Глава 4

Ъглов момент

4.3 Спин

Общи понятия.

В нерелативистичната квантова механика спинът s е вътрешна характеристика на всяка микрочастица, с фиксирана стойност, например $s = \frac{1}{2}$ за електрона, протона, неутрона и други елементарни частици, $s = 1$ за фотона, $s = 2$ за хипотетичния гравитон и т.н. Атомите и молекулите също имат определен спин, стойността на който зависи от броя нуклони (протони и неутрони) в ядрото (или ядрата за молекулите) и броя електрони в електронната обвивка. В квантовата механика на спина се съпоставя векторен оператор на спина $\widehat{\mathbf{s}}$, който се разглежда като вътрешен ъглов момент на частицата и съответно удовлетворява комутационните съотношения за ъглов момент:

$$[\widehat{s}_k, \widehat{s}_n] = i\hbar\varepsilon_{knl}\widehat{s}_l, \tag{4.1}$$

или експлицитно: $[\widehat{s}_x, \widehat{s}_y] = i\hbar\widehat{s}_z$, $[\widehat{s}_y, \widehat{s}_z] = i\hbar\widehat{s}_x$ и $[\widehat{s}_z, \widehat{s}_x] = i\hbar\widehat{s}_y$. Подобно на всеки ъглов момент, $\widehat{\mathbf{s}}^2$ и проекцията му $\widehat{s}_z$ комутират помежду си:

$$[\widehat{\mathbf{s}}^2, \widehat{s}_z] = 0. \tag{4.2}$$

Това, че спинът има определена стойност, означава, че квадратът на неговият оператор $\widehat{\mathbf{s}}^2$ и проекцията му $\widehat{s}_z$ комутират с хамилтониана,

$$[\widehat{\mathbf{s}}^2, \hat{H}] = 0, \qquad [\widehat{s}_z, \hat{H}] = 0, \tag{4.3}$$

както и с другите оператори, които описват величини с добре дефинирана стойност, например квадрата на момента на импулса и неговата проекция:

$$[\widehat{\mathbf{s}}^2, \widehat{\mathbf{L}}^2] = [\widehat{s}_z, \widehat{\mathbf{L}}^2] = [\widehat{\mathbf{s}}^2, \widehat{L}_z] = [\widehat{s}_z, \widehat{L}_z] = 0. \tag{4.4}$$

Означаваме общите собствените функции на $\widehat{\mathbf{s}}^2$ и $\widehat{s}_z$ с $|s, m_s\rangle$, известни като *спинори* където $s(s+1)$ и m_s са съответните собствените стойности:

$$\widehat{\mathbf{s}}^2|s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m_s\rangle, \qquad \widehat{s}_z|s, m_s\rangle = \hbar m_s|s, m_s\rangle, \tag{4.5}$$

където проекцията на спина може да приема следните стойности:

$$m_s = -s, -s+1, \ldots, s-1, s. \tag{4.6}$$

Например, за спин $s = \frac{1}{2}$ проекцията му може да приема две стойности: $m_s = \pm\frac{1}{2}$; проекцията на спин $s = 1$ може да приема три стойности: $m_s = -1, 0, +1$ и т.н.

Поради фундаменталната важност на частиците със спин $\frac{1}{2}$ по-долу ще отделим специално внимание на този случай.

Спин $\frac{1}{2}$.

Проекцията на спин с големина $s = \frac{1}{2}$ може да приема само две стойности: $m_s = \frac{1}{2}$ (“spin up”) и $m_s = -\frac{1}{2}$ (“spin down”). Спиновите собствени функции са двукомпонентни вектори, а спиновите оператори — матрици с размерност 2×2, които се изразяват по следния начин:

$$\widehat{s}_k = \frac{\hbar}{2}\widehat{\sigma}_k, \qquad (k = x, y, z). \tag{4.7}$$

където матриците $\widehat{\sigma}_k$ са известни като *матрици на Паули.*

Матрици на Паули. Явният вид на тези матрици е:

$$\widehat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \widehat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \qquad \widehat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{4.8}$$

Не е трудно да се докажат следните няколко свойства на тези матрици.

1. Матриците на Паули са ермитови:

$$\widehat{\sigma}_k^\dagger = \widehat{\sigma}_k, \qquad (k = x, y, z). \tag{4.9}$$

2. Матриците на Паули са унитарни:

$$\widehat{\sigma}_k^\dagger\widehat{\sigma}_k = \widehat{\sigma}_k\widehat{\sigma}_k^\dagger = \hat{I}, \qquad (k = x, y, z). \tag{4.10}$$

3. От тези две свойства, или с директна проверка, намираме, че квадратите на тези матрици са равни на единичната матрица,

$$\widehat{\sigma}_x^2 = \widehat{\sigma}_y^2 = \widehat{\sigma}_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \widehat{I}. \tag{4.11}$$

   Матриците с това свойство се наричат *инволютивни.*

4. Сумата от квадратите на матриците на Паули е

$$\widehat{\sigma}_x^2 + \widehat{\sigma}_y^2 + \widehat{\sigma}_z^2 = 3\widehat{I}. \tag{4.12}$$

