角动量：轨道，自旋与总角动量

Angular Momentum: Orbital, Spin, and Total

角动量理论系列讲义，第三篇：本征值理论，自旋与测量，角动量合成与选择定则

RongYu

角动量理论系列讲义

2026.8.9

目录

导言 4

I 从旋转生成元到一般角动量理论 5

1 从旋转生成元到角动量 6

1.1 回顾空间旋转生成元 6

1.2 角动量的物理意义 6

2 一般角动量理论 8

2.1 角动量代数 8

2.2 角动量本征态 9

2.3 升降算符 10

2.4 角动量量子数 11

2.5 与群表示的联系 13

II 轨道角动量 14

3 轨道角动量 15

3.1 空间旋转对波函数的作用 15

3.2 轨道角动量算符 16

3.3 轨道角动量的本征值问题 17

3.4 球谐函数 17

3.5 中心势与轨道角动量 18

III 自旋角动量与测量 20

4 自旋角动量 21

4.1 为什么需要自旋 . . . 21
4.2 一般自旋 . . . 21
4.3 自旋 1/2 . . . 22
4.4 Pauli 算符与自旋算符 . . . 22
4.5 自旋态的几何表示: Bloch 球 . . . 23

5 自旋的测量与物理表现 25

5.1 Stern–Gerhlach 实验 . . . 25
5.2 自旋磁矩 . . . 26
5.3 Larmor 进动与二能级系统 . . . 26

IV 总角动量与角动量合成 28

6 轨道角动量, 自旋角动量与总角动量 29

6.1 轨道空间与自旋空间 . . . 29
6.2 旋转对完整量子态的作用 . . . 29
6.3 总角动量 . . . 30

7 一般角动量合成 32

7.1 两个角动量系统 . . . 32
7.2 非耦合表象 . . . 32
7.3 耦合表象 . . . 33
7.4 Clebsch–Gordan 系数 . . . 33
7.5 与群表示的联系 . . . 35

V 算符的旋转性质与选择定则 36

8 角动量与算符的旋转性质 37

8.1 标量算符与矢量算符 37

8.2 球分量 38

8.3 球张量算符 38

9 Wigner–Eckart 定理与选择定则 40

9.1 Wigner–Eckart 定理的思想 40

9.2 角动量选择定则 40

9.3 与宇称选择定则的结合 41

VI 典型物理应用与全篇总结 42

10 典型物理应用 43

10.1 氢原子与中心势 43

10.2 Zeeman 效应 43

10.3 自旋–轨道耦合 44

10.4 原子中的角动量耦合 45

11 全篇总结 47

导言

《角动量理论》系列的前两篇完成了一次完整的数学铺垫.第一篇《三维空间旋转与 SO(3)》研究空间旋转本身: 旋转矩阵, 群 SO(3), 轴角与 Euler 角参数化, 无穷小旋转, 生成元 G_i 与 Lie 代数 $\mathfrak{so}(3)$, 对易关系 $[G_i, G_j] = \varepsilon_{ijk} G_k$, 以及指数映射 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{n}, \theta) = \mathrm{e}^{\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{G}}$. 第二篇三空间旋转在 Hilbert 空间中的表示》把这一整套结构搬进量子力学的态空间: 群表示 $\boldsymbol{R} \mapsto \hat{U}(\boldsymbol{R})$, 幺正旋转算符, 自伴生成元 $\hat{\boldsymbol{J}}$, 对易代数 $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$, 指数形式 $\hat{U}(\boldsymbol{n}, \theta) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}/\hbar}$, 并因 SO(3) 的全局结构引入 SU(2) 双覆盖, 由二维表示得到 Pauli 矩阵与 S 型生成元. 前两篇自始至终只讨论这些对象作为" 旋转表示生成元" 的数学结构, 刻意没有赋予它们物理意义.

本篇是系列的收尾: 正式讨论这些数学结构在量子力学中的物理意义. 主线为

一般角动量理论 $\longrightarrow$ 轨道角动量 $\longrightarrow$ 自旋角动量 $\longrightarrow$ 总角动量 $\longrightarrow$ 角动量合成 $\longrightarrow$ 选择定则 $\longrightarrow$ 物理应用

前两篇的抽象旋转生成元, 在本篇中分别成为轨道角动量 (外部空间旋转的生成元), 自旋角动量 (内部自由度旋转的生成元) 与总角动量 (完整态空间上空间旋转的生成元); Pauli 矩阵与 S 型生成元则获得自旋算符的物理身份, 并支撑 Stern–Gerhlach 实验, Bloch 球与二能级系统等物理内容. 全篇分六部分: 第 1–2 节建立一般角动量理论 (不区分轨道与自旋, 只从对易代数出发推出本征值结构); 第 3 节讨论轨道角动量在位置表象中的实现与球谐函数; 第 4–5 节讨论自旋角动量及其测量 (Stern–Gerhlach 实验, 磁矩, Larmor 进动); 第 6–7 节把两者统一为总角动量, 并建立一般角动量合成 (Clebsch–Gordan 系数); 第 8–9 节研究算符的旋转性质与 Wigner–Eckart 定理, 导出选择定则; 第 10 节用氢原子, Zeeman 效应与自旋–轨道耦合检验前面的理论, 第 11 节把三篇串成一条完整逻辑链.

三篇合起来回答三个逐层深入的问题: 空间旋转本身具有怎样的数学结构? 这种旋转结构如何进入量子力学的 Hilbert 空间? 这些抽象旋转生成元在真实量子系统中具有怎样的角动量物理意义? 本篇回答最后一个问题.

Part I

从旋转生成元到一般角动量理论

本部分把前两篇的旋转生成元赋予角动量的物理意义, 然后完全不区分轨道角动量与自旋, 只从角动量代数 $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$ 出发, 用纯代数方法 (升降算符, 范数非负性) 推出本征值结构: $j(j+1)\hbar^2$ 与 $m\hbar$, 量子化条件 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$, 以及固定 j 的 $2j+1$ 个状态构成旋转群的一个不可约表示.

内容概要

- 理解旋转生成元具有角动量的物理意义: 旋转对称性产生角动量守恒, 生成元自伴因而是可观测量.
- 掌握一般角动量算符的定义与 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 的性质, 会证明 $[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_i] = 0$.
- 会完整推导升降算符的代数, 最高权态, 最低权态与量子化条件, 得到本征值 $\hbar^2 j(j+1)$ 与 $m\hbar$.
- 理解固定 j 的 $2j+1$ 个状态构成旋转群的一个不可约表示空间, 与第二篇的表示论衔接.

1

从旋转生成元到角动量

1.1 回顾空间旋转生成元

第二篇已经建立的结论,本篇不再重新推导, 只作为起点:

第二篇的结论

Hilbert 空间中的连续空间旋转由一组三个自伴生成元产生:

$$\hat{U}(\boldsymbol{n},\theta)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}/\hbar},\qquad \hat{\boldsymbol{J}}^{\dagger}=\hat{\boldsymbol{J}},\qquad [\hat{J}_i,\hat{J}_j]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k;$$

有限旋转由生成元经指数映射得到, 生成元的对易关系完全由空间旋转群的结构决定 (第二篇第 3–4 节). 本篇的全部内容都建立在这三条公式之上.

这套结构是纯粹的数学: 生成元 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 由旋转算符的无穷小展开定义, 我们没有说过它代表任何物理量. 本篇第一步就是回答: 这三个自伴生成元在物理上是什么?

1.2 角动量的物理意义

角动量的物理意义有三层, 每一层都由前两篇的结构直接得出.

第一, 角动量是空间旋转的生成元. 空间各向同性要求把物理系统整体旋转后动力学不变, 这等价于旋转算符与 Hamilton 量对易: $[\hat{U}(\boldsymbol{\theta}),\hat{H}]=0$ 对一切 $\boldsymbol{\theta}$ 成立; 在无穷小层面这压缩为生成元与 Hamilton 量对易: $[\hat{J}_i,\hat{H}]=0$ $(i=1,2,3)$. 由量子 Noether 定理 (空间转动与角动量守恒一章), 连续对称性的生成元就是守恒量: 空间各向同性产生角动量守恒. 因此 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的物理身份是: 空间旋转的生成元, 同时也是旋转不变系统的守恒量. 这与动量是空间平移的生成元, 能量是时间平移的生成元完全平行.

第二, 角动量同时又是可观测量. 生成元是自伴算符 (第二篇第 3.3 节), 自伴算符具有实本征值并支撑测量理论, 因而 $\hat{J}_1,\hat{J}_2,\hat{J}_3$ 每个分量都对应一个可测量. 对称性的数学对象与可测量的物理量重合, 这是连续对称性理论最深刻的地方: 几何的对称性信息, 变成了

关于系统的可测量信息.

第三, 角动量与经典角动量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p}$ 对应. 经典力学中角动量是位形空间中的矢量; 量子层面, 空间旋转生成元在位置表象中的实现正是 $\hat{\boldsymbol{x}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$ (第 3 节将详细展开), 而自旋部分没有经典对应. 因此" 角动量" 一词涵盖三类对象: 轨道角动量, 自旋角动量与总角动量; 它们的共同身份是旋转生成元, 共同代数是对易关系 $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$. 本篇第 2 节先研究这条代数本身.

2

一般角动量理论

这一部分先完全不区分轨道角动量和自旋,只研究满足角动量代数的一般算符. 所有结论都只从代数结构推出, 因此同时适用于轨道角动量, 自旋与总角动量.

2.1 角动量代数

Def. 1 一般角动量算符

设 $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ 是 Hilbert 空间上的三个自伴算符. 若它们满足角动量代数

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \mathrm{i}\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k, \qquad i, j, k = 1, 2, 3, \tag{2.1}$$

则称 $\hat{\boldsymbol{J}} = (\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3)$ 为角动量算符.

定义没有规定 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 是轨道角动量, 自旋还是它们的和: 这条代数关系是全部角动量理论的出发点. 由对易关系, 不同分量不能同时取确定值, 例如 $[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = \mathrm{i}\hbar \hat{J}_3$ 给出不确定关系 $\Delta J_1 \Delta J_2 \geq \frac{1}{2}\hbar |\langle \hat{J}_3 \rangle|$; 与位置-动量不确定关系形式相同, 差别在于这里的对易子本身又是一个可观察量, 而不是常数.

Def. 2 角动量平方算符

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 := \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2.$$

它是自伴且非负的算符: 对任意归一化态 $|\psi\rangle$, $\langle\psi|\hat{\boldsymbol{J}}^2|\psi\rangle = \left\|\hat{J}_1|\psi\rangle\right\|^2 + \left\|\hat{J}_2|\psi\rangle\right\|^2 + \left\|\hat{J}_3|\psi\rangle\right\|^2 \geq 0$, 故本征值不小于零.

