Chapter 6

角动量耦合

6.1 电子的轨道角动量与自旋角动量的耦合

在之前的学习中，我们分别研究了自旋1/2粒子的自旋自由度和粒子的空间自由度. 对粒子的完整描述当然应该同时包括空间和自旋（内部）自由度. 为此我们需要的基矢是

$$|\mathbf{r}, \pm\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\pm\rangle \tag{6.1}$$

一个粒子的量子态在这个坐标加自旋S_z表象下可以写为

$$|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}\mathbf{r}(\psi_1(\mathbf{r})|\mathbf{r}, +\rangle + \psi_2(\mathbf{r})|\mathbf{r}, -\rangle) \tag{6.2}$$

波函数可写成

$$\langle\mathbf{r}|\alpha\rangle = \psi_1(\mathbf{r})|+\rangle + \psi_2(\mathbf{r})|-\rangle \tag{6.3}$$

表示成二分量形式:

$$\begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \tag{6.4}$$

也称旋量波函数(spinor wavefunction). $\psi_{1,2}(\mathbf{r})$分别是粒子在$\mathbf{r}$处出现，同时自旋朝上（朝下）的几率幅密度. 满足

$$\int \mathrm{d}r(|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2) = 1 \tag{6.5}$$

这一推广并不奇怪. 在处理一维问题时，坐标表象基矢是$|x\rangle$. 我们自然地推广到三维空间，基矢为$|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle$.

$$|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\psi(x, y, z)|x, y, z\rangle \tag{6.6}$$

其中$|x, y, z\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$. 一维的完备性关系$\int dx|x\rangle\langle x| = 1$变成

$$\int dxdydz|x, y, z\rangle\langle x, y, z| = 1 \tag{6.7}$$

原子中的电子既有轨道角动量又有自旋角动量，它们的矢量和为总角动量：$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. 即各分量满足: $L_\alpha + S_\alpha = J_\alpha$，$\alpha = x, y, z$. 在量子力学里面我们要注意: 轨道角动量算符作用到空间运动状态，而自旋算符作用到自旋状态. 可以这样表示:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \otimes 1 + 1 \otimes \mathbf{S} \tag{6.8}$$

‘1’分别表示位置空间和自旋空间的单位算符.

设想我们计算一个由$\mathbf{S},\mathbf{L}$构成的物理量$F=S_zL_z$作用到$|\alpha\rangle$

$$\langle\mathbf{r}|S_zL_z|\alpha\rangle=S_z(\hat{L}_z\psi_1(\mathbf{r})|+\rangle+\hat{L}_z\psi_2(\mathbf{r})|-\rangle)=\frac{\hbar}{2}\hat{L}_z\psi_1(\mathbf{r})|+\rangle-\frac{\hbar}{2}\hat{L}_z\psi_2(\mathbf{r})|-\rangle) \tag{6.9}$$

这里用到$\langle\mathbf{r}|L_z|\psi\rangle=\hat{L}_z\psi(\mathbf{r})$. 上式可以写成$S_z$表象下旋量形式

$$\langle\mathbf{r}|F|\alpha\rangle=\begin{pmatrix}\hbar/2 & 0\\ 0 & -\hbar/2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{L}_z\psi_1(\mathbf{r})\\ \hat{L}_z\psi_2(\mathbf{r})\end{pmatrix} \tag{6.10}$$

或者

$$\langle\mathbf{r}|F|\alpha\rangle=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\hat{L}_z & 0\\ 0 & -\hat{L}_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1(\mathbf{r})\\ \psi_2(\mathbf{r})\end{pmatrix} \tag{6.11}$$

根据Dirac相对论性电子运动方程，中心力场中运动的电子具有自旋轨道耦合能:

$$\xi(r)\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}=\xi(r)\frac{J^2-L^2-S^2}{2}, \tag{6.12}$$

其中

$$\xi(r)=\frac{1}{2\mu^2c^2r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}, \tag{6.13}$$

因此我们关心$\mathbf{J}$!

由于$[L_\alpha,S_\alpha]=0$, （不同自由度对易）, 易证

$$[J_x,J_y]=[L_x,L_y]+[S_x,S_y]=i\hbar J_z. \tag{6.14}$$

即满足角动量基本对易式，并且$[J^2,J_z]=0$. 这表明总角动量也是一种”角动量”.

由前面讲过的代数法:

- J^2的本征值为$j(j+1)\hbar,j$为正整数，或半整数.
- J_z的本征值为$m_j\hbar,m_j=j,j-1,\cdots,-j+1,-j$.

要描述$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$, 我们需要知道$J^2,L^2,S^2$. 它们是否彼此对易, 或具有共同本征态? 容易看到

$$[J^2,L^2]=[L^2+S^2+2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S},L^2]=0,\quad S^2=\frac{3\hbar^2}{4} \tag{6.15}$$

它们确实彼此对易.