5. Лесно се проверява, че матриците на Паули антикомутират помежду си:

$$\widehat{\sigma}_k\widehat{\sigma}_l = -\widehat{\sigma}_l\widehat{\sigma}_k, \qquad (k \neq l). \tag{4.13}$$

6. Произведението на две различни матрици на Паули дава третата:

$$\widehat{\sigma}_x\widehat{\sigma}_y = i\widehat{\sigma}_z, \qquad \widehat{\sigma}_y\widehat{\sigma}_z = i\widehat{\sigma}_x, \qquad \widehat{\sigma}_z\widehat{\sigma}_x = i\widehat{\sigma}_y. \tag{4.14}$$

Използвайки горните свойства (4.12) и (4.14), може лесно да се покаже, че

$$\widehat{\sigma}_k\widehat{\sigma}_l = \delta_{kl}\hat{I} + i\sum_{n=x,y,z}\varepsilon_{kln}\widehat{\sigma}_n, \tag{4.15а}$$

$$[\widehat{\sigma}_k, \widehat{\sigma}_l] = 2i\sum_{n=x,y,z}\varepsilon_{kln}\widehat{\sigma}_n. \tag{4.15б}$$

Второто свойство е елементарно следствие от първото.

Собствени функции на спина. От свойство (4.12) намираме, че квадратът на оператора на спина е

$$\widehat{\mathbf{s}}^2 = \widehat{s}_x^2 + \widehat{s}_y^2 + \widehat{s}_z^2 = \tfrac{3}{4}\hbar^2\widehat{I}. \tag{4.16}$$

Понеже квадратът на оператора на спина е пропорционален на единичния оператор, стигаме до извода, че всяка комбинация от спинови вълнови функции е собствена на $\widehat{\mathbf{s}}^2$, т.е. във всяко спиново състояние големината на спина има определена стойност, $s = \frac{1}{2}$. Следователно общите собствени функции $|s, m_s\rangle$ на $\widehat{\mathbf{s}}^2$ и $\widehat{s}_z$ са тези на $\widehat{s}_z$; те имат вида

$$|\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \tag{4.17}$$

където съответните собствени стойности на $\widehat{\mathbf{s}}^2$ и $\widehat{s}_z$ са указани в кет-векторите $|s, m_s\rangle$.

Произволно спиново състояние. Едно произволно спиново състояние $|\chi\rangle$ може да се разложи в базиса от състоянията (4.17):

$$|\chi\rangle = a\,|\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle + b\,|\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}, \tag{4.18}$$

където комплексните коефициенти a и b удовлетворяват условието за нормировка:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{4.19}$$

Тези коефициенти могат да се параметризират с три реални числа, един смесващ ъгъл ξ и две фази α и β, както следва

$$a = e^{i\alpha}\cos\xi, \qquad b = e^{i\beta}\sin\xi, \tag{4.20}$$

където интервалите на изменяне на тези параметри са $0 \leqq \xi \leqq \pi/2$, $0 \leqq \alpha \leqq 2\pi$ и $0 \leqq \beta \leqq 2\pi$. С тази параметризация спиновата вълнова функция придобива вида

$$|\chi\rangle = \begin{bmatrix} e^{i\alpha}\cos\xi \\ e^{i\beta}\sin\xi \end{bmatrix}. \tag{4.21}$$

Средните стойности на проекциите на спина в това състояние са

$$\overline{s}_x = \langle\chi|\hat{s}_x|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin 2\xi\cos(\alpha - \beta), \tag{4.22а}$$

$$\overline{s}_y = \langle\chi|\hat{s}_y|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin 2\xi\sin(\alpha - \beta), \tag{4.22б}$$

$$\overline{s}_z = \langle\chi|\hat{s}_z|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}\cos 2\xi. \tag{4.22в}$$

Тези равенства напомнят връзката между Декартови и сферични координати, с азимутален ъгъл $\xi = \theta/2$ и поляреn ъгъл $\varphi = \alpha - \beta$. По този начин бихме могли да кажем, че тези ъгли задават "посоката" на вектора на спина. Използването на кавички отразява факта, че в квантовата механика не може да се говори за *посока* на векторите в класическия смисъл на това понятие, понеже наличието на посока означава едновременното съществуване на определени стойности на проекциите на вектора по осите на координатната система. Това не е възможно за спина, като вид ъглов момент, понеже операторите $\widehat{s}_x$, $\widehat{s}_y$ и $\widehat{s}_z$ не комутират. Следователно формули (4.22) следва да се разглеждат просто като такива каквито са: изрази за *средните стойности* на проекциите на спина.

