

电子自旋的发现历史及其在现代科技的应用

李伯林*, 朱纯苒

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2024年8月23日; 录用日期: 2024年11月21日; 发布日期: 2024年11月29日

摘要

电子自旋的概念在现代科技应用领域非常重要, 其发现过程也充满戏剧性。本文从玻尔模型的困境出发, 介绍了原子光谱的精细结构和反常塞曼效应、斯特恩-格拉赫实验、泡利不相容原理、乌伦贝克和古德斯密特的自旋假说、薛定谔-泡利方程, 以及狄拉克方程等。即按照历史发展脉络, 详细介绍了电子自旋理论发展历程中的实验和理论探索过程。最终, 狄拉克方程将电子自旋及自旋-轨道耦合的贡献自然地包含, 是现代电子理论的基本方程。最后, 介绍了电子自旋在现代科技各方面的应用。

关键词

电子自旋, 泡利不相容原理, 泡利方程, 狄拉克方程

The Discovery of Electron Spin and Its Application in Modern Technology

Bolin Li*, Chunran Zhu

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Aug. 23rd, 2024; accepted: Nov. 21st, 2024; published: Nov. 29th, 2024

Abstract

The concept of electron spin is critically important in modern technological applications, and its discovery was full of drama. This article starts with the challenges faced by the Bohr model, introducing the fine structure of atomic spectra and the anomalous Zeeman effect, the Stern-Gerlach experiment, the Pauli exclusion principle, the spin hypothesis by Uhlenbeck and Goudsmit, the Schrödinger-Pauli equation, and the Dirac equation. Following the historical development, it outlines the experimental and theoretical explorations in the evolution of electron spin theory. Ultimately, the Dirac equation naturally includes the contributions of electron spin and spin-orbit coupling, serving as the fundamental equation of modern electron theory. Finally, the application of electron spin in various aspects of modern technology was introduced.

*通讯作者。

Keywords

Electron Spin, Pauli Exclusion Principle, Pauli Equation, Dirac Equation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自旋这一概念指的是像电子这样的粒子所具有的内在角动量, 它被引入为了解释那些既无法用经典物理学也无法用当时已有的量子理论来解释的各种实验观测结果。电子自旋的发现是一个横跨数年的迷人故事, 涉及多位物理学家的贡献。

尼尔斯·玻尔(Niels Bohr)于 1913 年提出的原子模型[1]标志着我们在理解原子结构方面取得了重要进展。这是第一个将量子理论融入其中的模型, 它解决了先前原子模型的许多不足之处, 并为现代量子力学奠定了基础。玻尔的模型尤其成功地解释了氢原子的光谱线, 这个问题曾让科学家困惑多年。

在玻尔模型之前, 原子主要通过卢瑟福(Ernest Rutherford)模型(1911 年)来概念化[2]。该模型将原子描述为一个微型的太阳系, 其中电子绕着带正电的原子核运行, 类似于行星围绕太阳旋转。这个模型源自卢瑟福的金箔实验, 该实验表明原子有一个很小且密度很高的核心。然而, 当应用到经典物理学时, 卢瑟福模型面临一个重大问题。第一, 电磁辐射问题。根据经典电磁理论, 绕核做圆周运动的电子应该连续不断地发射辐射。这种辐射会导致电子失去能量, 进而螺旋式地向原子核靠近。这意味着按照经典物理学, 原子应该是不稳定的, 电子应该在几分之一秒内塌缩进原子核。然而, 实际情况并非如此, 因为原子是稳定的。第二, 光谱线问题。卢瑟福模型也无法解释在原子发射和吸收光谱中观察到的离散光谱线。根据经典物理学, 当电子螺旋进入原子核时, 应该发出连续的辐射光谱, 而不是观察到的离散线状光谱。这些问题凸显了需要一个新的原子模型来调和这些不一致之处。

尼尔斯·玻尔在 1913 年提出了他的原子模型, 引入了几项激进的想法, 这些想法偏离了经典物理学。他的模型基于三个关键的假设[1]。第一假设是轨道量子化。玻尔提出, 电子在绕核运行时不会辐射能量。相反, 它们占据某些允许的轨道或称为定态, 在这些状态下它们不发射辐射。玻尔引入了电子在轨道上的角动量是量子化的这一概念。具体来说, 角动量 L 由下式给出:

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar.$$

其中 n 是一个正整数(称为主量子数), h 是普朗克常数, 而 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。这一量子化条件限制了电子只能处于具有离散能级的特定轨道上。

第二个假设是能量量子化。玻尔还提出, 给定轨道中电子的能量是量子化的。电子在第 n 轨道中的能量由下式给出: $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$ 。其中 R_H 是氢的里德伯常数(大约为 13.6 电子伏特), 而 n 是主量子数。负号表示电子被束缚在原子核附近, 能量水平越高(即 n 越大)对应的是束缚较松的电子。随着 n 的增加, 电子的能量接近于零, 这对应于电子从原子核中解放出来(即电离能)。

