《高等量子力学》第 11 讲

4. 轨道角动量

1）本征值与本征态

由经典定义，$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$

有轨道角动量算符 $\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}},\quad \hat{L}_i=\varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k,\quad i,j,k=1,2,3$，

由坐标动量对易关系 $\left[\hat{x}_i,\hat{x}_j\right]=0,\ \left[\hat{p}_i,\hat{p}_j\right]=0,\ \left[\hat{x}_i,\hat{p}_j\right]=i\hbar\delta_{ij}$，

可以证明 $\left[\hat{L}_i,\ \hat{L}_j\right]=\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{l},$

表明**轨道角动量算符满足一般角动量的定义**。

轨道角动量对应坐标空间的旋转，我们在坐标表象计算其本征值和本征态：

$$\hat{\vec{L}}=-i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla},\qquad \hat{L}_i=-i\hbar\varepsilon_{ijk}x_j\frac{\partial}{\partial x_k}$$

在球坐标系考虑转动较方便，

$$\hat{L}_x=i\hbar\left(sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+ctg\theta cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_y=-i\hbar\left(cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-ctg\theta sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\quad,$$

$$\hat{\vec{L}}^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right),$$

表明$\hat{\vec{L}}$只与角度θ,φ有关。

先考虑$\hat{L}_z$的本征方程。由于$\hat{L}_z$与θ无关，

$$\hat{L}_z\Phi(\varphi)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi)=L_z\Phi(\varphi),$$

考虑波函数的单值性条件和归一化，有

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots, \quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$ 。

再考虑 $\hat{\vec{L}}^2$ 的本征方程

$$\hat{\vec{L}}^2 Y(\theta,\varphi) = -\hbar^2 \left(\frac{1}{sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\theta,\varphi) = L^2 Y(\theta,\varphi),$$

考虑到 $\hat{\vec{L}}^2$ 对 θ,φ 的依赖没有交叉项，可用分离变量法求解，利用单值性和有限性条件，有

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0,1,2\cdots\infty$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_l^{|m|}(cos\theta) e^{im\varphi},$$

$P_l^{|m|}(x)$ 为连带 Legendre 多项式，磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$ 共 $2l+1$ 个。本征值 L^2 只与角量子数 l 有关，但本征态还与磁量子数有关，简并度 $g = 2l+1$。

由于 $\hat{\vec{L}}^2$ 的本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 中与 φ 有关的部分就是 $\hat{L}_z$ 的本征态，故 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 是 $\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z$ 共同本征态：

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi), \quad l = 0,1,2,\ldots\infty, \quad m = 0, \pm 1, \ldots \pm l$$ 。

由上面的分析，轨道角动量是一般角动量理论在坐标空间的实现，它是角动量的一部分，它的 l 取值只能是零和正整数，不能取半正整数。

2）本征态之间的关系

由一般角动量理论，只需知道一个本征态，就可以通过上升算符或者下降算符得到其它本征态。轨道角动量的本征态在球坐标系的表示

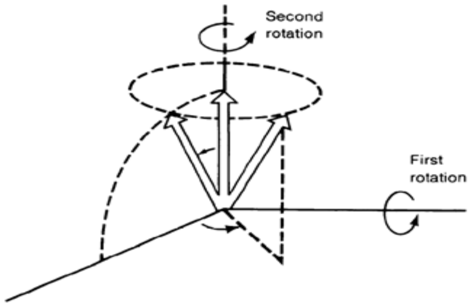
$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \langle \theta,\varphi | l,m \rangle,$$

与 $\theta = 0$ 方向的本征态

$$Y_{lm}(0,\varphi)=\langle 0,\varphi|l,m\rangle=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m0}$$