Prop. 1 角动量平方与各分量对易

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_i] = 0, \qquad i = 1, 2, 3.$$

因此角动量的大小与任意一个分量的投影可以同时取确定值.

Pf 用恒等式 $[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$ 展开:

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{J}_i]=\sum_j\Big(\hat{J}_j[\hat{J}_j,\hat{J}_i]+[\hat{J}_j,\hat{J}_i]\hat{J}_j\Big)=\mathrm{i}\hbar\sum_{j,k}\varepsilon_{jik}(\hat{J}_j\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_j).$$

记末项求和为 S. 交换求和指标 $j\leftrightarrow k$: 括号内对称不变, 而 $\varepsilon_{kij}=-\varepsilon_{jik}$ (奇置换), 故 $S=-S$, 于是 $S=0$. □

2.2 角动量本征态

Def. 3 相容算符组

约定取 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 为相容算符组: 由上一命题它们对易; 三个分量彼此不对易, 只能选入一个. 第 3 方向的选取只是约定 – 空间各向同性使任何结论在重命名坐标后不变; 若实验存在特殊方向 (例如外磁场方向), 才需要把量子化轴与之对齐.

Def. 4 共同本征态

记 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 的归一化共同本征态为 $|\lambda,m\rangle$:

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2|\lambda,m\rangle=\lambda|\lambda,m\rangle,\qquad \hat{J}_3|\lambda,m\rangle=m\hbar|\lambda,m\rangle.$$

暂时不把 λ 写成 $\hbar^2j(j+1)$: 允许取值正是要推导的结论.

以下的任务不是解微分方程: 只用对易关系, 自伴性与范数的非负性, 就能确定 λ 与 m 的允许取值.

Lem. 1 磁量子数的有界性

对给定的 λ, m 满足

$$\lambda\geq m^2\hbar^2,$$

故 m 既不能无限增大也不能无限减小.

Pf 对共同本征态取期望值: $\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2=\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{J}_3^2$, 左边是两个范数平方之和, 非负; 右边用本征方程得 $\lambda-m^2\hbar^2$. 两式相等, 即得 $\lambda\geq m^2\hbar^2$. □

2.3 升降算符

Def. 5 升降算符

定义

$$\hat{J}_\pm := \hat{J}_1 \pm \mathrm{i}\hat{J}_2.$$

由 $\hat{J}_1, \hat{J}_2$ 自伴, $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp$: 二者互为伴随, 本身不是自伴算符. 它们是计算工具, 不直接对应测量.

Prop. 2 升降算符的对易关系

$$[\hat{J}_3, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\,\hat{J}_\pm, \qquad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\,\hat{J}_3, \qquad [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_\pm] = 0.$$

Pf 第一条: $[\hat{J}_3, \hat{J}_1] = \mathrm{i}\hbar\hat{J}_2$, $[\hat{J}_3, \hat{J}_2] = -\mathrm{i}\hbar\hat{J}_1$, 故 $[\hat{J}_3, \hat{J}_+] = [\hat{J}_3, \hat{J}_1] + \mathrm{i}[\hat{J}_3, \hat{J}_2] = \mathrm{i}\hbar\hat{J}_2 + \hbar\hat{J}_1 = \hbar\hat{J}_+$; 减号同理. 第二条直接展开: $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = [\hat{J}_1 + \mathrm{i}\hat{J}_2, \hat{J}_1 - \mathrm{i}\hat{J}_2] = -\mathrm{i}[\hat{J}_1, \hat{J}_2] + \mathrm{i}[\hat{J}_2, \hat{J}_1] = -2\mathrm{i}[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 2\hbar\hat{J}_3$. 第三条由 $[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_1] = [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_2] = 0$ 与对易子的线性得到. □

Prop. 3 升降算符的作用

若 $\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle$ 非零, 则它仍是 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 的本征态 (本征值 λ), 且是 $\hat{J}_3$ 的本征态, 本征值 $(m \pm 1)\hbar$:

$$\hat{J}_+ |\lambda, m\rangle \propto |\lambda, m+1\rangle, \qquad \hat{J}_- |\lambda, m\rangle \propto |\lambda, m-1\rangle.$$

Pf 对 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$: 由 $[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_\pm] = 0$, $\hat{\boldsymbol{J}}^2(\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle) = \lambda\,\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle$. 对 $\hat{J}_3$: 由 $[\hat{J}_3, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm$, $\hat{J}_3(\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle) = (\hat{J}_\pm\hat{J}_3 \pm \hbar\hat{J}_\pm) |\lambda, m\rangle = (m \pm 1)\hbar\,\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle$. □

升降算符把磁量子数提高或降低一个单位而保持角动量平方不变, 形成阶梯结构. 阶梯必然在某处终止: 由引理 2.2, m 有界, 反复作用 $\hat{J}_+$ 有限步后必然遇到 $\hat{J}_+$ 作用为零的态.

Prop. 4 两个乘积恒等式

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3, \qquad \hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_3^2 - \hbar\hat{J}_3.$$

Pf 直接展开 $\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_1 + \mathrm{i}\hat{J}_2)(\hat{J}_1 - \mathrm{i}\hat{J}_2) = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 - \mathrm{i}[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3$; 第二条取伴随或对称展开. □

Thm. 1　最高权态与本征值 λ

存在最高权态 $|\lambda, j\rangle$ (磁量子数记作 j), 满足 $\hat{J}_+ |\lambda, j\rangle = 0$, 且

$$\lambda = \hbar^2 j(j+1).$$

Pf　由 m 的上界, 反复作用 $\hat{J}_+$ 有限步后到达满足 $\hat{J}_+ |\lambda, j\rangle = 0$ 的态. 其范数平方为零:

$$0 = \left\| \hat{J}_+ |\lambda, j\rangle \right\|^2 = \left\langle \lambda, j \middle| \hat{J}_- \hat{J}_+ \right\rangle \lambda, j = \left\langle \lambda, j \middle| (\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_3^2 - \hbar \hat{J}_3) \right\rangle \lambda, j = \lambda - \hbar^2 j^2 - \hbar^2 j,$$

故 $\lambda = \hbar^2 j(j+1)$. □

Prop. 5　最低权态

存在最低权态 $|\lambda, m_{\min}\rangle$, 满足 $\hat{J}_- |\lambda, m_{\min}\rangle = 0$, 且 $m_{\min} = -j$.

Pf　由 m 的下界, 最低权态存在. 其范数平方:

$$0 = \left\| \hat{J}_- |\lambda, m_{\min}\rangle \right\|^2 = \left\langle \lambda, m_{\min} \middle| (\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar \hat{J}_3) \right\rangle \lambda, m_{\min} = \lambda - \hbar^2 m_{\min}^2 + \hbar^2 m_{\min}.$$

代入 $\lambda = \hbar^2 j(j+1)$ 得 $m_{\min}(m_{\min} - 1) = j(j+1)$, 解为 $m_{\min} = -j$ 或 $m_{\min} = j + 1$; 后者超过最高权态的磁量子数, 与阶梯结构矛盾, 舍去. □

2.4　角动量量子数

Thm. 2　量子化条件

角动量量子数 j 只能取非负整数或半整数:

$$j = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\ \ldots;$$

对给定的 j, 磁量子数取

$$m = -j,\ -j+1,\ \ldots,\ j-1,\ j,$$

共 $2j + 1$ 个值.

Pf　从最高态 $m = j$ 出发, 每作用一次 $\hat{J}_-$ 使 m 减小 1, 到达最低态 $m = -j$ 共 N 步:

$j-N=-j$, 即 $2j=N$ 是非负整数. 因此 j 只能取上述值; m 从 $-j$ 到 j 每步加 1, 共 $2j+1$ 个取值. □

Cor. 1 最终本征方程

把共同本征态改记为 $|j,m\rangle$:

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\,|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\,|j,m\rangle\,, \qquad \hat{J}_3\,|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle\,.$$

导出过程只用了对易关系, 自伴性与范数非负性, 没有求解任何微分方程, 也没有指定 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的具体身份; 因此这套本征值结论对轨道角动量, 自旋与总角动量同时成立.

Prop. 6 归一化升降公式

对 $m=j,j-1,\ldots,-j$,

$$\hat{J}_+\,|j,m\rangle = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\;|j,m+1\rangle\,, \tag{2.2}$$

$$\hat{J}_-\,|j,m\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\;|j,m-1\rangle\,. \tag{2.3}$$

Pf 由乘积恒等式: $|C_+(j,m)|^2 = \left\langle j,m\middle|\hat{J}_-\hat{J}_+\right\rangle j,m = \hbar^2[j(j+1)-m(m+1)] = \hbar^2(j-m)(j+m+1)$; 取非负实数的相位约定即得. 降算符同理. 边界 $m=j$ 与 $m=-j$ 处公式自动给出 $\hat{J}_+\,|j,j\rangle = 0$ 与 $\hat{J}_-\,|j,-j\rangle = 0$, 与最高权态, 最低权态的定义一致. □

角动量的大小与投影: 由最终本征方程, $|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$, 沿第 3 方向的投影为 $m\hbar$. 即使取最大投影 $m=j$, 仍有 $j\hbar < \hbar\sqrt{j(j+1)}$: 第三分量的最大可能值严格小于角动量的大小. 如果三个分量能同时取确定值, 投影应恰好达到大小; 两者不相等, 正是三个分量不能同时确定的体现. 经典图像是角动量矢量绕第 3 方向进动, 尖端画出一个圆环: 投影固定, 另外两个分量不断变化. 对 $j=\frac{1}{2}$: $|\boldsymbol{J}| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \approx 0.866\hbar$, 最大投影 $\frac{1}{2}\hbar$; 对 $j=1$: $|\boldsymbol{J}| = \sqrt{2}\hbar \approx 1.41\hbar$, 最大投影 $\hbar$.

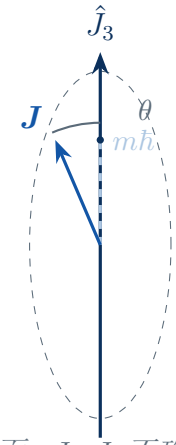


图 1: 角动量的锥面图像: 对确定的 j 与 m, 角动量矢量长度 $\hbar\sqrt{j(j+1)}$ 与第三方向投影 $m\hbar$ 确定, 但横向分量不确定; 经典图像是矢量沿以 $\hat{J}_3$ 为轴的圆锥面进动. 最大投影 $j\hbar$ 严格小于矢量长度.