第三个假设是轨道之间的跃迁假设。该假设阐述了原子如何发射或吸收辐射。玻尔提出, 电子可以通过吸收或发射一个光子从一个量子化的轨道跃迁到另一个轨道。光子的能量对应于初始轨道和最终轨道之间的能量差: $\Delta E = E_f - E_i = h\nu$ 。其中 E_i 和 E_f 分别是初始轨道和最终轨道的能量, ν 是发射或吸收

辐射的频率, 而 h 是普朗克常数。这一假设解释了为什么原子只在特定波长发射或吸收光, 这些波长对应于电子量子轨道之间的能量差。

玻尔模型具有开创性意义, 因为它成功地解释了几种先前模型无法解释的关键现象。首先就是氢光谱问题。玻尔模型最显著的成功在于它能够解释氢光谱中的巴耳末系列, 以及其他系列如莱曼系列和帕邢系列。巴耳末系列对应于电子从更高轨道 $n > 2$ 跃迁到 $n = 2$ 轨道的情况。发射出的光的波长与氢原子的实测光谱线相匹配。玻尔模型为经验性的里德伯公式提供了理论基础, 该公式曾用于预测氢原子光谱线的波长。玻尔对该公式的推导是量子理论早期的重大成功之一[3]。

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

其中 λ 是发射光的波长, n_i 和 n_f 分别是初态和末态的主量子数。

第二就是玻尔模型也解决了原子稳定性的问题。通过假设电子占据稳定的、量子化的轨道而不辐射能量, 玻尔解释了为什么原子不会塌缩, 尽管经典物理学的预测与此相反。

第三就是电离能的计算。该模型允许计算氢原子的电离能, 即从基态($n=1$)将电子移至无穷远处($n=\infty$)所需的能量。计算得到的 13.6 eV 的值与实验值非常接近, 进一步验证了该模型的有效性。

尽管玻尔模型取得了成功, 但它仍存在重要的局限性。

首先, 玻尔模型很好地适用于只有一个电子的氢原子, 但对于含有多个电子的原子则不能准确描述。该模型没有考虑到多电子原子中电子之间的相互作用, 导致对这些原子的光谱预测不正确。

第二, 玻尔模型无法完全解释塞曼效应(在磁场中光谱线的分裂)或光谱线中的精细结构, 这些现象需要对电子自旋和相对论效应有更深入的理解才能解释。

第三, 玻尔模型将电子视为绕核运行的粒子, 但它没有包含电子的波动性质, 这一点后来由德布罗意的物质波假说(1924年)[4]以及薛定谔(Schrödinger)的波动力学(1926年)[5]进行了描述。

第四, 虽然玻尔假设角动量是量子化的, 但他并没有提供一个根本性的解释来说明为何会发生这种量子化。这一解释我们将在下一章节作进一步说明。

2. 氢原子薛定谔方程的解

理想的氢原子其实就是单电子在库仑场中运动的问题, 可以通过严格求解定态薛定谔方程来获得电子的能级表达式。

一般地, 在位置表象中的定态薛定谔方程我们将其表示为:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

其中, $\psi(\vec{r})$ 是电子在空间的波函数, \hat{H} 为哈密顿量, E 为其能量。在氢原子中, 哈密顿量的具体形式为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

其中, $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 为库仑势。

最后将方程(1)写成球坐标形式为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (2)$$

其中, $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$ 是角动量算符。再将波函数分离变量, 写成, $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, 其中球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是 \hat{L}^2 的本征函数, 代入上式方程(2)得:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 + \frac{mZe^2}{2\pi\hbar^2\epsilon_0} r + l(l+1) \right] R(r) = 0 \quad (3)$$

做一下替换, $n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m}{-2E}}$, 则, $E = -\frac{Z^2 m e^4}{2n^2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$, 以及, $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$, 其中, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$

为玻尔半径。那么, 方程(3)变为:

$$\left[\frac{\partial}{\partial\rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{1}{4} \rho^2 + n\rho \right] R_{n,l(r)} = l(l+1)R_{n,l(r)} \quad (4)$$

最终, 通过利用量子数 n 的升降算符确定了氢原子的能级表达式[6],

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

其中, $n = 1, 2, 3, \dots$, 代表氢原子的能级, 角动量取值为 $l = 0, \dots, n-1$, 也是量子化的。

以上就是玻尔模型的量子力学解释。虽然玻尔模型以及量子力学的计算在解释氢原子光谱的时候取得了非常大的成功, 但是随着实验技术的进步, 物理学家们注意到了一些奇怪的现象: 这些光谱线并非单一的线条, 而是分裂成了间距很近的双线或三线。这一现象被称为光谱线的“精细结构”, 暗示着电子有着超出表面现象的更多特性。这就好像是电子在进行某种隐藏的舞蹈, 一种尚未被人理解的秘密运动。

3. 斯特恩 - 格拉赫实验(Stern-Gerlach Experiment)

斯特恩 - 格拉赫实验的概念是由德国物理学家奥托·斯特恩(Otto Stern)在 1921 年提出的, 并且最早在 1922 年初由他与瓦尔特·格拉赫(Walter Gerlach)共同成功地进行了实验[7]。