可通过转动联系起来。

如图，将归一化矢量$|0,\varphi\rangle$先绕 y 轴转动角度θ再绕 z 轴转动角度φ可得到归一化矢量$|\theta,\varphi\rangle$，



$$|\theta,\varphi\rangle=\hat{R}_z(\varphi)\hat{R}_y(\theta)|0,\varphi\rangle,$$

$$\begin{aligned}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)&=\langle l,m|\theta,\varphi\rangle=\langle l,m|\hat{R}_z(\varphi)\hat{R}_y(\theta)|0,\varphi\rangle\\&=\sum_{m'}\langle l,m|\hat{R}_z(\varphi)\hat{R}_y(\theta)|l,m'\rangle\langle l,m'|0,\varphi\rangle\\&=\sum_{m'}\langle l,m|\hat{R}_z(\varphi)\hat{R}_y(\theta)|l,m'\rangle Y_{lm'}^*(0,\varphi)\end{aligned},$$

因为 $$\langle l,m|\hat{R}_z(\varphi)=\langle l,m|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\varphi}=e^{-im\varphi}\langle l,m|$$

故 $$Y_{lm}^*(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}e^{-im\varphi}\langle l,m|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_y\varphi}|l,0\rangle。$$

5. 两个角动量的耦合

物理问题中常常考虑两个角动量的耦合，例如自旋轨道耦合。

考虑任意两个**独立**角动量$\hat{\vec{J}}_1$, $\hat{\vec{J}}_2$，

$$\begin{aligned}&\left[\hat{J}_{1i},\hat{J}_{1j}\right]=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_{1k},\quad \left[\hat{J}_{2i},\hat{J}_{2j}\right]=i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_{2k},\quad \left[\hat{J}_{1i},\hat{J}_{2j}\right]=0\\&J_1^2=j_1(j_1+1)\hbar^2,\quad J_{1z}=m_1\hbar,\qquad m_1=-j_1,\dots,j_1\\&J_2^2=j_2(j_2+1)\hbar^2,\quad J_{2z}=m_2\hbar,\qquad m_2=-j_2,\dots,j_2\end{aligned}。$$

两个角动量之和

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$$

是否还是一个角动量？容易证明：

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$$

故 $\hat{\vec{J}}$ **仍是一个角动量算符，称为总角动量**。本征值：

$$J^2 = j\left(j+1\right)\hbar^2,\quad J_z = m\hbar,\quad m = -j,\ldots j \text{。}$$

问题是，j, m 与 j_1, m_1，j_2, m_2 的关系如何？

1）两个表象

$\hat{\vec{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\vec{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 相互对易，有共同本征矢 $\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$，构成**无耦合表象，**有本征值：

$$\hat{\vec{J}}_1^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = j_1\left(j_1+1\right)\hbar^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle,\quad \hat{J}_{1z}\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = m_1\hbar\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}_2^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = j_2\left(j_2+1\right)\hbar^2\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle,\quad \hat{J}_{2z}\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle = m_2\hbar\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$$

$\hat{\vec{J}}_1^2, \hat{\vec{J}}_2^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z$ 相互对易，

$$\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z\right] = \left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{J}}_1^2\right] = \left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{J}}_2^2\right] = \left[\hat{J}_z, \hat{\vec{J}}_1^2\right] = \left[\hat{J}_z, \hat{\vec{J}}_2^2\right] = \left[\hat{\vec{J}}_1^2, \hat{\vec{J}}_2^2\right] = 0,$$

有共同本征矢 $\left|j_1 j_2 jm\right\rangle$，构成**有耦合表象**，有本征值：

$$\hat{\vec{J}}_1^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle = j_1\left(j_1+1\right)\hbar^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle,\quad \hat{\vec{J}}_2^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle = j_2\left(j_2+1\right)\hbar^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle$$

$$\hat{\vec{J}}^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle = j\left(j+1\right)\hbar^2\left|j_1 j_2 jm\right\rangle,\quad \hat{J}_z\left|j_1 j_2 jm\right\rangle = m\hbar\left|j_1 j_2 jm\right\rangle$$

需要把两个表象联系起来（表象变换），将 $\hat{\vec{J}}^2$, $\hat{J}_z$ 的本征值和本征态用 $\hat{\vec{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\vec{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$ 的本征值和本征矢表示。