2.5 与群表示的联系

把本征值理论的结果与第二篇的群表示论衔接起来.对给定的 j, 记

$$\mathscr{H}_j = \mathrm{Span}\{|j,j\rangle, |j,j-1\rangle, \ldots, |j,-j\rangle\},$$

由量子化条件, $\dim \mathscr{H}_j = 2j+1$, 且基矢正交归一 $\langle j,m'|j,m\rangle = \delta_{m'm}$ (自伴算符不同本征值的本征态自动正交). 旋转算符 $\hat{U}(\boldsymbol{R}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{\theta}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}/\hbar}$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 对易, 因而不改变 j, 只在固定 j 的空间内混合不同的 m:

$$\hat{U}(\boldsymbol{R})\,|j,m\rangle = \sum_{m'=-j}^{j} \mathscr{D}^{j}_{m'm}(\boldsymbol{R})\,|j,m'\rangle, \qquad \mathscr{D}^{j}_{m'm}(\boldsymbol{R}) = \left\langle j,m'\middle|\hat{U}(\boldsymbol{R})\right\rangle j,m.$$

于是固定 j 的一组状态构成旋转群 (整数 j 是 SO(3), 半整数 j 是 SU(2)) 的一个不可约表示空间: 旋转算符在 $\mathscr{H}_j$ 上的矩阵 $\mathscr{D}^j$ 是不可约的 (没有非平凡不变子空间), 不同 j 对应不同的不可约表示, 表示空间的维数 $2j+1$ 与角动量多重态的状态数一致. 2π 旋转的行为也由 j 决定: 在 $\mathscr{H}_j$ 上, $\hat{U}(\boldsymbol{n}, 2\pi) = (-1)^{2j}\hat{I}$ (因为 $\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}/\hbar$ 与 $\hat{J}_3/\hbar$ 幺正等价, 本征值为 $m = -j, \ldots, j$, 而 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi m} = (-1)^{2m} = (-1)^{2j}$). 整数 j 回到恒等算符, 半整数 j 差一个负号 – 这正是第二篇 SU(2) 双覆盖的内容在角动量本征值语言下的重现. 本篇只需建立这种对应, 不展开一般表示分类理论.

Part II

轨道角动量

本部分讨论角动量代数在空间自由度上的具体实现: 从空间旋转对波函数的作用出发, 得到轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{x}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$, 研究它的本征值问题, 引入球谐函数作为 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数, 并说明中心势场中角向与径向的分离.

内容概要

- 掌握旋转算符在位置表象中的作用 $(\hat{U}(\boldsymbol{R})\psi)(\boldsymbol{x}) = \psi(\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{x})$, 并由无穷小旋转导出 $\hat{\boldsymbol{L}} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{x} \times \nabla$.
- 会验证 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 满足角动量代数, 掌握其球坐标形式.
- 理解轨道角动量量子数 ℓ 只能取整数: 波函数单值性要求 m 为整数.
- 掌握球谐函数的本征方程, 基本结构与正交归一, 理解中心势场中的角向-径向分离.

3

轨道角动量

3.1 空间旋转对波函数的作用

考虑无自旋粒子的单分量波函数 $\psi(\boldsymbol{x}) = \langle \boldsymbol{x}|\psi\rangle$.空间旋转把整个系统 (连同波函数图形) 主动转动: 转动后的波函数在点 $\boldsymbol{x}$ 的取值, 等于原波函数在转动前的对应点 $\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{x}$ 处的取值 (第二篇第 2 节):

$$(\hat{U}(\boldsymbol{R})\psi)(\boldsymbol{x}) = \psi(\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{x}). \tag{3.1}$$

出现逆矩阵的原因是主动约定: 态本身转动了 $\boldsymbol{R}$, 在新坐标点 $\boldsymbol{x}$ 处询问振幅, 需要回到原来对应的点 $\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{x}$. 现在取无穷小旋转, 用第一篇的展开 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{n},\mathrm{d}\theta)\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x} + \mathrm{d}\theta(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{x}) + O(\mathrm{d}\theta^2)$:

$$(\hat{U}(\boldsymbol{n},\mathrm{d}\theta)\psi)(\boldsymbol{x}) = \psi\big(\boldsymbol{x} - \mathrm{d}\theta\,\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{x}\big) = \psi(\boldsymbol{x}) - \mathrm{d}\theta\,(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{x})\cdot\nabla\psi(\boldsymbol{x}) + O(\mathrm{d}\theta^2).$$

另一方面, 第二篇的无穷小展开给出同一算符的代数形式: $(\hat{U}(\boldsymbol{n},\mathrm{d}\theta)\psi)(\boldsymbol{x}) = \big(1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\theta\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}\big)\psi(\boldsymbol{x}) + O(\mathrm{d}\theta^2)$. 两种表达式对任意 $\boldsymbol{n}$ 与任意 ψ 相等, 故

$$\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}\,\psi(\boldsymbol{x}) = -\mathrm{i}\hbar\,\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{x}\times\nabla)\psi(\boldsymbol{x}).$$

把 $\boldsymbol{n}$ 取遍三个坐标方向, 即得轨道角动量算符的位置表象:

Prop. 1　轨道角动量算符

对无自旋粒子, 空间旋转的生成元在位置表象中实现为

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -\mathrm{i}\hbar\,\boldsymbol{x}\times\nabla = \hat{\boldsymbol{x}}\times\hat{\boldsymbol{p}}, \qquad \hat{L}_i = \varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k,$$

其中 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ 是动量算符. 轨道角动量是经典角动量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p}$ 的直接量子化: 同一个矢量公式, 位置与动量换成对应算符.

Pf 上述推导: 波函数是坐标的标量函数, 无穷小旋转下波函数的变化只来自坐标的搬动; 把几何的展开与代数的展开逐项对照, 一阶项给出 $\boldsymbol{n} \cdot \hat{\boldsymbol{J}} = -\mathrm{i}\hbar\, \boldsymbol{n} \cdot (\boldsymbol{x} \times \nabla)$, 对三个方向 $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{e}_i$ 分别取值即得. □

轨道角动量描述波函数在外部空间中的旋转: 它依赖粒子的位置与动量, 是经典角动量的量子版本. 这是角动量代数的第一个具体实现.

3.2 轨道角动量算符

Prop. 2 轨道角动量满足角动量代数

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = \mathrm{i}\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k.$$

Pf 直接计算 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, 用 $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$ 与基本对易关系 $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij}$: 展开的四项中只有两项非零, $[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] = \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\, \hat{y}\hat{p}_x$, $[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y = \mathrm{i}\hbar\, \hat{x}\hat{p}_y$, 故 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \mathrm{i}\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_z$; 循环置换得其余. □

轨道角动量与位置, 动量的对易关系为 $[\hat{x}_i, \hat{L}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k$, $[\hat{p}_i, \hat{L}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{p}_k$ (位置与动量是矢量算符, 第二篇/矢量算符一节); 同分量对易, 如 $[\hat{z}, \hat{L}_z] = 0$. 由第 2 节的一般理论, $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 对易, 有共同本征函数.

在球坐标 (r, θ, ϕ) 中, 轨道角动量化为角向微分算符:

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}, \qquad \hat{\boldsymbol{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \tag{3.2}$$

$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 的角向微分形式 (除 $1/r^2$ 因子外) 正是球坐标 Laplace 算子的角度部分. 由恒等式 $\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{\boldsymbol{x}}^2\hat{\boldsymbol{p}}^2 - (\hat{\boldsymbol{x}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})^2 + \mathrm{i}\hbar\,\hat{\boldsymbol{x}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$ 也可以不借助球坐标直接得到相同结果; 本篇直接采用(3.2)作为本征值问题的出发点.

3.3 轨道角动量的本征值问题

由第 2 节的一般角动量理论, $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数满足 $\hat{\boldsymbol{L}}^2\psi = \ell(\ell+1)\hbar^2\psi$, $\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi$, 其中 ℓ 原则上可取整数或半整数, $m = -\ell, \dots, \ell$. 轨道角动量还要满足额外的约束: 它在坐标空间有具体实现, 本征函数是单值波函数. 由 $\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial\phi$, 本征方程 $-\mathrm{i}\hbar\,\partial\psi/\partial\phi = m\hbar\psi$ 给出 ϕ 依赖 $e^{\mathrm{i}m\phi}$; 波函数的单值性要求 $\psi(\phi+2\pi) = \psi(\phi)$, 故 m 必须为整数, 从而轨道角动量量子数只能取

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

内禀自旋没有坐标空间的波函数, 不受单值性约束, 因此可以取半整数值 (第 4 节). 这是代数结论 (j 可整数或半整数) 与轨道实现 (只能整数) 的差别所在: ” 整数或半整数” 对任何满足对易关系的算符成立, ” 轨道只能取整数” 还使用了轨道波函数的单值性, 不能只靠对易关系推出.

3.4 球谐函数

由(3.2), $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数满足偏微分方程

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \ell(\ell+1)\right]Y_{\ell m}(\theta,\phi) = 0, \qquad -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Y_{\ell m} = m\hbar\,Y_{\ell m}.$$

Def. 1 球谐函数

满足上述方程的归一化函数 $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ 称为球谐函数 (spherical harmonics), $\ell = 0, 1, 2, \dots$, $m = -\ell, \dots, \ell$, 满足

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell m}, \qquad \hat{L}_z Y_{\ell m} = m\hbar\,Y_{\ell m},$$

以及正交归一与完备性:

$$\int Y^*_{\ell' m'} Y_{\ell m}\,\mathrm{d}\Omega = \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}, \qquad \sum_{\ell,m} Y_{\ell m}(\theta,\phi)Y^*_{\ell m}(\theta',\phi') = \delta(\Omega-\Omega').$$

球谐函数的基本结构可以由最高磁量子数函数出发得到. 由 $\hat{L}_+ Y_{\ell\ell} = 0$ 与 ϕ 依赖 $e^{\mathrm{i}\ell\phi}$, 解得 $Y_{\ell\ell} \propto e^{\mathrm{i}\ell\phi}\sin^\ell\theta$; 归一化后

$$Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!}\sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell)!}{4\pi}}\, e^{\mathrm{i}\ell\phi}\sin^\ell\theta,$$

其余 $Y_{\ell m}$ 由降算符逐级作用得到 (第 2.3 节的归一化升降公式在函数层面的实现). 前几阶为

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm\mathrm{i}\phi}.$$

球谐函数之所以自然出现在具有旋转对称性的三维问题中, 原因在于它们是 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数: 旋转对称性要求物理量按角动量量子数分类, 而角动量在坐标空间的本征函数正是球谐函数. 在旋转下, 球谐函数按第 2.5 节的表示矩阵混合: $Y_{\ell m}(\boldsymbol{R}^{-1}\hat{\boldsymbol{x}}) = \sum_{m'} \mathscr{D}^\ell_{m'm}(\boldsymbol{\theta}) Y_{\ell m'}(\hat{\boldsymbol{x}})$, 固定 ℓ 的 $2\ell+1$ 个球谐函数构成旋转群的一个不可约表示空间. 不同量子数的角向分布不同: $\ell=0$ 各向同性, $\ell=1$ 有偶极花样, $\ell=2$ 有四极花样, 节点数随 ℓ 增加.