斯特恩 - 格拉赫实验涉及将银原子送过一个非均匀磁场并观察它们的偏转[7]。首先, 使用真空中的电炉加热并蒸发中性银原子。选择中性银原子来进行实验的原因是可以避免带电粒子在磁场中移动时产生的较大偏转, 并让自旋相关的效应占主导地位。接下来, 利用狭窄的缝隙引导这些被加热的原子形成一束扁平的束流, 并将这束流通过一个在与束流行进方向垂直方向上非均匀的磁场, 然后让它们撞击一块金属板。根据经典物理学的定律, 聚集在金属板上的凝结银原子应当形成一条与原始束流形状相同的薄实线。然而, 非均匀磁场导致束流分成两个不同的方向, 从而在金属板上形成了两条线。

如果将银原子视为一个经典的旋转磁偶极子, 它将在磁场中由于磁场对偶极子施加的力矩而发生进动。如果它通过一个均匀磁场, 作用在偶极子两端的力将相互抵消, 粒子的轨迹不受影响。然而, 如果磁场是非均匀的, 则作用在偶极子一端的力会略大于另一端的力, 因此会产生一个净力, 使银原子的轨迹发生偏转。如果这些银原子是经典旋转物体的话, 人们会预期它们的自旋角动量矢量分布是随机且连续的。每个银原子会被偏转的程度与它的磁矩与外场梯度的点积成比例, 从而在探测器屏幕上产生一定的连续性分布。相反, 通过斯特恩 - 格拉赫装置的银原子仅仅朝着向上或向下两个方向偏转。这个结果表明, 银原子具有固有的角动量, 这种角动量与经典旋转物体的角动量非常相似, 但只能取某些量子化的值[8]。另一个重要的结果是, 一次只能测量银原子的一个自旋分量, 这意味着沿 z 轴测量自旋会破坏关于粒子沿 x 轴和 y 轴自旋的信息。

这是对现在被称为自旋角动量的测量, 它展示了角动量具有离散值的测量结果。理论上, 任何形式的量子角动量都具有离散的谱, 有时简短地表达为“角动量是量子化的”。尽管早在很久以前一些离散的量子现象, 如原子光谱, 就被观察到, 但斯特恩-格拉赫实验首次使科学家能够直接观察到量子状态之间分离的离散性。这些所谓的离散性实验结果并没有得到当时理论的解释。

4. 提出电子自旋假设

4.1. 泡利不相容原理

在 20 世纪初, 人们逐渐认识到那些原子或者分子具有偶数个电子的比具有奇数个电子的化学性质更加稳定。1922 年, 尼尔斯·玻尔更新了他的原子模型, 增加了一个假设, 即特定数量的电子(例如 2、8 和 18)对应于稳定的“闭合壳层”。奥地利物理学家沃尔夫冈·泡利(Wolfgang Pauli)一直在寻找这些数字的解释, 这些数字起初都只是经验性的。与此同时, 他还试图解释原子光谱学中的精细结构以及塞曼效应。他在埃德蒙·C·斯通纳 1924 年的一篇文章中找到了一个重要线索, 该论文指出, 在给定的主量子数(n)下, 碱金属光谱在外磁场中的单个电子能级的数量等于具有相同 n 值的惰性气体闭合壳层中的电子数。这促使泡利意识到, 如果电子状态通过四个量子数定义的话, 闭合壳层中复杂的电子数目可以通过每种状态只有一个电子的简单规则来简化。为此, 他于 1925 年提出不相容原理, 并引入了一个新的两值量子数[9]-[11]。

对于原子中的电子而言, 泡利不相容原理可以表述如下: 在一个多电子原子中, 不可能有两个电子的所有四个量子数(即主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m_l 和自旋量子数 m_s)都相同。例如, 如果有两个电子位于同一个轨道中, 那么它们的 n 、 l 和 m_l 值相同。在这种情况下, 两个电子的自旋第三分量 m_s 必须不同。因为自旋投影 m_s 只有两种可能的值: $+1/2$ 和 $-1/2$, 所以一个电子必须有 $m_s = +1/2$, 另一个电子则有 $m_s = -1/2$ 。

泡利在 1940 年通过他的自旋-统计定理不相同原理推广到了所有的费米子[9][11]。因此, 更严谨的表述是: 系统总的波函数对于在交换两个相同费米子的情况下是反对称的, 而对于交换两个相同玻色子的情况下是对称的。这意味着如果两个相同粒子的空间坐标和自旋坐标互换, 则总的波函数对于费米子来说会改变符号, 但对于玻色子来说不会改变符号。

因此, 如果假设有两个费米子处于相同的状态——例如, 在同一个原子的同一轨道中具有相同的自旋——那么交换这两个费米子将不会改变任何东西, 总的波函数将保持不变。但是, 唯一能使总的波函数既改变符号(对于费米子的要求), 又保持不变的方法是这样的波函数在所有地方都为零, 这意味着这样的状态不存在。这种推理不适用于玻色子, 因为它们的符号不会改变。