在固定 j_1, j_2 时，由无耦合表象的完备性条件，

$$\sum_{m_1,m_2} |\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,| = 1,$$

有表象变换:

$$\underbrace{|\, j_1 j_2 jm \rangle}_{\text{有耦合表象基矢}} = \sum_{m_1,m_2} \underbrace{|\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle}_{\text{无耦合表象基矢}} \underbrace{\langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm \rangle}_{\text{Clebsch–Gordon系数}}$$

2）总角动量的本征值(j,m)

将上式用$\hat{J}_z$作用，

$$\hat{J}_z |\, j_1 j_2 jm \rangle = \sum_{m_1,m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm \rangle \left(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \right) |\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle,$$

$$m\hbar |\, j_1 j_2 jm \rangle = \sum_{m_1,m_2} (m_1 + m_2)\hbar \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm \rangle |\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$$

$$\sum_{m_1,m_2} (m - m_1 - m_2)\hbar \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm \rangle |\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle = 0$$

在无耦合表象中，基矢$|\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$是相互独立的，故上式存立的条件是每个基矢前的系数都必须等于零。即要么 CG 系数$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm \rangle$=0，要么$m = m_1 + m_2$。我们要求的就是不等于零的 CG 系数，因此

$$m = m_1 + m_2。$$

再考虑j的取值。设

$$j_{\min} \le j \le j_{\max}, \qquad j_{\max} = m_{\max} = (m_1)_{\max} + (m_2)_{\max} = j_1 + j_2。$$

由无耦合表象$|\, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$维数

$$D = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1),$$

与有耦合表象$|\, j_1 j_2 jm \rangle$维数

$$D = \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = j_{\max}^2 - j_{\min}^2 + 2j_{\max} + 1$$

相等，

$$(2j_1+1)(2j_2+1)=(j_1+j_2)^2-j_{\min}^2+2(j_1+j_2)+1,$$

$$j_{\min}^2=(j_1-j_2)^2,\quad j_{\min}=|j_1-j_2|。$$

故当 j_1, j_2 确定时，总角动量 $\hat{\vec{J}}^2$，$\hat{J}_z$ 的取值：

$$J^2=j(j+1)\hbar^2,\qquad j=|j_1-j_2|,\cdots,j_1+j_2,$$

$$J_z=m\hbar,\qquad m=m_1+m_2$$

3）总角动量的本征态 $|j_1j_2jm\rangle$

关键是如何求 CG 系数。不做一般讨论，有专门表可查。

例题 1：自旋轨道耦合。$\hat{\vec{J}}_1=\hat{\vec{L}},\quad \hat{\vec{J}}_2=\hat{\vec{S}},\quad \hat{\vec{J}}=\hat{\vec{L}}+\hat{\vec{S}}$

有耦合表象基矢 $|j_1j_2jm\rangle$：　$\left|l,\frac{1}{2},j,m\right\rangle$，

无耦合表象基矢 $|j_1m_1j_2m_2\rangle$：　$\left|l,m_l,\frac{1}{2},m_s\right\rangle$。

表象变换：

$$\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle=\sum_{m_l,m_s}C_{m_l,m_s}\left|l,m_l,\frac{1}{2},m_s\right\rangle=\sum_{m_l}\left[A_{m_l}\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+B_{m_l}\left|l,m_l,\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle\right]$$

由于

$$m_l=m-m_s$$

有

$$\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle=A\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+B\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle。$$

以下确定系数 A 和 B。

考虑 $\vec{J}^2$ 的本征方程

$$\vec{J}^2\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle=j(j+1)\hbar^2\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle$$

即

$$\left(\hat{\vec{L}}^2+\hat{\vec{S}}^2+2\hat{\vec{L}}\bullet\hat{\vec{S}}\right)\left(A\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+B\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle\right)$$
$$=j(j+1)\hbar^2\left(A\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+B\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle\right)$$
。

在S_z表象，算符

$$\hat{\vec{L}}^2+\hat{\vec{S}}^2+2\hat{\vec{L}}\bullet\hat{\vec{S}}=\begin{pmatrix}\hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_z & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_z\end{pmatrix},$$