3.5 中心势与轨道角动量

粒子在中心势场 $V(r)$ ($r=|\boldsymbol{x}|$) 中运动, Hamilton 量为 $\hat{H} = \hat{\boldsymbol{p}}^2/2m + V(r)$. 势能只依赖 $|\boldsymbol{x}|$, 在转动下不变; 动能 $\hat{\boldsymbol{p}}^2$ 是标量, 也与旋转算符对易. 因此系统具有完整旋转对称性: $[\hat{U}(\boldsymbol{R}), \hat{H}] = 0$ 对一切 $\boldsymbol{R}$ 成立, 等价于 $[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}] = 0$: 轨道角动量守恒.

旋转对称性使定态可以按角动量量子数分类: 能量本征函数取分离变量的形式

$$\psi_{n\ell m}(\boldsymbol{x}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\phi),$$

其中径向函数 $R_{n\ell}$ 满足径向方程 ($\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 的本征值 $\ell(\ell+1)\hbar^2$ 以离心势 $\ell(\ell+1)\hbar^2/2mr^2$ 的形式进入):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right] R_{n\ell}(r) = E\, R_{n\ell}(r).$$

角向部分对所有中心势场相同, 由球谐函数承载; 每个能级有 $(2\ell+1)$ 重磁简并, 因为旋

转把 $Y_{\ell m}$ 混合而不改变能量. 这套结构是第 10 节氢原子问题的基础. 中心势场保持空间各向同性但破坏空间均匀性, 故角动量守恒而动量一般不守恒.

Part III

自旋角动量与测量

本部分正式赋予第二篇中的 SU(2) 二维表示, Pauli 矩阵与 S 型生成元物理意义: 自旋是粒子的内禀角动量, 不是经典自转; 自旋 1/2 的二维自旋空间, 沿任意方向的自旋分量, 自旋态的 Bloch 球表示, Stern–Gerhlach 实验与空间量子化, 自旋磁矩与 Larmor 进动.

内容概要

- 理解自旋为什么必要: 轨道角动量无法解释的实验事实; 自旋不是经典自转.
- 掌握自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 与 Pauli 算符的关系 $\hat{S}_i = \hbar\hat{\sigma}_i/2$, 沿任意方向 $\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 的本征值恒为 $\pm\hbar/2$.
- 掌握 Bloch 球: 纯态与布洛赫向量, 旋转在球面上的刚体作用, 以及它不表示经典旋转方向.
- 掌握 Stern–Gerhlach 实验的物理: 空间量子化, 投影测量, 自旋磁矩与 Larmor 进动.

4

自旋角动量

4.1 为什么需要自旋

轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{x}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$ 由位置与动量构造, 只能取整数量子数 ℓ. 但实验发现存在轨道角动量无法解释的量子自由度. 最直接的证据是 Stern–Gerhlach 实验 (第 5.1 节): 银原子基态轨道角动量为零 ($\ell = 0$), 通过非均匀磁场后却分裂为两束, 说明存在一个与空间坐标无关的内禀磁矩, 它只能来自内部自由度. 此外, 反常 Zeeman 效应 (第 10.2 节) 的光谱分裂也无法仅用整数 ℓ 解释.

由此引入自旋: 粒子具有内禀角动量 $\hat{\boldsymbol{S}}$, 与位置, 动量无关. 必须强调两点. 第一, 自旋不是粒子在空间中的经典自转: 若把电子当作半径为 r_e 的小球, 要得到角动量 $\hbar/2$, 表面线速度将远超光速; 自旋没有经典对应. 第二, 自旋是一种内禀量子自由度: 它生活在与空间坐标独立的内部空间中, 由离散指标标记 (例如二分量旋量), 但它同样满足一般角动量代数 (第 2 节): $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k$. 因此第 2 节的全部本征值结论直接适用于自旋.

4.2 一般自旋

自旋量子数 s 由第 2 节的量子化条件决定: $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$. 自旋空间 $\mathscr{H}_s = \mathrm{Span}\{|s,s\rangle, \ldots, |s,-s\rangle\}$ 是 $2s+1$ 维的, 以 $|s, m_s\rangle$ 为基, 满足

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle, \qquad \hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle .$$

不同自旋对应 SU(2) 的不同不可约表示: 第二篇已建立 SU(2) 有维数 $1, 2, 3, \ldots$ 的不可约表示 ($j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$ 对应 $2j+1$ 维), 现在这些抽象表示获得物理意义 – 自旋 s 的粒子, 其内部自由度状态空间正是 SU(2) 的 $(2s+1)$ 维不可约表示空间, 旋转算符在其中的实现为 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}/\hbar}$. 粒子按自旋分类: 自旋 0 (介子, 标量场), 自旋 $\frac{1}{2}$ (电子, 质子, 中子, 夸克), 自旋 1 (光子, ρ 介子), 自旋 $\frac{3}{2}$, 2 等; 本篇主要研究自旋 1/2.

4.3 自旋 1/2

自旋 1/2 是最重要的情况, 也是第二篇二维表示的对象. 自旋空间是二维的, 两个基本自旋态 $|+\rangle \equiv \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$ 与 $|-\rangle \equiv \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$ 是 $\hat{S}_z$ 的本征态:

$$\hat{S}_z\,|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\,|\pm\rangle\,.$$

沿任意单位方向 $\boldsymbol{n}$ 的自旋分量为 $\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. 由 Pauli 代数 $(\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 = \hat{I}$ (第二篇第 8.2 节), 本征值 q 满足 $q^2 = 1$, 故 $\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 的本征值恒为 $\pm\hbar/2$, 与方向无关: 方向选择本征态, 不选择本征值. 这正是 Stern–Gerhlach 装置沿任意取向测量自旋都只得到两束的依据.

自旋态在旋转下按第二篇的二维表示变换: 绕轴 $\boldsymbol{n}$ 转动 θ 的自旋旋转算符为

$$\hat{U}_{\text{spin}}(\boldsymbol{n},\theta) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}/\hbar} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2} = \cos\frac{\theta}{2}\,\hat{I} - \mathrm{i}\sin\frac{\theta}{2}\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

其中第二个等号用了 $(\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 = \hat{I}$. 转 2π 得到 $-\hat{I}$: 自旋态整体变号, 但射线不变; 这一符号在干涉实验中可观测 (中子干涉仪), 是自旋 1/2 的标志性特征, 其数学根源是 SU(2) 对 SO(3) 的双覆盖 (第二篇第 7 节).

4.4 Pauli 算符与自旋算符

第二篇建立了 Pauli 矩阵的纯数学性质; 本篇赋予它们物理身份. 在自旋 1/2 的标准基 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 下, Pauli 算符是

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

自旋算符与 Pauli 算符的关系是

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_i. \tag{4.1}$$

两者的区别是量纲: Pauli 算符 $\hat{\sigma}_i$ 无量纲 (本征值 ±1), 是" 自旋的方向投影" 的抽象; 自旋算符 $\hat{S}_i$ 有角动量量纲 (本征值 $\pm\hbar/2$), 是可观测量. 由 $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2\mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ (第二篇) 立即

得 $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k$: 自旋算符满足角动量代数.

$\hat{\sigma}_3$ 的本征值与本征态: $\hat{\sigma}_3 |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$. 沿任意方向 $\boldsymbol{n} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$, 算符 $\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 的本征旋量为 (解 $(\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}} - \hat{I})|\chi_+\rangle = 0$)

$$|\chi_+\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\sin(\theta/2) \end{pmatrix}, \qquad |\chi_-\rangle = \begin{pmatrix} -\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2) \end{pmatrix},$$

对应的投影算符为 $\hat{P}_{\boldsymbol{n},\pm} = \frac{1}{2}(\hat{I} \pm \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})$, 满足幂等与正交 ($\hat{P}^2 = \hat{P}$, $\hat{P}_+\hat{P}_- = 0$).

4.5 自旋态的几何表示: Bloch 球

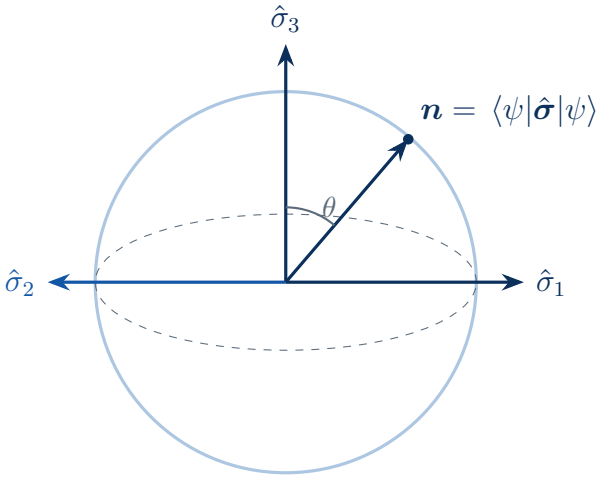
自旋 1/2 的态空间是二维的, 全部自旋态可以画在一个球面上: Bloch 球. 任意归一化自旋纯态 (吸收整体相位) 写成

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|+\rangle + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\sin\frac{\theta}{2}|-\rangle, \qquad 0 \le \theta \le \pi, \quad 0 \le \phi < 2\pi.$$

两个实参数 (θ, ϕ) 恰好是单位球面上一点的球坐标. 自旋期望值为

$$\langle\psi|\hat{\boldsymbol{\sigma}}|\psi\rangle = (\sin\theta\cos\phi,\ \sin\theta\sin\phi,\ \cos\theta),$$

正是该点的单位向量: 态 $|\psi\rangle$ 的自旋沿方向 $\boldsymbol{n} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ 取确定值 $+\hbar/2$ ($\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}|\psi\rangle = |\psi\rangle$). 因此每个纯态对应球面一点; 整体相位不被记录; 两个正交态对应球面直径的两端.



纯态在球面上, 混合态在球内

图 2: Bloch 球: 自旋 1/2 的每个纯态对应球面一点, 坐标 (θ, ϕ) 即自旋方向; 布洛赫向量 $\boldsymbol{r} = \langle\psi|\hat{\boldsymbol{\sigma}}|\psi\rangle$ 是该点的单位向量. 球面是纯态, 球内是混合态; SU(2) 旋转在球面上实现为刚体旋转. 不要把球面方向误解为粒子真实的经典旋转方向.