这里所说的费米子是指那些内禀自旋为半整数的粒子, 也就是它们的自旋是 \hbar 乘以一个半整数, $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ 费米子包括基本粒子, 如夸克、电子和中微子。此外, 重子如质子和中子(由三个夸克组成的亚原子粒子)以及某些原子(如氦-3)。而玻色子则是那些内禀自旋为整数的例子, 它们的自旋是 \hbar 乘以一个整数。玻色子不受泡利不相容原理的约束。任意数量的相同玻色子可以占据同一量子态, 例如激光产生的光子或玻色-爱因斯坦凝聚中的原子。

泡利引入的四个量子数虽然成功地解释了原子核外电子的排列规律, 但是背后的理论机制还在酝酿当中。

4.2. 乌伦贝克(George Uhlenbeck)和古德斯密特(Samuel Goudsmit)的假说

1925 年, 两位年轻的荷兰物理学家, 乔治·乌伦贝克和萨缪尔·古德斯密特在研究反常塞曼效应的

兰德(Alfred Lande)理论时, 提出电子具有一种固有的内禀角动量, 他们称之为“自旋” [12][13]。这一想法非常激进, 因为它暗示电子不仅仅是一个点状粒子, 还具有额外的自由度, 可以用来解释观测到的原子光谱的精细结构和反常塞曼效应。

乌伦贝克和古德斯密特受到了当时物理学界流传的几种思想的影响。首先就是奥托·斯特恩和瓦尔特·格拉赫通过他们在 1922 年的著名实验引入的空间量子化概念表明角动量在空间中是量子化的。此外, 为了解释原子光谱线的精细结构, 需要有一种超出轨道角动量的因素在起作用。乌伦贝克和古德斯密特提出电子有一个固有的角动量, 或称“自旋”, 它可以取两个可能的值[12]-[14]。这由一个新的量子数 S 表示, 其中 $S=1/2$ 。沿着选定轴(通常是 z 轴)的自旋投影将是 $m_s = +1/2$ 或 $m_s = -1/2$ 。伴随着自旋, 电子也会有一个相关的磁矩, 它的表达式为:

$$\hat{M} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{S}$$

其中 \hat{S} 为自旋算符。它与外界磁场相互作用表达式为: $\hat{M} \cdot \mathbf{B}$ 。经过与实验数据对比发现, 与这个磁矩相关的 g 因子大约为 2, 这与仅仅由轨道角动量产生的 g 因子 1 不同。

电子自旋的引入有着直接且深远的影响。在原子光谱中观测到的精细结构, 特别是在氢原子中, 可以通过电子自旋与其轨道角动量之间的相互作用来解释。这种相互作用被称为自旋-轨道耦合。反常塞曼效应无法仅用轨道角动量解释, 现在被理解为轨道角动量和自旋角动量综合效应的结果。

虽然电子自旋的引入取得了非常大的成功, 但是, 当初当乌伦贝克和古德斯密特首次提出电子自旋的概念时, 它遭到了当时一些顶尖物理学家的怀疑。洛伦兹提出一个担忧是, 如果电子真的在物理上旋转, 其表面的速度将不得超过光速, 这会违反相对论的原则。心烦意乱的乌伦贝克到埃伦费斯特处建议撤回论文, 但埃伦费斯特回答说已将论文送出, 又说该文的作者也就是你们都还非常年轻, 足以承受“愚蠢”的想法。很快人们就搞清楚了, 这种“自旋”不应被字面理解为一个物体的旋转, 而是电子的一种固有量子属性。

随着泡利提出泡利不相容原理和乌伦贝克和古德斯密特提出电子的自旋概念之后, 人们对电子的自旋的理论研究逐渐深入, 背后的理论机制也很快浮出水面。

5. 薛定谔 - 泡利方程(Schrodinger-Pauli Equation)

薛定谔方程由埃尔温·薛定谔于 1926 年引入, 是量子力学领域的一大进步。它提供了一个波方程, 描述了系统的量子态随时间的演化。然而, 最初的薛定谔方程并未考虑像电子这样的粒子的固有角动量(自旋)或它们的磁性[5]。1925 年, 随着泡利提出不相容原理, 乔治·乌伦贝克和萨缪尔·古德斯密特发现了电子自旋等, 这一系列事件表明自旋是一个需要整合到量子力学中的基本属性[12][13]。尽管薛定谔方程在解释许多原子现象方面取得了成功, 但对于自旋和磁相互作用显著的系统来说是不够的。沃尔夫冈·泡利认识到了将自旋纳入量子力学的必要性, 并提出了薛定谔-泡利方程或者称泡利方程。该方程将非相对论性量子力学框架扩展到了包含自旋效应以及电子磁矩与外磁场相互作用的情形。这一方程为后来统一量子力学与狭义相对论的更全面的狄拉克方程奠定了基础。

在泡利方程中, 电子由一个两分量波函数(通常称为旋量) [15][16]来描述, 而不是薛定谔方程中使用的单分量波函数。这个波函数考虑了电子的两种可能自旋状态, $m_s = +1/2$ (自旋向上)和 $m_s = -1/2$ (自旋向下)。

泡利方程中的波函数写为, $\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$, 其中 ψ_1 和 ψ_2 分别表示电子处于自旋向上和自旋向

