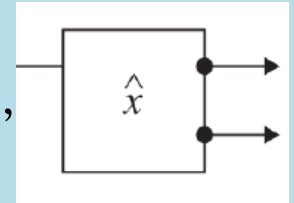
$|z, \uparrow\downarrow\rangle$ 也是 $|x, \uparrow\rangle, |x, \downarrow\rangle$ 的線性組合。

以上有關 $|z, \uparrow\rangle$ 的 S_x 量測的討論也適用於任一個狀態 $|\alpha\rangle$ 。

因為 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 也是一組基底，所以任一自旋態 $|\alpha\rangle$ 都可用 $|x, \uparrow\downarrow\rangle$ 來展開。

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = d_1|x, \uparrow\rangle + d_2|x, \downarrow\rangle$$

展開的分量 $d_{1,2}$ ，或稱投影，就是在 $|\alpha\rangle$ 態量測 S_x 時發現為 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 的振幅，取絕對值平方即是機率。



分量 $d_{1,2}$ 的計算可以將 $|\alpha\rangle$ 對 $|x, \uparrow\rangle$ 及 $|x, \downarrow\rangle$ 分別取內積就能得到：

$$\langle x, \uparrow | \alpha \rangle = d_1 \langle x, \uparrow | x, \uparrow \rangle + d_2 \langle x, \uparrow | x, \downarrow \rangle = d_1$$

內積可以得出一個狀態 $|\alpha\rangle$ 沿另一個狀態 $|x, \uparrow\rangle$ 的分量。

如一般向量分析算投影分量的辦法。

$$\vec{V} \cdot \hat{e}_x = V_x$$

內積可以用行向量的矩陣乘法計算。

$$d_1 = \langle x, \uparrow | \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, 1)^* \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$