更一般地, 由 Pauli 分解 (第二篇第 8.2 节), 任意自旋 1/2 密度算符唯一写成

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(\hat{I} + \boldsymbol{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}), \qquad \boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3, \quad \|\boldsymbol{r}\| \le 1,$$

布洛赫向量 $\boldsymbol{r} = \langle\rho|\hat{\boldsymbol{\sigma}}|\rho\rangle$. 纯态对应 $\|\boldsymbol{r}\| = 1$ (球面), 最大混合态 $\boldsymbol{r} = 0$ (球心); $\hat{\rho}$ 的本征值 $(1 \pm \|\boldsymbol{r}\|)/2$ 保证正性 $\|\boldsymbol{r}\| \le 1$. 幺正旋转作用在密度算符上使 $\boldsymbol{r} \mapsto R(\boldsymbol{n}, \theta)\boldsymbol{r}$: SU(2) 旋转在 Bloch 球上就是刚体旋转 (第 5.3 节给出磁场中进动的实例). 必须强调: Bloch 球上的方向记录的是态的量子信息 (振幅比与相对相位), 不是粒子在空间中的经典旋转方向; 自旋 1/2 粒子并不绕某轴转动.

5

自旋的测量与物理表现

5.1 Stern--Gerhlach 实验

Stern–Gerhlach (SG) 实验直接揭示自旋的存在. 装置: 银原子炉发出原子束, 穿过非均匀磁场, 落在感光板上. 非均匀磁场是关键: 均匀磁场只使磁矩进动, 只有场强随位置变化时, 原子才受到依赖磁矩取向的净力. 磁矩沿 z 方向 ($\partial B_z/\partial z \neq 0$) 的梯度力 $F_z = \mu_z \, \partial B_z/\partial z$ 正比于 μ_z.

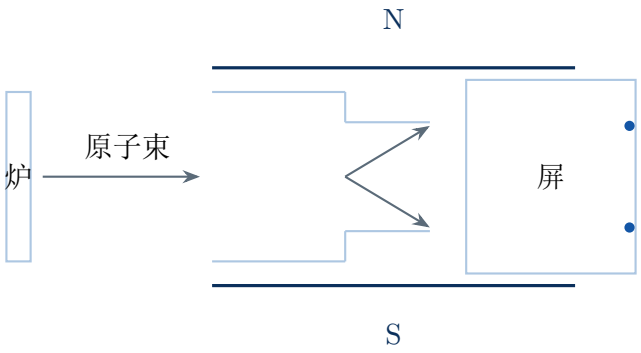


图 3: Stern–Gerhlach 装置: 银原子束穿过非均匀磁场 (上方 N 极, 下方 S 极, 磁场随位置变化), 因 μ_z 只有两个取值而分裂为两束, 在屏上形成两条分离的亮线.

实验结果: 原子束分裂为两束, 而不是连成一片. 银原子基态轨道角动量 $\ell = 0$, 轨道磁矩为零; 若磁矩来自轨道电流, 经典预期 μ_z 连续分布, 感光板上应是一条连续亮带. 观测到的两束说明 μ_z 只能取两个分立值: 自旋沿 z 的投影 $\hat{S}_z$ 只取 $\pm\hbar/2$, 即 $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$. 推论的链条: 两束 $\Rightarrow$ 两个取值 $\Rightarrow 2s+1 = 2 \Rightarrow s = 1/2$. 这是空间量子化的最直接证据, 也是自旋作为内禀角动量的操作性定义.

需要强调: SG 装置实现的是投影测量 – 把 $\boldsymbol{n} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 的两个本征值映射为空间上可分辨的两束粒子, 测量后原子处于对应的本征态 – 而不是对预先存在的经典自旋方向的被动读取. 验证方式是串联两个取向不同的 SG 装置: 第二个装置对同一批原子的输出依赖第一个装置的测量结果, 这正是" 测量改变状态" 的量子投影公设的体现.

5.2 自旋磁矩

自旋角动量与磁矩成正比. 对电子,

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{g\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}\hat{\boldsymbol{S}}, \qquad g \approx 2, \tag{5.1}$$

其中 $\mu_{\mathrm{B}} = \mathrm{e}\hbar/2m_e$ 是 Bohr 磁子, g 是 g 因子 (对电子约为 2, 由 Dirac 方程预言, 实验给出微小的反常修正). 类比: 轨道磁矩与轨道角动量的关系为 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_L = -(e/2m_e)\hat{\boldsymbol{L}} = -\mu_{\mathrm{B}}\hat{\boldsymbol{L}}/\hbar$ ($g_L = 1$); 自旋的 $g = 2$ 意味着自旋磁矩比同样大小的轨道角动量产生的磁矩大一倍, 这是反常 Zeeman 效应的根源. 磁矩与角动量的比例系数称为旋磁比 $\gamma = -g\mu_{\mathrm{B}}/\hbar$.

自旋磁矩与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 的相互作用能为 $\hat{H}_{\mathrm{int}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\boldsymbol{B}$. 对沿 $\boldsymbol{n}$ 方向的均匀磁场 B:

$$\hat{H}_{\mathrm{int}} = \frac{g\mu_{\mathrm{B}}B}{2}\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

梯度力 $F = \nabla(\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\boldsymbol{B})$ 依赖磁矩取向, 这正是 SG 实验分裂原子束的机制.

5.3 Larmor 进动与二能级系统

磁场中自旋的动力学由 $\hat{H} = g\mu_{\mathrm{B}}B\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ 决定. 时间演化算符为

$$\hat{U}(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(g\mu_{\mathrm{B}}Bt/2\hbar)\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}},$$

它正是绕 $\boldsymbol{n}$ 转 Ωt 的自旋旋转算符, 其中

$$\Omega = \frac{g\mu_{\mathrm{B}}B}{\hbar}$$

是 Larmor 进动角频率 (对电子 $g = 2$: $\Omega = 2\mu_{\mathrm{B}}B/\hbar = \mathrm{e}B/m_e$). 因此自旋在磁场中绕磁场方向进动, 进动频率与状态无关: 在 Bloch 球上, 布洛赫向量绕 $\boldsymbol{n}$ 匀速转动 (第 4.5 节), 球面上的几何旋转与磁场中的动力学旋转完全一致. 这是核磁共振与量子计算中单量子比特旋转的几何图像.

自旋 1/2 的动力学也是二维 Hilbert 空间上的普遍二能级系统. 由 Pauli 分解, 任意二能级 Hamilton 量写成

$$\hat{H} = a_0 \hat{I} + \boldsymbol{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

其中 a_0 是整体能量, $\boldsymbol{a}$ 编码两个能级间的耦合. 因此 Pauli 矩阵可以描述任何二能级系统的动力学, 无论该系统是否与自旋有关 (例如氨分子反转, 量子比特, 两能级原子).

一个重要澄清

”Pauli 矩阵可以描述二能级系统” 并不意味着所有二能级系统都是真实自旋. 自旋是粒子内禀角动量的物理属性, 由旋转对称性确定其地位; 二能级系统只是数学上同构于自旋 1/2 的态空间, 其动力学中的 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 系数 (如 $\boldsymbol{a}$) 的物理来源各不相同. 区分数学同构与物理身份, 是本章贯穿始终的原则.

Part IV

总角动量与角动量合成

本部分把轨道角动量与自旋角动量统一起来: 完整态空间是轨道空间与自旋空间的张量积, 空间旋转同时作用于两类自由度, 总旋转生成元即总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$; 随后把" 轨道 + 自旋" 推广为任意两个角动量的合成, 建立非耦合表象与耦合表象, 引入 Clebsch–Gordan 系数, 并给出 $1/2 \otimes 1/2$ 与 $1 \otimes 1/2$ 两个完整例子.

内容概要

- 理解完整态空间是张量积空间, $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 作用在不同自由度上且互相对易.
- 掌握总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$ 是完整空间上空间旋转的生成元, 满足角动量代数.
- 掌握角动量合成的三角条件 $|j_1 - j_2| \le j \le j_1 + j_2$ 与维数守恒.
- 会推导 $1/2 \otimes 1/2$ 与 $1 \otimes 1/2$ 的 Clebsch–Gordan 系数.

6

轨道角动量, 自旋角动量与总角动量

6.1 轨道空间与自旋空间

带自旋粒子的态有两个独立的自由度: 空间坐标自由度与内部自旋自由度. 轨道自由度和自旋自由度属于不同的 Hilbert 空间: 轨道态空间 $\mathscr{H}_{\text{orb}}$ (位置或动量表象, 一般无穷维) 与自旋空间 $\mathscr{H}_{\text{spin}}$ (有限维, 维数 $2s+1$). 完整态空间是两者的张量积:

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{\text{orb}} \otimes \mathscr{H}_{\text{spin}}.$$

轨道算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 作用在第一个因子, 自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 作用在第二个因子, 因此

$$[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0, \qquad i,j = 1,2,3:$$

作用于不同自由度上的算符互相对易. 一般态是张量积态的叠加, 例如自旋 $1/2$ 粒子的态可写成

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle ,$$

即二分量波函数, 或按位置表象写成 $\psi(\boldsymbol{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\boldsymbol{x}) \\ \psi_-(\boldsymbol{x}) \end{pmatrix}$.

6.2 旋转对完整量子态的作用

空间旋转必须同时作用于两类自由度: 坐标按 $\boldsymbol{x} \mapsto \boldsymbol{R}\boldsymbol{x}$ 转动, 自旋分量按 $\hat{U}_{\text{spin}}(\boldsymbol{R})$ 混合. 因此完整旋转算符是两部分的张量积:

$$\hat{U}(\boldsymbol{R}) = \hat{U}_{\text{orb}}(\boldsymbol{R}) \otimes \hat{U}_{\text{spin}}(\boldsymbol{R}).$$

对二分量波函数, 这给出 $\psi'_m(\boldsymbol{x}) = \sum_{m'} \mathscr{D}^{(s)}_{mm'}(\boldsymbol{R})\psi_{m'}(\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{x})$: 坐标被搬动, 内部指标被 D 矩阵混合. 取无穷小旋转, 由指数形式的乘法结构,

$$\hat{U}(\boldsymbol{n}, \mathrm{d}\theta) = \left(\hat{I} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\right) \otimes \left(\hat{I} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right) + O(\mathrm{d}\theta^2) = \hat{I} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot(\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}) + O(\mathrm{d}\theta^2),$$

其中交叉项为零 ($[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$). 于是完整旋转的生成元自然是两者的和.