下的概率波振幅。泡利方程引入了泡利矩阵 σ 来描述自旋算符 $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \sigma$ 。这些矩阵是一组三个 2×2 的复数矩阵, 代表沿 x、y 和 z 轴的自旋角动量分量 σ_x 、 σ_y 和 σ_z :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

这些矩阵满足以下对易关系, $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k$, 其中 ϵ_{ijk} 是列维 - 奇维塔符号。

非相对论性电子在电磁场中的泡利方程给出为:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} A \right)^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc} \sigma \cdot B \right] \psi$$

其中: $\psi(\vec{r}, t)$ 是两分量旋量波函数, $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 是动量算符, e 是电子的电荷, m 是电子的质量, $A(\vec{r}, t)$ 是电磁场的矢势, $\phi(\vec{r}, t)$ 是电磁场的标势, $B = \nabla \times A$ 是磁场。

泡利方程包含几个关键项。项 $\frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} A \right)^2$ 代表了电子的动能, 其中考虑了电磁矢势 $A(\vec{r}, t)$ 的影响。

项 $e\phi$ 代表了电子在标势 ϕ 中的静电势能。项 $-\frac{e\hbar}{2mc} \sigma \cdot B$ 代表了电子的自旋磁矩与磁场 B 之间的相互作用。这一项对于解释诸如塞曼效应和自旋 - 轨道耦合等现象至关重要。

泡利方程明确地通过项 $\sigma \cdot B$ 引入了电子自旋与外磁场之间的相互作用。这种相互作用解释了几种重要的物理现象。

a) 塞曼效应: 在磁场存在下的光谱线分裂(塞曼效应)可以通过电子的自旋磁矩与外磁场的相互作用来解释。对于弱磁场, 分裂与磁场强度成正比, 泡利方程给出了比薛定谔方程更为准确的描述。

b) 斯特恩 - 格拉赫实验: 泡利方程为斯特恩 - 格拉赫实验的结果提供了理论基础, 实验中银原子束在不均匀磁场中由于电子的自旋成分而分裂成两条不同的路径。

泡利方程也有助于解释原子光谱中观测到的精细结构, 尤其是在氢原子中。精细结构的产生源自多种效应的结合, 包括电子自旋与其绕核轨道运动之间的相互作用导致了能级的分裂, 从而贡献于精细结构。虽然泡利方程是非相对论性的, 但它可以被视为一种近似, 包含了对薛定谔方程的第一阶相对论修正(通过自旋 - 轨道耦合)。

泡利方程可以从狄拉克方程的非相对论极限中推导出来, 后者是对电子的全相对论性描述。狄拉克方程自然包含了自旋, 并为描述电子提供了一个相对论框架。在考虑低能(非相对论性)极限时, 狄拉克方程简化为泡利方程, 其中自旋项作为相对论处理的结果而出现。泡利方程预测电子自旋的磁矩具有 g 因子为 2, 这与实验观察一致, 并且与狄拉克方程的预测相符。

6. 狄拉克方程(Dirac Equation)

到 1920 年代末期, 由薛定谔、海森堡等人提出的量子力学已经成功解释了许多原子物理学的现象。然而, 量子力学的核心——薛定谔方程是非相对论性的, 它没有考虑到阿尔伯特·爱因斯坦于 1905 年引入的狭义相对性原理[17]。薛定谔方程假定了时间和空间的不同处理方式(时间与空间坐标的地位不平等), 这与狭义相对论要求物理定律对所有惯性观察者相同以及时间与空间是统一的时空的一部分这一要求不一致。同时, 正如上一节所说, 薛定谔方程并没有自然地考虑电子的固有自旋及其相关的磁矩。尽管泡利方程在非相对论框架内包含了自旋, 但仍然缺乏一个全相对论性的处理。

保罗·狄拉克寻求制定一个既与量子力学又与狭义相对论相一致的波动方程。他的目标是找到一个

满足以下标准的方程:

a) 导数的一阶性: 与克莱因-戈登方程(一个用于自旋为 0 粒子的相对论性方程)不同, 后者在时间和空间导数上都是二阶的, 狄拉克希望找到一个在时间和空间导数上都是一阶的方程, 以保持与量子力学的概率解释的一致性。

b) 与狭义相对论相一致: 该方程应尊重狭义相对论的原则, 对时间和空间进行对称处理。

c) 考虑自旋: 该方程应当自然地包含电子的自旋, 并解释其磁性。

狄拉克 1928 年的开创性工作导致了现在所知的狄拉克方程的形成, 该方程满足了所有这些标准, 并彻底改变了我们对基本粒子的理解。

为了构建他的方程, 狄拉克引入了一组 4×4 矩阵, 称为伽玛矩阵, 记作 γ^μ (其中 $\mu = 0, 1, 2, 3$ 对应时间及三个空间维度)。这些矩阵满足克利福德代数: $\gamma^\mu, \gamma^\nu = \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\eta^{\mu\nu} I_4$, 其中 $\eta^{\mu\nu}$ 是闵可夫斯基度规, 具有符号 $diag(+, -, -, -)$ 。而 I_4 是 4×4 单位矩阵。这种结构确保了方程与狭义相对论相容。狄拉克方程中的波函数 ψ 是一个四分量的对象, 称为旋量。与薛定谔方程中的单分量波函数或泡利方程中的两分量旋量不同, 狄拉克旋量同时考虑了电子及其自旋, 以及反粒子的可能性。