Нека да пресметнем за какви ъгли проекциите приемат максимална стойност, т.е. $\frac{1}{2}\hbar$, или стават равни на нула. Лесно се намира,че

$$\overline{s}_x = \tfrac{1}{2}\hbar, \qquad \text{за } \xi = \tfrac{1}{4}\pi \text{ и } \alpha = \beta, \tag{4.23а}$$

$$\overline{s}_y = \tfrac{1}{2}\hbar, \qquad \text{за } \xi = \tfrac{1}{4}\pi, \text{ и } \alpha = \beta + \pi/2, \tag{4.23б}$$

$$\overline{s}_z = \tfrac{1}{2}\hbar, \qquad \text{за } \xi = 0. \tag{4.23в}$$

Например, при $\xi = \frac{1}{4}\pi$ и $\alpha = \beta$ имаме $\overline{s}_x = \frac{1}{2}\hbar$ и съответно средните стойности на другите две проекции са нула: $\overline{s}_y = \overline{s}_z = 0$. Лесно може да се покаже обаче, че в това състояние, т.е.

$$|\overline{s}_x = \tfrac{1}{2}\hbar\rangle = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \tag{4.24}$$

съответните дисперсии не са равни на нула:

$$\overline{(\widehat{s}_y - \overline{s}_y)^2} = \overline{(\widehat{s}_z - \overline{s}_z)^2} = \tfrac{1}{4}\hbar^2. \tag{4.25}$$

Ето защо изразът "спинът е насочен по оста x" е условен.

Събиране на спин с друг ъглов момент.

Събиране на спинове. Реалните атоми са многоелектронни системи. Например алкалоземните атоми Be (берилий), Mg (магнезий), Ca (калций), Sr (стронций), Ba (барий) и радий (Ra), както и атомът на хелия, имат *два* валентни електрона (както и затворена електронна обвивка при алкалоземните атоми, която има спин 0 и не е съществена тук). Сумарният спин на системата от два електрона, всеки със спин $\frac{1}{2}$, може да се намери по правилата за събиране на моменти на импулси. Така намираме, че сумарният спин може да взема следните стойности:

$$s = 0, \qquad s_z = 0, \tag{4.26а}$$

$$s = 1, \qquad s_z = -1, 0, +1. \tag{4.26б}$$

Първото състояние се нарича *синглетно*, понеже то има един единствен набор от спинови квантови числа: $|s = 0, s_z = 0\rangle$. Вторият набор от състояния се нарича *триплет*, понеже той обхваща три набора от спинови числа: $|s = 1, s_z = -1\rangle$, $|s = 1, s_z = 0\rangle$ и $|s = 1, s_z = +1\rangle$.

Ако означим състоянието на всеки от двата електрона с проекция $s_z = \frac{1}{2}$ с $|\uparrow\rangle$, а това с проекция $s_z = -\frac{1}{2}$ с $|\downarrow\rangle$, то двуелектронните състояния от синглета и триплета имат вида:

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2), \tag{4.27а}$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2, \tag{4.27б}$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2), \tag{4.27в}$$

$$|1,+1\rangle = |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2. \tag{4.27г}$$

Важно е да се отбележи, че в триплетните двучастични състояния с минимална и максимална проекция на спина s_z, т.е. $|1,-1\rangle$ и $|1,+1\rangle$, всеки от двата електрона *има определена стойност* на прекцията на спина s_z. В синглетното състояние $|0,0\rangle$, както и в триплетното състояние $|1,0\rangle$, което има нулева проекция на спина, нито един от двата електрона *няма определена стойност* на проекцията на спина, понеже тези състояния са суперпозиции от произведения на едночастичните състояния $|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ и $|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$. Такива състояния се наричат *сплетени* (entangled) и те са в основата на новата област във физиката наречена *квантова информатика.*

Събиране на орбитален момент със спин. Електроните в атомите имат орбитален (външен) ъглов момент $\widehat{\mathbf{l}}$, който може да приема стойности $l = 0, 1, 2, \ldots$, и спинов (вътрешен) ъглов момент $\widehat{\mathbf{s}}$, който е $s = \frac{1}{2}$. Пълният ъглов момент $\widehat{\mathbf{j}}$ на електронното състояние се получава по правилата за векторно събиране в квантовата механика: $\widehat{\mathbf{j}} = \widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{s}}$. Това означава, че съответните квантови числа могат да приемат стойностите от $|l-s|$ до $l+s$ (през единица). Следователно намираме, че в нашия случай квантовото число на пълния ъглов момент за $l > 0$ може да приема две стойности $j = l - \frac{1}{2}$ и $j = l + \frac{1}{2}$. За $l = 0$ пълният ъглов момент може да има само една стойност, $j = \frac{1}{2}$. Стандартните означения на електронните състояния в спектроскопията използват символа l_j, като орбиталният момент се означава с буква по следния начин: s, p, d, f, g, h, … съответно за $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$. Например състояние $\mathrm{s}_{1/2}$ има $l = 0, j = \frac{1}{2}$, състояние $\mathrm{p}_{1/2}$ има $l = 1, j = \frac{1}{2}$, състояние $\mathrm{p}_{3/2}$ има $l = 1, j = \frac{3}{2}$, състояние $\mathrm{d}_{3/2}$ има $l = 2, j = \frac{3}{2}$, състояние $\mathrm{d}_{5/2}$ има $l = 2, j = \frac{5}{2}$ и т.н.