6.3 总角动量

Thm. 1 旋转生成元的分解

对同时具有轨道与内部自由度的系统, 空间旋转的生成元是总角动量算符

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 是轨道角动量 (外部空间旋转的生成元), $\hat{\boldsymbol{S}}$ 是自旋角动量 (内部自由度旋转的生成元). 由于 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 各自满足角动量代数且互相对易, 其和 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 也满足角动量代数:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}(\hat{L}_k + \hat{S}_k) = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k.$$

Pf 直接代入: 交叉项 $[\hat{L}_i, \hat{S}_j]$ 因作用于不同自由度而为零, 剩下两个对角项的代数. □

三种特殊情形: 无自旋粒子的生成元就是轨道角动量 ($\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}}$); 静止的带自旋粒子没有轨道运动, 生成元就是自旋 ($\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{S}}$); 一般情形两者并存." 角动量" 一词因此有三种含义: 作为旋转生成元的总角动量, 它的轨道部分与它的自旋部分. 第 2 节的一般理论对三者同时成立, 只需要把 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 换成相应的对象.

Table 1: 三类角动量的对照

属性	$\hat{\boldsymbol{L}}$	$\hat{\boldsymbol{S}}$	$\hat{\boldsymbol{J}}$
来源	$\hat{\boldsymbol{x}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$	内禀属性	$\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$
作用自由度	外部空间 (坐标, 动量)	内部自由度	全部自由度
经典对应	有 ($\boldsymbol{L} = \boldsymbol{x} \times \boldsymbol{p}$)	无	部分
量子数	整数 ℓ	整数或半整数 s	整数或半整数 j
角色	轨道旋转生成元	内部旋转生成元	完整旋转生成元

三类对象属于不同的物理对象, 却共享同一条对易关系: 这正是把这条代数抽出来作为一般角动量理论定义的理由 (第 2 节). 前两篇的" 抽象旋转生成元" 在这里获得完整的物理意义: 空间旋转 $\hat{U}(\boldsymbol{n}, \theta) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}/\hbar}$ 的生成元 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$ 是完整量子态空间上旋转的生成元.

7

一般角动量合成

从” 轨道角动量 + 自旋角动量” 推广到任意两个角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$: 它们可以是同一个粒子内部的轨道与自旋, 也可以是两个不同粒子的角动量, 或者同一个系统中两组独立的自由度. 共同前提是两个角动量互相对易: $[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0$.

7.1 两个角动量系统

设 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 分别具有量子数 j_1 与 j_2 (固定), 作用在 $\mathscr{H}_{j_1}$ 与 $\mathscr{H}_{j_2}$ 上, 维数 $2j_1+1$ 与 $2j_2+1$. 复合 Hilbert 空间是张量积 $\mathscr{H} = \mathscr{H}_{j_1} \otimes \mathscr{H}_{j_2}$, 维数 $(2j_1+1)(2j_2+1)$. 总角动量定义为

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2,$$

它是复合空间上旋转的生成元. 由 $[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0$ 与两个角动量代数, $\hat{\boldsymbol{J}}$ 满足角动量代数, 其量子数记作 j (取 $|j_1 - j_2|$ 到 $j_1 + j_2$, 见第 7.3 节).

7.2 非耦合表象

非耦合表象 (uncoupled basis) 用两个角动量各自的量子数描述状态: 直积基

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \equiv |j_1 m_1;\ j_2 m_2\rangle\,,$$

其中 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2$, $\hat{\boldsymbol{J}}_2^2$, $\hat{J}_{1z}$, $\hat{J}_{2z}$ 同时对角: $\hat{J}_{1z}\,|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle = m_1\hbar\,|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle$ 等. 这组基是正交归一完备的, 共 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个状态. 物理意义: 在非耦合表象中, 两个角动量分别被测量, 各自的分量确定.

7.3 耦合表象

耦合表象 (coupled basis) 改用总角动量及其分量描述状态. 由于 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与 $\hat{J}_z$ 都对角地作用在 $\mathscr{H}_{j_1}\otimes\mathscr{H}_{j_2}$ 上 (与 $\hat{\boldsymbol{J}}_1^2$, $\hat{\boldsymbol{J}}_2^2$ 对易), 存在共同本征基 $|j_1,j_2;j,m\rangle$, 满足

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\,|j_1,j_2;j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\,|j_1,j_2;j,m\rangle\,, \tag{7.1}$$

$$\hat{J}_z\,|j_1,j_2;j,m\rangle = m\hbar\,|j_1,j_2;j,m\rangle\,. \tag{7.2}$$

Prop. 1　三角条件与维数守恒

给定 j_1,j_2, 总角动量量子数 j 取

$$j = |j_1-j_2|,\ |j_1-j_2|+1,\ \ldots,\ j_1+j_2,$$

且维数守恒:

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1).$$

Pf　在非耦合基中, $m = m_1+m_2$ (因为 $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$), 其中 $m_1 = -j_1,\ldots,j_1$, $m_2 = -j_2,\ldots,j_2$. 对固定的 m, 满足 $m_1+m_2 = m$ 的组合数 $N(m)$ 随 $|m|$ 从 j_1+j_2 递减到 $|j_1-j_2|$ 再保持 (梯形分布): $|m|\le j_1+j_2$ 且 $|m|\ge|j_1-j_2|$ 不可能有状态, 而每个耦合多重态贡献 $2j+1$ 个 m 值. 由多重态个数与 m 值数目的对应 (最高 $m = j_1+j_2$ 属于且仅属于 $j = j_1+j_2$ 的多重态, 逐级往下扣除), j 恰好取上述值. 维数守恒由算术级数求和验证: $\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$ (两端各 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个 m 值, 中间梯形; 直接求和即得). □

三角条件 $|j_1-j_2|\le j\le j_1+j_2$ 是角动量合成的核心结论: 两个角动量合成时, 总角动量的大小被限制在两者之和与两者之差之间.

7.4 Clebsch--Gordan 系数

两组基都是 $\mathscr{H}_{j_1}\otimes\mathscr{H}_{j_2}$ 上的正交归一完备基, 故耦合基可由非耦合基展开:

$$|j_1,j_2;j,m\rangle=\sum_{m_1,m_2} C^{j_1\,j_2\,j}_{m_1\,m_2\,m}\,|j_1m_1;\ j_2m_2\rangle\,,\qquad C^{j_1\,j_2\,j}_{m_1\,m_2\,m}:=\langle j_1m_1;\ j_2m_2|j_1,j_2;j,m\rangle\,. \tag{7.3}$$

系数 $C^{j_1\,j_2\,j}_{m_1\,m_2\,m}$ 称为 Clebsch–Gordan (CG) 系数. 它们为什么出现: 两组基分别使不同的算符组对角 (非耦合: $\hat J_{1z},\hat J_{2z}$; 耦合: $\hat J_z,\hat{\boldsymbol J}^2$), 任何状态可以按任一组基展开, 变换系数即 CG 系数. 基本性质:

- 选择定则: 由 $\hat J_z=\hat J_{1z}+\hat J_{2z}$, 系数在 $m\neq m_1+m_2$ 时为零;
- 三角条件: 系数在 j 不满足 $|j_1-j_2|\le j\le j_1+j_2$ 时为零;
- 正交归一: 按耦合指标 $\sum_{m_1,m_2}C^{j_1j_2j}_{m_1m_2m}C^{j_1j_2j'}_{m_1m_2m'}=\delta_{jj'}\delta_{mm'}$ 与按非耦合指标 $\sum_{jm}C^{j_1j_2j}_{m_1m_2m}C^{j_1j_2j}_{m_1'm_2'm}=\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}$;
- 相位约定: 常取 CG 系数为实数 (Condon–Shortley 约定).

Eg. 1 两个自旋 1/2 的合成: $j_1=j_2=\frac12$

非耦合基 $\{|{+}{+}\rangle,|{+}{-}\rangle,|{-}{+}\rangle,|{-}{-}\rangle\}$ ($|\pm\pm\rangle$ 记 $\left|\frac12,\pm\frac12\right\rangle\otimes\left|\frac12,\pm\frac12\right\rangle$). 耦合量子数 $j=1,0$. 从最高态出发用降算符构造:

$$|1,1\rangle=|{+}{+}\rangle\,,\qquad |1,0\rangle=\frac{|{+}{-}\rangle+|{-}{+}\rangle}{\sqrt2},\qquad |1,-1\rangle=|{-}{-}\rangle\,,$$

构成自旋三重态 (对称组合); 与 $|1,0\rangle$ 正交的

$$|0,0\rangle=\frac{|{+}{-}\rangle-|{-}{+}\rangle}{\sqrt2}$$

构成自旋单态 (反对称组合). 验证 $|1,0\rangle$: 由 $\hat J_-|1,1\rangle=\hbar\sqrt2\,|1,0\rangle=(\hat J_{1-}+\hat J_{2-})|{+}{+}\rangle=\hbar(|{-}{+}\rangle+|{+}{-}\rangle)$, 除 $\hbar\sqrt2$ 即得; $|1,-1\rangle$ 同理. $|0,0\rangle$ 与 $|1,0\rangle$ 正交且 $m=0$, 归一化即得. 三重态与单态在交换两个粒子下分别对称与反对称, 这将在全同粒子理论中起关键作用.

Eg. 2 轨道角动量与自旋 1/2 的合成: $j_1=1$, $j_2=\frac12$

耦合量子数 $j=\frac32,\frac12$. 取 $|j_1m_1\rangle|\pm\rangle$ 的简写. 从最高态 $\left|\frac32,\frac32\right\rangle=|1,1\rangle|{+}\rangle$ 出发, 用

$\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_-$:

$$\hat{J}_- \left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{3}\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{2}\,|1,0\rangle\,|+\rangle + \hbar\,|1,1\rangle\,|-\rangle\,,$$

故 $\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,|1,0\rangle\,|+\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1,1\rangle\,|-\rangle$. 继续作用得 $\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1,-1\rangle\,|+\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\,|1,0\rangle\,|-\rangle$, $\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = |1,-1\rangle\,|-\rangle$. 与 $\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$ 正交且 $m_1+m_2=\frac{1}{2}$ 的组合给出 $j=\frac{1}{2}$ 的多重态:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1,0\rangle\,|+\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\,|1,1\rangle\,|-\rangle\,, \qquad \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,|1,-1\rangle\,|+\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\,|1,0\rangle\,|-\rangle\,.$$

这组系数在自旋–轨道耦合问题 (第 10.3 节) 中直接使用.