狄拉克方程的具体形式为[18] [19]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (-i\hbar c \gamma^0 \gamma^i \partial_i + mc^2 \gamma^0) \psi$$

其中, ψ 是四分量旋量波函数, $\partial_i = \frac{\partial}{\partial x^i}$ 表示空间梯度, m 是电子静止质量。

狄拉克方程是一个描述自旋为 1/2 的粒子(例如电子)的相对论性波动方程。它在时间和空间导数上都是一阶的, 这与量子力学的概率解释相一致。方程自然地包含了电子的固有自旋。与薛定谔或泡利方程不同, 在后两者中自旋是人为引入或通过额外考虑加入的, 自旋及其磁矩直接从狄拉克方程的相对论性性质中产生。狄拉克方程正确地预测了电子的磁矩具有大约为 2 的 g 因子, 这一预测得到了实验观察的支持。这是对狄拉克理论的关键测试。

狄拉克方程比薛定谔方程更准确地描述了氢原子, 尤其是在解释氢原子光谱线的精细结构方面。精细结构来源于相对论修正和自旋-轨道耦合, 这些自然地包含在狄拉克方程中。

狄拉克方程还预测了负能态的存在。为了避免电子占据这些态的非物理情况, 狄拉克提出了“狄拉克海”的假设, 其中所有的负能态都被填充, 任何未被填充的态(即“空穴”)会表现为具有正能但带相反电荷的粒子——这就是正电子的理论预言。1932 年, 卡尔·安德森发现了正电子, 即电子的反粒子, 这为狄拉克的预言提供了实验验证[20]。这是狄拉克方程的第一个重大成功, 并确立了反物质的存在。

至此, 电子自旋的现代理论已经成熟, 一切与电子自旋相关的物理现象都能得到很好的理论解释, 这也给将来电子自旋在现代科技中的应用提供了坚实的理论基础。

7. 电子自旋在现代科技中的应用

电子自旋是电子的一个基本量子属性, 在现代科学和技术中有广泛的应用。自从 20 世纪 20 年代被发现以来, 电子自旋已经成为多个领域的核心部分, 包括量子力学、凝聚态物理、化学、材料科学, 以及新兴技术如量子计算和自旋电子学。下面, 我们将探索电子自旋在这些不同领域的详细应用。

a) 基础物理学与量子力学、磁性和磁性材料

在原子物理学中, 电子自旋在解释光谱线的精细结构中扮演着至关重要的角色。自旋-轨道耦合, 即电子自旋与其轨道运动之间的相互作用, 导致能量水平的分裂, 并引起原子光谱中观察到的光谱线分裂。塞曼效应, 即在磁场存在下光谱线的分裂, 是另一个直接与电子自旋相关的现象。电子自旋与外部

磁场之间的相互作用导致能量水平的分裂, 进而导致光谱线的可观察变化。泡利不相容原理指出, 没有两个电子可以占据相同的量子态, 包括自旋状态。这一原理是原子结构和周期表的基础, 它解释了电子在原子轨道中的排列以及元素的化学性质[21]。电子自旋也是理解铁磁性的核心, 铁磁性中电子的磁矩由于自旋之间的相互作用而平行排列。这种排列导致了铁、钴、镍等材料中观察到的宏观磁化现象。在反铁磁性材料中, 相邻电子的自旋反向排列, 相互抵消净磁化。理解这些材料中的自旋排列对于发展先进的磁性技术至关重要。电子自旋也解释了顺磁性, 其中材料在外加磁场的作用下因未配对电子自旋的排列而变得磁化。相比之下, 逆磁性材料由于电子自旋的配对而对外加磁场表现出微弱的排斥力。

b) 凝聚态物理、量子霍尔效应、超导性

自旋电子学, 或称为自旋电子学, 是一个新兴领域, 利用电子的自旋而非其电荷来进行信息处理。其中一个关键应用是在磁阻随机存取存储器(MRAM)中, 材料的电阻根据相邻层中电子自旋的相对方向而变化。巨磁阻效应(GMR)是在由交替的铁磁层和非磁性层组成的薄膜结构中观察到的一种量子力学磁阻效应。它彻底改变了磁存储设备, 促进了高密度硬盘的发展。自旋晶体管利用电子自旋来控制电流流动。与传统的基于电荷的晶体管相比, 这些器件承诺更低的功耗和更快的性能, 为半导体技术带来了潜在的突破。在强磁场作用下的二维电子系统中发生的量子霍尔效应中, 电子自旋在形成量化霍尔电导中起着关键作用。电子自旋与磁场之间的相互作用导致了朗道能级的形成和电导的量化。拓扑绝缘体是一种材料, 其表面可以导电, 而在内部则表现为绝缘体。表面态受到时间反转对称性的保护, 并且以电子自旋与动量锁定为特征, 使得自旋成为理解这些奇异量子态的关键特性。在常规超导体中, 具有相反自旋的电子对(库珀对)形成一个无阻流的凝聚态。自旋也在非常规超导体中发挥作用, 其中库珀对的配对机制和自旋状态可能与常规超导体中的简单 s 波配对不同。自旋电子学与超导性的结合是一个活跃的研究领域, 具有在量子计算和低功耗电子器件方面的潜在应用。理解自旋如何与超导态相互作用可能会带来新型超导器件的开发[22]。