其中$\hat{L}_\pm=\hat{L}_x\pm i\hat{L}_y$为轨道角动量上升、下降算符，态

$$\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\left|l,m-\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\begin{pmatrix}\left|l,m-\frac{1}{2}\right\rangle \\ 0\end{pmatrix},$$

$$\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle=\left|l,m+\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle=\begin{pmatrix}0 \\ \left|l,m+\frac{1}{2}\right\rangle\end{pmatrix}$$

将它们代入$\vec{J}^2$的本征方程，有

$$\begin{cases}A\left[\left(\hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_z\right)-j\left(j+1\right)\hbar^2\right]\left|l,m-\frac{1}{2}\right\rangle+B\hbar\hat{L}_-\left|l,m+\frac{1}{2}\right\rangle=0 \\ A\hbar\hat{L}_+\left|l,m-\frac{1}{2}\right\rangle+B\left[\left(\hat{\vec{L}}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_z\right)-j\left(j+1\right)\hbar^2\right]\left|l,m+\frac{1}{2}\right\rangle=0\end{cases}$$

即

$$\begin{cases}\left\{\left[\left(l\left(l+1\right)+\frac{3}{4}+m-\frac{1}{2}\right)-j\left(j+1\right)\right]A+\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)}B\right\}\left|l,m-\frac{1}{2}\right\rangle=0 \\ \left\{\sqrt{\left(l+m-\frac{1}{2}\right)\left(l-m+\frac{3}{2}\right)}A+\left[\left(l\left(l+1\right)+\frac{3}{4}-\left(m+\frac{1}{2}\right)\right)-j\left(j+1\right)\right]B\right\}\left|l,m+\frac{1}{2}\right\rangle=0\end{cases}$$

即

$$\left\{\begin{array}{l}\left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\frac{1}{2}\right)-j(j+1)\right]A+\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)}B=0\\ \sqrt{\left(l+m-\frac{1}{2}\right)\left(l-m+\frac{3}{2}\right)}A+\left[\left(l(l+1)+\frac{3}{4}-\left(m+\frac{1}{2}\right)\right)-j(j+1)\right]B=0\end{array}\right. \to A,B$$

最后得到：当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，归一化后的表象变换

$$\underbrace{\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle}_{\text{有耦合表象}}==\underbrace{\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}}_{CG}\underbrace{\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle}_{\text{无耦合表象}}+\underbrace{\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}}_{CG}\underbrace{\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle}_{\text{无耦合表象}},$$

同理，当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时的表象变换

$$\left|l\frac{1}{2}jm\right\rangle=-\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\left|l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle+\sqrt{\frac{l+m-\frac{1}{2}}{2l+1}}\left|l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle。$$

例题 2：两个电子的自旋耦合。

$$\hat{\vec{s}}=\hat{\vec{s}}_1+\hat{\vec{s}}_2,\quad s_1=s_2=1/2,\ s_{1z}=s_{2z}=-1/2,\ 1/2$$

$$s=\left|s_1-s_2\right|,\ldots s_1+s_2=\begin{cases}0, & s_z=0\\ 1, & s_z=1,0,-1\end{cases}。$$

无耦合表象的基矢 $\left|j_1m_1j_2m_2\right\rangle$：

$$\left|s_1s_{1z}s_2s_{2z}\right\rangle=\left|s_1s_{1z}\right\rangle\left|s_2s_{2z}\right\rangle=\begin{cases}\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle\\ \left|\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\right\rangle\end{cases}$$

有耦合表象的基矢$\left|j_1 j_2 jm\right\rangle$：

$$\left|s_1 s_2 s s_z\right\rangle = \begin{cases} \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}11\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}10\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}1-1\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}00\right\rangle \end{cases}$$

由类似于例题 1 的方法，可将有耦合表象的基矢用无耦合表象表示。

对于$s=1$，自旋三重态

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

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle + \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\right),$$

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

对于$s=0$，自旋单态

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle - \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\right)。$$