7.5 与群表示的联系

角动量合成在群表示论中有精确的对应.两个角动量系统构成复合空间上的旋转表示, 它是两个不可约表示的张量积: $\mathscr{D}^{(j_1)}\otimes\mathscr{D}^{(j_2)}$. 张量积表示一般是可约的; 它在固定 j 的不可约空间上的分解正是

$$\mathscr{D}^{(j_1)}\otimes\mathscr{D}^{(j_2)} = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathscr{D}^{(j)},$$

角动量合成对应张量积表示分解为不可约表示, 而 Clebsch–Gordan 系数正是把直积基换成不可约基的变换矩阵: $|j_1,j_2;j,m\rangle$ 张成的空间 $\mathscr{H}_j$ 是张量积空间中的不变子空间. 第二篇的表示论基础足够支持这一对应, 本篇不展开更一般的表示论.

Part V

算符的旋转性质与选择定则

本部分为选择定则准备工具: 定义标量算符与矢量算符及其与角动量的对易关系, 引入球分量与球张量算符, 陈述 Wigner–Eckart 定理 (旋转对称性把矩阵元中的几何部分与动力学部分分离), 导出角动量选择定则, 并与宇称选择定则结合.

内容概要

- 掌握标量算符与矢量算符的定义, 会用对易关系判断算符的旋转性质.
- 理解球分量的定义及其与升降结构的联系.
- 理解 Wigner–Eckart 定理的内容: 矩阵元的 m 依赖由 CG 系数给出, 动力学信息集中在约化矩阵元.
- 会导出角动量选择定则并懂得与宇称选择定则配合使用.

8

角动量与算符的旋转性质

选择定则研究” 什么跃迁可以发生”,它由初末态的性质与跃迁算符的旋转性质共同决定. 本部分先建立算符在旋转下的变换理论.

8.1 标量算符与矢量算符

Def. 1　标量算符与矢量算符

算符 $\hat{S}$ 称为标量算符, 若它在旋转下不变:

$$\hat{U}(\boldsymbol{R})\hat{S}\,\hat{U}(\boldsymbol{R})^{\dagger}=\hat{S}\qquad \text{对一切}\boldsymbol{R}\in \mathrm{SO}(3);$$

三个算符 $\hat{V}_1,\hat{V}_2,\hat{V}_3$ 称为矢量算符 $\hat{\boldsymbol{V}}$, 若它们在旋转下按经典矢量规则混合:

$$\hat{U}(\boldsymbol{R})\hat{V}_i\,\hat{U}(\boldsymbol{R})^{\dagger}=\sum_j R_{ij}\hat{V}_j.$$

由无穷小旋转展开, 变换性质等价于与生成元的对易关系: 标量算符满足 $[\hat{S},\hat{J}_i]=0$; 矢量算符满足

$$[\hat{V}_i,\hat{J}_j]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{ijk}\hat{V}_k. \tag{8.1}$$

Pf　对矢量算符: 取无穷小旋转 $\hat{U}(\boldsymbol{n},\mathrm{d}\theta)=\hat{I}-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{d}\theta\,\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}$, 并展开经典矩阵 $R(\boldsymbol{n},\mathrm{d}\theta)_{ij}=\delta_{ij}+\mathrm{d}\theta\,\varepsilon_{ikj}n_k+O(\mathrm{d}\theta^2)$ (第一篇), 代入定义比较一阶项, 得 $[\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}},\hat{V}_i]=\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{n}\times\hat{\boldsymbol{V}})_i$, 对三个方向分别取值即得(8.1). 标量情形取 $R_{ij}=\delta_{ij}$. □

例: 位置 $\hat{\boldsymbol{x}}$, 动量 $\hat{\boldsymbol{p}}$, 轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$, 自旋 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 都是矢量算符; $\hat{\boldsymbol{p}}^2$, $\hat{\boldsymbol{x}}^2$, $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, $\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 是标量算符. 判断方法: 与 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的对易关系 (或直接看其在旋转下的行为).

8.2 球分量

在角动量理论中, 把 Cartesian 分量改写为球分量 (spherical components) 极其有用. 对矢量算符 $\hat{\boldsymbol{V}}$ 定义

$$\hat{V}_{+1} := -\frac{\hat{V}_x + \mathrm{i}\hat{V}_y}{\sqrt{2}}, \qquad \hat{V}_{-1} := \frac{\hat{V}_x - \mathrm{i}\hat{V}_y}{\sqrt{2}}, \qquad \hat{V}_0 := \hat{V}_z.$$

由(8.1) 直接计算, 球分量与角动量的对易关系为

$$[\hat{J}_z, \hat{V}_q] = q\hbar\, \hat{V}_q, \qquad [\hat{J}_\pm, \hat{V}_q] = \hbar\sqrt{(1 \mp q)(2 \pm q)}\, \hat{V}_{q\pm1}, \qquad q = +1, 0, -1.$$

Pf 第一条: $[\hat{J}_z, \hat{V}_x] = \mathrm{i}\hbar\hat{V}_y$, $[\hat{J}_z, \hat{V}_y] = -\mathrm{i}\hbar\hat{V}_x$, 代入球分量定义即得 $[\hat{J}_z, \hat{V}_{+1}] = \hbar\hat{V}_{+1}$, $[\hat{J}_z, \hat{V}_{-1}] = -\hbar\hat{V}_{-1}$, $[\hat{J}_z, \hat{V}_0] = 0$. 第二条由 $\hat{J}_\pm$ 与 $\hat{V}_x, \hat{V}_y$ 的对易关系展开, 系数 $q = +1$: $[\hat{J}_+, \hat{V}_{+1}] = \hbar\sqrt{2}\,\hat{V}_0$ 等; 直接代入并整理即得. □

球分量之所以有用: 第一条说明 $\hat{V}_q$ 把 $\hat{J}_z$ 的本征值改变 $q\hbar$ – 与升降算符的作用平行; 第二条说明 $\hat{J}_\pm$ 作用在 $\hat{V}_q$ 上按与 $|j, m\rangle$ 阶梯相同的系数改变 q. 于是矢量算符的球分量像"角动量为 1 的对象"一样变换, 这使旋转下的计算 (如选择定则) 大为简化.

8.3 球张量算符

把球分量推广到更高阶:

Def. 2　球张量算符

一组 $2k+1$ 个算符 $\hat{T}^{(k)}_q$ $(q = -k, \ldots, k)$ 称为秩为 k 的球张量算符 (irreducible tensor operator), 若满足

$$[\hat{J}_z, \hat{T}^{(k)}_q] = q\hbar\, \hat{T}^{(k)}_q, \qquad [\hat{J}_\pm, \hat{T}^{(k)}_q] = \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)}\, \hat{T}^{(k)}_{q\pm1},$$

等价地, 在旋转下按不可约表示变换: $\hat{U}(\boldsymbol{R})\hat{T}^{(k)}_q\hat{U}(\boldsymbol{R})^\dagger = \sum_{q'} \mathscr{D}^{(k)}_{q'q}(\boldsymbol{R})\hat{T}^{(k)}_{q'}$.

例: 标量算符是 $k = 0$ 的球张量 $(\hat{T}^{(0)}_0 = \hat{S})$; 矢量算符的球分量构成 $k = 1$ 的球张量 $(\hat{T}^{(1)}_q = \hat{V}_q)$; 两个矢量可以构造 $k = 0, 1, 2$ 的张量 (例如 $\hat{T}^{(2)}_q$ 来自 $\hat{V}_i\hat{W}_j$ 的无迹对称组合, $\hat{T}^{(1)}_q \propto (\hat{\boldsymbol{V}} \times \hat{\boldsymbol{W}})_q$, $\hat{T}^{(0)}_0 \propto \hat{\boldsymbol{V}} \cdot \hat{\boldsymbol{W}}$). 电偶极算符 $\hat{\boldsymbol{x}}$ 是 $k = 1$ 球张量, 四极算符是 $k = 2$ 球

张量. 本篇只介绍选择定则需要的基本思想, 不深入一般张量表示理论.

9

Wigner--Eckart 定理与选择定则

9.1 Wigner--Eckart 定理的思想

考虑矩阵元 $\left\langle j', m' \middle| \hat{T}^{(k)}_q \right\rangle j, m$: 它依赖六个指标 j', m', k, q, j, m. 旋转对称性对此施加很强的约束: 整个态 $|\boldsymbol{R}\rangle$-变换与算符的变换由表示矩阵给出, 而矩阵元在旋转下必须不变 (内积的旋转不变性). 对固定的 j', k, j, 满足这些变换性质的 m', q, m 依赖只能来自一个对象: Clebsch–Gordan 系数 (第 7.4 节). 由此得到 Wigner–Eckart 定理:

Thm. 1 Wigner–Eckart 定理

设 $\hat{T}^{(k)}_q$ 是秩 k 的球张量算符. 则矩阵元分解为几何部分与动力学部分:

$$\left\langle j', m' \middle| \hat{T}^{(k)}_q \right\rangle j, m = \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \left\langle j' \middle\| \hat{T}^{(k)} \middle\| \right\rangle j \, C^{j\,k\,j'}_{m\,q\,m'}, \tag{9.1}$$

其中 $\left\langle j' \middle\| \hat{T}^{(k)} \middle\| \right\rangle j$ 称为约化矩阵元 (reduced matrix element), 与 m', q, m 无关.

定理的要点: 旋转对称性把矩阵元中的" 几何部分" 与" 具体动力学部分" 分离. 几何部分 (CG 系数) 完全由角动量结构决定, 对一切系统相同; 动力学部分 (约化矩阵元) 携带算符与系统的具体信息 (势场, 波函数的径向部分等), 且对同一 j', k, j 只需计算一次. 这使一族 $2k+1$ 个矩阵元 m' 的全部依赖关系归结为一个数. 本篇不给出定理的严格群表示证明, 只使用它的结论.

9.2 角动量选择定则

由 Wigner–Eckart 定理与 CG 系数的性质, 立即得到选择定则. 矩阵元 $\left\langle j', m' \middle| \hat{T}^{(k)}_q \right\rangle j, m$ 非零的必要条件是:

- 磁量子数定则: $m' = m + q$ (CG 系数在 $m' \neq m + q$ 时为零);
- 三角条件: $|j - k| \leq j' \leq j + k$, 即 Δj 被限制在 $[-k, k]$ 内.

对电偶极跃迁, 算符是 $\hat{\boldsymbol{x}}$ ($k=1$ 球张量), 故

$$\Delta m = 0,\ \pm 1; \qquad \Delta j = 0,\ \pm 1, \quad \text{但} j = j' = 0 \text{ 禁止}.$$

($j = 0 \to j' = 0$ 禁止: $k = 1$ 的三角条件 $|0-1| \le j' \le 0+1$ 给出 $j' = 1$, 不含 $j' = 0$.) 这些定则来自旋转结构本身, 与具体系统无关: 无论氢原子, 原子还是分子, 只要跃迁算符是偶极型, 定则同样成立. 不同类型算符对应不同选择定则: 四极 ($k=2$) 允许 $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$; 标量 ($k=0$) 只允许 $\Delta j = 0$, $\Delta m = 0$.