由于角向总共的自由度为4，还需一个与它们对易的物理量构成完全集, 那就是J_z:

$$[J_z,L^2]=[L_z+S_z,L^2]=0,\quad [J_z,S^2]=0 \tag{6.16}$$

所以J^2,L^2,S^2,J_z构成描述角动量自由度的完全集.

但这不是唯一的构成力学量完全集的方式，完全集也可以是L^2,L_z,S^2,S_z. 但它们与$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$不是全都对易:

$$[L_z,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}]\neq 0,\qquad [S_z,\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}]\neq 0, \tag{6.17}$$

这导致描述自旋轨道耦合能不方便.

现在我们来求J^2,J_z,L^2,S^2的共同本征态, 记为$|\phi\rangle$.

由于角动量与径向运动无关，我们写空间运动的波函数时只考虑角向部分. 先写出$|\phi\rangle$的旋量波函数的一般形式

$$\langle\mathbf{n}(\theta,\varphi)|\phi\rangle=c_1\phi_1(\theta,\varphi)|+\rangle+c_2\phi_2(\theta,\varphi)|-\rangle=\begin{pmatrix}c_1\phi_1(\theta,\varphi)\\ c_2\phi_2(\theta,\varphi)\end{pmatrix}. \tag{6.18}$$

c_1,c_2,ϕ_1,ϕ_2待定.

$|+\rangle, |-\rangle$可以更广义地写为$|s, m_s\rangle$, $s = 1/2$是自旋量子数, m_s是z分量量子数, 前者$|1/2, 1/2\rangle$, 后者就是$|1/2, -1/2\rangle$. 还可以写为χ_{m_s}.

上式可以这样理解：电子的空间运动用坐标表象表述，而它的自旋状态用S_z表象描述. $c_1\phi_1$是电子位于(θ, φ)且自旋向上的几率振幅. 其中我们要求ϕ_1和ϕ_2的模方对立体角积分归一，于是根据6.5, 有$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

首先$|\phi\rangle$是L^2的本征态，本征值是$l(l+1)\hbar^2$.

$$L^2|\phi\rangle = l(l+1)\hbar^2|\phi\rangle \tag{6.19}$$

因此

$$\langle \mathbf{n}(\theta, \varphi)|\phi\rangle = c_1 Y_{lm_1}|+\rangle + c_2 Y_{lm_2}|-\rangle \tag{6.20}$$

也就是

$$|\phi\rangle = c_1|l, m_1\rangle|+\rangle + c_2|l, m_2\rangle|-\rangle = c_1|l, m_1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + c_2|l, m_2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \tag{6.21}$$

其次，$|\phi\rangle$是J_z的本征态，本征值是$m_j\hbar$.

$$J_z|\phi\rangle = m_j\hbar|\phi\rangle \tag{6.22}$$

即

$$\begin{aligned} & (\hat{L}_z + S_z)(c_1 Y_{lm_1}|+\rangle + c_2 Y_{lm_2}|-\rangle) \\ = \; & c_1 m_1 \hbar Y_{lm_1}|+\rangle + c_2 m_2 \hbar Y_{lm_2}|-\rangle + \frac{\hbar}{2} c_1 Y_{lm_1}|+\rangle - \frac{\hbar}{2} c_2 Y_{lm_2}|-\rangle \\ = \; & (m_1 + \frac{\hbar}{2}) c_1 Y_{lm_1}|+\rangle + (m_2 - \frac{\hbar}{2}) c_2 Y_{lm_2}|-\rangle \end{aligned} \tag{6.23}$$

所以令$m_1 = m, m_2 = m+1$,则$m_j = m + \frac{1}{2}$，就可以满足(6.22).

最后$|\phi\rangle$是J^2的本征态，本征值必须写成$j(j+1)\hbar$的形式，j为整数或半整数.

$$J^2|\phi\rangle = j(j+1)\hbar^2|\phi\rangle \tag{6.24}$$

考虑$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z$, 在$S_z$表象下，利用Eq.(6.11)

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = \frac{\hbar}{\mathbf{2}}\begin{pmatrix} L_z & L_x - iL_y \\ L_x + iL_y & -L_z \end{pmatrix} \tag{6.25}$$

利用

$$\begin{aligned} (L_x - iL_y)Y_{lm+1} &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar Y_{lm} \\ (L_x + iL_y)Y_{lm} &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar Y_{lm+1} \end{aligned}$$

我们可以计算出

$$\begin{aligned} \langle \theta, \varphi|J^2|\phi\rangle &= L^2(c_1 Y_{lm}|+\rangle + c_2 Y_{lm+1}|-\rangle) + S^2(c_1 Y_{lm}|+\rangle + c_2 Y_{lm+1}|-\rangle) \\ &+ 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}(c_1 Y_{lm}|+\rangle + c_2 Y_{lm+1}|-\rangle) \end{aligned}$$