c) 化学与材料科学

电子顺磁共振(EPR)光谱学 EPR 光谱学(或 ESR, 电子顺磁共振)是一种用于研究具有未配对电子的材料的技术。它在化学和生物化学中特别有用, 用于探究有机自由基、过渡金属配合物以及固体中的缺陷。EPR 用于研究金属蛋白和其他生物分子的电子结构, 为酶的功能和金属离子在生物过程中的作用提供了见解。电子自旋是分子磁性领域的核心, 该领域研究的是磁性分子, 其中磁性性质源于分子中未配对电子的自旋。这些分子在数据存储、分子电子学和量子计算方面具有潜在应用。单分子磁体(SMMs)是一类分子磁体, 它们在分子层面显示出磁滞现象。它们因其在高密度数据存储和作为量子计算中的量子比特的潜在用途而备受关注。自旋转换(SCO)化合物可以根据外部刺激(如温度、压力或光照)在高自旋和低自旋状态之间切换。这一特性使它们在传感器、记忆装置和智能材料中具有实用价值[23]。

d) 量子计算、量子位与量子信息、量子纠缠与量子隐形传态

在量子计算中, 量子位是量子信息的基本单位。电子自旋是量子位的最有前途的候选之一, 因为它具有明确定义的二元状态(自旋向上和自旋向下)以及较长的相干时间。自旋量子位可以通过磁场或电场进行操纵, 从而实现量子门操作和纠缠。硅基量子点中的自旋量子位是构建可扩展量子计算机的主要方法之一。硅是一种在半导体行业中得到充分理解的材料, 硅基自旋量子位的优点在于能够与现有的制造技术兼容。拓扑量子计算是一种旨在使用任意子(具有非阿贝尔统计特性的准粒子)的方法, 这些粒子的量子态受到局部扰动的拓扑保护。电子自旋在这些系统中起着关键作用, 特别是在创造和操纵马约拉纳费米子的过程中, 这些粒子可能是容错量子计算机的潜在构建块。电子自旋是创建纠缠态的自然选择, 其中两个电子的自旋以这样的方式相关联, 即一个自旋的状态会即时决定另一个自旋的状态, 无论它们之间的距离有多远。这一性质是量子隐形传态和其他量子通信协议的基础。基于自旋的纠缠也被用于量子

密码学中, 它为理论上不受窃听的安全通信渠道提供了基础[24]-[26]。

e) 医学与生物学应用

磁共振成像(MRI) MRI 技术是一种广泛使用的医学成像技术, 它依赖于核磁共振(NMR)的原理。电子自旋, 特别是与自旋相关的磁矩, 是 MRI 的间接但至关重要的因素, 因为该技术基于检测体内核(质子)的自旋状态。顺磁性对比剂, 具有未配对电子自旋, 通常用于 MRI 以增强图像对比度。这些对比剂会影响附近质子的弛豫时间, 提高 MRI 图像的清晰度和细节。磁粒子成像(MPI) MPI 技术是一项新兴的成像技术, 它使用超顺磁性纳米颗粒作为示踪剂。成像过程基于检测这些纳米颗粒的磁响应, 这直接与它们的电子自旋属性相关。MPI 在医学诊断中具有潜在应用, 包括癌症检测和心血管成像。电子自旋在生物化学中自由基反应的研究中起着根本性的作用。自由基, 具有未配对电子自旋, 参与许多生物过程, 包括氧化应激、酶催化和细胞信号传递。在光合作用和细胞呼吸过程中, 电子传递链涉及具有明确定义自旋状态的电子转移。理解这些自旋依赖的过程对于阐明生物体中能量转换的机制至关重要[23]。

f) 新兴技术和未来应用

电子自旋是量子传感器的核心, 这些传感器利用量子相干性和纠缠来实现超灵敏测量。这些传感器能够以前所未有的精度检测磁场、电场和温度, 应用于基础物理学、材料科学和医学诊断等领域。金刚石中的氮空位(NV)中心是基于自旋的量子传感器的一个突出例子。NV 中心的电子自旋状态对外部磁场高度敏感, 使其成为纳米尺度磁力计、生物成像和量子信息处理的理想选择。自旋电子学为非易失性存储设备提供了新的可能性, 这类设备可以在断电的情况下保留数据。自旋转移扭矩(STT)和自旋轨道扭矩(SOT)磁阻随机存取存储器(MRAM)是下一代存储技术的有前景候选, 它们结合了速度、耐用性和能源效率。基于自旋电流而非电荷电流运行的自旋电子学逻辑器件有望减少未来的计算系统的功耗并增加处理速度。这些器件可能导致基于自旋的处理器和集成电路的发展。自旋极化的扫描隧道显微镜(SP-STM)是一种强大的技术, 用于在原子尺度上成像表面的自旋结构。它结合了扫描隧道显微镜(STM)的高空间分辨率和自旋敏感性, 使研究磁性材料、自旋纹理和拓扑绝缘体成为可能。自旋分辨光电发射光谱这项技术允许研究材料的自旋依赖性电子结构。它提供了关于电子态的自旋极化的见解, 这对于理解和设计自旋电子学材料至关重要[27]。