在S_z表象下写为

$$\begin{aligned} \langle \theta, \varphi|J^2|\phi\rangle &= (l(l+1)\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2)\begin{pmatrix} c_1 Y_{lm} \\ c_2 Y_{lm+1} \end{pmatrix} \\ &+ \hbar^2 \begin{pmatrix} c_1 m Y_{lm} + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} c_2 Y_{lm} \\ c_1\sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm+1} - c_2(m+1) Y_{lm+1} \end{pmatrix} \\ &= j(j+1)\hbar^2 \begin{pmatrix} c_1 Y_{lm} \\ c_2 Y_{lm+1} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

显然

$$
\begin{aligned}
c_1 m + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} c_2 &= \lambda c_1 \\
c_1 \sqrt{(l-m)(l+m+1)} - c_2(m+1) &= \lambda c_2
\end{aligned} \tag{6.26}
$$

其中$\lambda = j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}$.

这是关于c_1, c_2的线性齐次方程，或本征方程. 易得

$$
\lambda_1 = l, \tag{6.27}
$$

对应的本征态为

$$
\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} \tag{6.28}
$$

归一化得

$$
c_1 = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}, c_2 = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}. \tag{6.29}
$$

另一个本征值

$$
\lambda_2 = -l-1, \tag{6.30}
$$

归一化得

$$
c_1 = -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}, c_2 = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} \tag{6.31}
$$

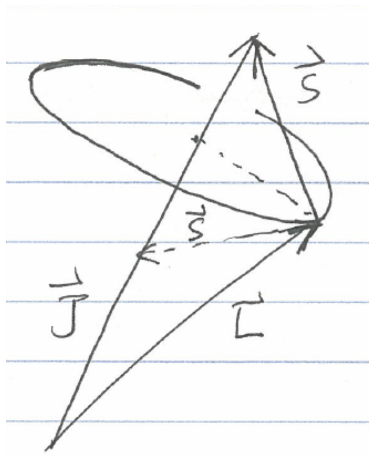

Figure 6.1: 角动量耦合示意图: 总角动量的大小可以比轨道角动量大，也可以比它小.

对于$\lambda = l, j(j+1) = (l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}), j = l + \frac{1}{2}$, 可理解为$\mathbf{L}$与$\mathbf{S}$同向.

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{n}(\theta,\varphi)|\phi\rangle &= \sqrt{\tfrac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm}|+\rangle + \sqrt{\tfrac{l-m}{2l+1}} Y_{lm+1}|-\rangle \\
&= \tfrac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{lm+1} \end{pmatrix} \equiv \phi_{ljm_j}
\end{aligned}
$$

这个旋量波函数按习惯通常写为ϕ_{ljm_j}. 其转置复共轭是对应左本征矢的旋量波函数

$$
\langle \phi|\mathbf{n}(\theta,\varphi)\rangle = \frac{1}{2l+1}\left(\sqrt{l+m+1} Y_{lm}^*, \sqrt{l-m} Y_{lm+1}^*\right) = \phi_{ljm_j}^\dagger \tag{6.32}
$$

可以直接利用Dirac记号记为$|lsjm_j\rangle, (j=l+1/2)$, $s=1/2$是电子自旋量子数.

$$|lsjm_j\rangle = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}|l,m,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}|l,m+1,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \tag{6.33}$$

对于$\lambda=-l-1, j=l-\frac{1}{2}$,可理解为$\mathbf{L}$与$\mathbf{S}$ 反向!

$$\langle \mathbf{n}(\theta,\varphi)|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix} -\sqrt{l-m}Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1}Y_{lm+1}\end{pmatrix}$$

这个旋量波函数按还是写为ϕ_{ljm_j}, 只不过$j=l-1/2$. 其厄密共轭$\phi^\dagger_{ljm_j}$描述对偶的左矢.

我们也可以把它记为$|lsjm_j\rangle, (j=l-1/2)$

$$|lsjm_j\rangle = -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}|l,m,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}|l,m+1,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \tag{6.34}$$

J^2, J_z, L^2, S^2的共同本征矢满足正交归一性关系

$$\langle lsjm_j|l's'j'm'_j\rangle = (\phi_{ljm_j}, \phi_{l'j'm'_j}) = \int d\Omega \phi^\dagger_{ljm_j}\phi_{l'j'm'_j} = \delta_{ll'}\delta_{jj'}\delta_{m_jm'_j} \tag{6.35}$$

$\phi^\dagger_{ljm_j}\phi_{l'j'm'_j}$ 按矩阵乘法进行. 利用球谐函数的正交归一性容易证明.