电子自旋是一个基本的量子属性, 其应用遍及现代科学和技术的众多领域。从解释原子结构和磁性到在自旋电子学和量子计算等前沿技术中的核心地位, 电子自旋是一个推动创新和发现的关键概念。对电子自旋的持续探索不断开辟新的研究途径和技术发展, 预示着将在未来以深刻和意想不到的方式塑造科学的未来。

基金项目

本论文得到上海理工大学理学院引进人才科研启动经费以及 2023 年上海市教育委员会“上海高校青年教师培养资助计划”项目(编号: 10-24-341-003)的资助。

参考文献

- [1] Bohr, N. (1913) On the Constitution of Atoms and Molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **26**, 1-25. <https://doi.org/10.1080/14786441308634955>
- [2] Lakhtakia, A. (1996) *Models and Modelers of Hydrogen: Thales, Thomson, Rutherford, Bohr, Sommerfeld, Goudsmit, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, Sallhofer*. World Scientific Publishing.
- [3] Bohr, N. and Rosenfeld, L.J.H.C. (1963) On the Constitution of Atoms and Molecules; Papers of 1913 Reprinted from the *Philosophical Magazine*, with an Introduction by L. Rosenfeld. Munksgaard, W.A. Benjamin. <https://searchworks.stanford.edu/view/1398813>
- [4] de Broglie, L. (1970) The Reinterpretation of Wave Mechanics. *Foundations of Physics*, **1**, 5-15. <https://doi.org/10.1007/bf00708650>

-
- [5] Schrödinger, E. (1982) *Collected Papers on Wave Mechanics*. 3rd Edition, American Mathematical Society.
- [6] 喀兴林. 高等量子力学[M]. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 126-134.
- [7] Friedrich, B. and Herschbach, D. (2003) Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics. *Physics Today*, **56**, 53-59. <https://doi.org/10.1063/1.1650229>
- [8] Castelvechi, D. (2022) The Stern-Gerlach Experiment at 100. *Nature Reviews Physics*, **4**, 140-142. <https://doi.org/10.1038/s42254-022-00436-4>
- [9] Straumann, N. (2004) The Role of the Exclusion Principle for Atoms to Stars: A Historical Account. Invited Talk at the 12th Workshop on Nuclear Astrophysics.
- [10] Pauli, W. (1946) Nobel Lecture. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/pauli-lecture.pdf>
- [11] Pauli, W. (1925) Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik*, **31**, 765-783. <https://doi.org/10.1007/bf02980631>
- [12] Goudsmit, S. and Uhlenbeck, G.E. (1926) Over Het Roteerende Electron En de Structuur der Spectra. *Physica*, **6**, 273-290.
- [13] Uhlenbeck, G.E. and Goudsmit, S. (1926) Spinning Electrons and the Structure of Spectra. *Nature*, **117**, 264-265. <https://doi.org/10.1038/117264a0>
- [14] Robert, E. and Robert, R. (1985) *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. 2nd Edition, Wiley.
- [15] Goldstein, H. (1959) *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 109-118.
- [16] Pauli, W. (1927) Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons. *Zeitschrift für Physik*, **43**, 601-623. <https://doi.org/10.1007/bf01397326>
- [17] Einstein, A. (1905) Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Annalen der Physik*, **322**, 891-921. <https://doi.org/10.1002/andp.19053221004>
- [18] Abraham, P. (2002) *Inward Bound: Of Matter and Forces in the Physical World*. Clarendon Press.
- [19] Dirac Paul, A.M. (1982) *Principles of Quantum Mechanics*. International Series of Monographs on Physics. 4th Edition, Oxford University Press.
- [20] Penrose, R. (2004). *The Road to Reality*. Jonathan Cape.
- [21] Zettili, N. (2009) *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. 2nd Edition, Wiley.
- [22] Kittel, C. (2005) *Introduction to Solid State Physics*. 8th Edition, Wiley.
- [23] Bertrand, P. (2002) Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Chemistry and Biology. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, **14**, 115-154. doi:10.1002/cmr.a.10028
- [24] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [25] Vandersypen, L.M.K. and Chuang, I.L. (2005) Quantum Computing with Spins. *Reviews of Modern Physics*, **76**, 1037-1069. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.1037>
- [26] Nielsen, M.A. and Chuang, I.L. (2000) *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press.
- [27] Dietl, T. and Awschalom, D.D. (2013) *Spintronics: Fundamentals and Applications*. Academic Press.