选择定则只给出必要条件: 满足定则的跃迁只是" 被允许", 实际强度由约化矩阵元 (动力学) 决定, 可能为零. 这正是" 几何与动力学分离" 的实际意义: 定则回答" 哪些不可能", 强度回答" 可能性多大".

9.3 与宇称选择定则的结合

角动量选择定则来自旋转结构, 宇称选择定则来自空间反演结构 (宇称一章): 电偶极算符 $\hat{\boldsymbol{x}}$ 在空间反演下变号 (奇宇称), 而初末态的宇称量子数分别为 π_i 与 π_f. 矩阵元 $\langle f|\hat{\boldsymbol{x}}|i\rangle$ 在反演下不变 (可观测量), 故

$$\pi_f\,\pi_{\hat{\boldsymbol{x}}}\,\pi_i = +1, \qquad \pi_{\hat{\boldsymbol{x}}} = -1, \qquad \Longrightarrow \qquad \pi_f = -\pi_i\,:$$

电偶极跃迁要求初末态宇称相反. 实际跃迁往往同时受到两类对称性的限制: 角动量定则 ($\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta m = 0, \pm 1$) 来自旋转结构, 宇称定则 (π 相反) 来自反演结构, 两者联合决定允许的跃迁. 例如原子 $s \to p$ 跃迁 ($\ell = 0 \to \ell = 1$): 角动量定则允许 ($\Delta\ell = 1$), 宇称定则也允许 (球谐函数的宇称为 $(-1)^\ell$, s 与 p 宇称相反); 而 $s \to s$ 跃迁被两条定则同时禁止. 磁偶极跃迁的算符是轴矢量 ($\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}}$, 偶宇称), 要求初末态宇称相同, 定则结构不同 – 两类跃迁因此可以区分.

Part VI

典型物理应用与全篇总结

本部分用前面的角动量理论解释具体量子系统: 氢原子与中心势 (旋转对称性, 球谐函数, 能级与角动量), Zeeman 效应 (磁矩, 外磁场破缺旋转对称性, 磁量子数分裂), 自旋–轨道耦合 (L–S 耦合, 总角动量成为好量子数), 以及原子中角动量耦合的 LS 与 jj 耦合概述; 最后把三篇串成统一逻辑链.

内容概要

- 掌握氢原子/中心势问题中角动量量子数与简并度的角色.
- 掌握正常 Zeeman 效应: 外磁场破缺 SO(3) 为 SO(2), 能级按 m 分裂.
- 掌握自旋–轨道耦合: $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 是标量, 总角动量守恒, 好量子数 j, m_j, 以及精细结构分裂.
- 理解 LS 耦合与 jj 耦合的基本思想, 并能复述三篇统一的逻辑链.

10

典型物理应用

10.1 氢原子与中心势

氢原子 (以及一般的中心势场) 是角动量理论最直接的应用. Hamilton 量为 $\hat{H} = \hat{\boldsymbol{p}}^2/2m + V(r)$, $V(r) = -e^2/r$ 只依赖距离, 系统具有完整旋转对称性: $[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}] = 0$, 轨道角动量守恒 (第 3.5 节). 定态按好量子数 n, ℓ, m 分类:

$$\psi_{n\ell m}(\boldsymbol{x}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi),$$

其中 $Y_{\ell m}$ 是球谐函数 (角向部分对所有中心势相同), $R_{n\ell}$ 满足径向方程 (第 3.5 节), 其解由束缚条件与库仑势给出: 能级

$$E_n = -\frac{13.6\,\mathrm{eV}}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

且对给定 n: $\ell = 0, 1, \ldots, n-1$, 每个 ℓ 有 $2\ell+1$ 重 m 简并. 能级的简并度 $\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = n^2$: 旋转对称性保证对 m 的 $(2\ell+1)$ 重简并, 库仑势的额外对称性 (SO(4), Runge–Lenz 矢量) 再带来对 ℓ 的简并. 第 9 节的选择定则在此适用: 电偶极跃迁要求 $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, 且宇称相反 (s, p, d 分层的跃迁规则). 氢原子能谱与光谱完全由角动量理论 + 库仑径向方程决定, 是" 旋转对称性 – 角动量结构" 主线的标准范例.

10.2 Zeeman 效应

Zeeman 效应: 原子置于均匀外磁场中, 能级分裂. 磁场引入方向, 破坏完整旋转对称性.

正常 Zeeman 效应 (忽略自旋, 或自旋为零): 磁矩为 $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_{\mathrm{B}} \hat{\boldsymbol{L}}/\hbar$ (第 5.2 节, $g_L = 1$). 磁场沿 z 方向, 相互作用 $\hat{H}_B = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{B} = (\mu_{\mathrm{B}} B/\hbar)\hat{L}_z$. 总 Hamilton 量 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_B$ 与 $\hat{L}_z$ 对易 ($[\hat{L}_z, \hat{H}_B] = 0$), 但不再与 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ 对易: 对称性从 SO(3) 退化为绕 z 轴的 SO(2), 守恒量从 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 退化为 $\hat{L}_z$, m_ℓ 成为好量子数而 ℓ 仍好 ($[\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{H}] = 0$). 能级

$$E_{n\ell m} = E^{(0)}_{n\ell} + \mu_{\mathrm{B}} B\, m_\ell,$$

每条 ℓ 能级分裂为 $2\ell+1$ 条等间距 (间距 $\mu_{\mathrm{B}}B$) 的谱线; 选择定则 $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$ 给出三条 Zeeman 分量. 正常 Zeeman 效应中, 磁场完全打破 m 简并, 但保留 ℓ 简并.

反常 Zeeman 效应 (含自旋): 总磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -(\mu_{\mathrm{B}}/\hbar)(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}})$ ($g_L = 1$, $g_S \approx 2$ 不同), 磁矩不与 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 平行 (旋磁比不同), 磁场中的能级分裂依赖 g 因子与 j: $E = E^{(0)} + g_j \mu_{\mathrm{B}} B\, m_j$, 其中 Landé 因子 g_j 由角动量合成导出 (第 7.4 节系数). 反常 Zeeman 效应说明: 自旋的存在通过磁矩进入能谱, 而好量子数由对称性决定: 磁场保留绕 z 轴的旋转对称性, 故 m_j 是好量子数.

$B \neq 0$: 磁场破缺旋转对称性到 SO(2)

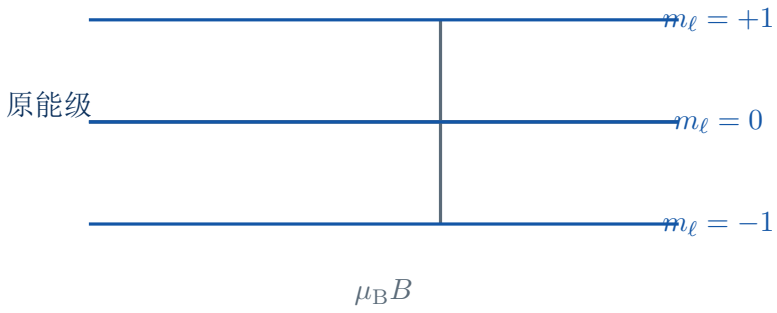


图 4: 正常 Zeeman 效应: 外磁场沿 z 方向时, $\ell = 1$ 能级按 m_ℓ 分裂为等间距的三条, 间距 $\mu_{\mathrm{B}}B$; 对称性从 SO(3) 退化为绕 z 轴的 SO(2), m_ℓ 成为好量子数.

10.3 自旋--轨道耦合

电子在原子中绕核运动, 在电子静止系中看到核绕电子运动, 产生磁场, 与电子自旋磁矩相互作用: 自旋–轨道耦合. 其形式为 (Thomas 因子的相对论修正后)

$$\hat{H}_{\mathrm{SO}} = \xi(r)\, \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}},$$

其中 $\xi(r)$ 依赖径向势. 关键观察: $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 是标量算符 (第 8.1 节), 在整体旋转下不变, 因此自旋–轨道耦合不破坏旋转对称性; 但 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 各自不再守恒 ($[\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{H}_{\mathrm{SO}}] \neq 0$, $[\hat{\boldsymbol{S}}, \hat{H}_{\mathrm{SO}}] \neq 0$), 轨道与自旋角动量互相交换. 守恒量是总角动量:

$$[\hat{\boldsymbol{J}}, \hat{H}_{\mathrm{SO}}] = 0, \qquad \hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}},$$

因为 $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 与 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 对易: $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \hat{\boldsymbol{S}}^2)/2$, 三个平方算符都与 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 对易. 于是好量子数从 (ℓ, m_ℓ, s, m_s) 换成 (j, m_j): 耦合表象 (第 7.3 节) 是实际问题需要的表象, 非耦合表象中状态按 $|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle$ 展开, 而耦合基 $|j_1 j_2; j m\rangle$ 由 CG 系数联系 (第 7.4 节, $1 \otimes \frac{1}{2}$ 的例子直接适用).

能级分裂: 在固定 ℓ, s 的空间内, $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 的本征值为

$$\frac{\hbar^2}{2}\big[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\big],$$

每个 j 的多重态 ($2j+1$ 重 m_j 简并) 整体移动. 对 $\ell = 1$, $s = \frac{1}{2}$: $j = \frac{3}{2}$ 与 $j = \frac{1}{2}$ 两个能级, 间隔正比于 $\xi(r)$ 的期望值, 比值 $2 : 1$ (精细结构). 例如钠的 $3p$ 能级分裂为 $3p_{3/2}$ 与 $3p_{1/2}$, 对应钠 D 双线 (D_2, D_1).

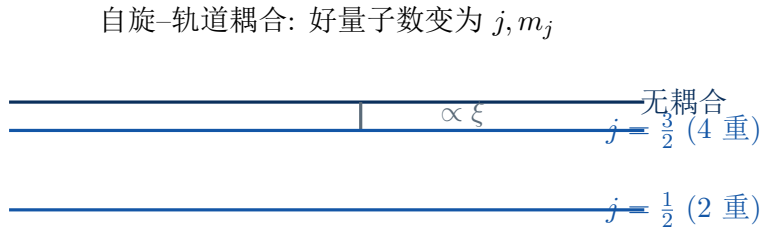


图 5: 自旋–轨道耦合的精细结构: $\ell = 1$, $s = \frac{1}{2}$ 的能级分裂为 $j = \frac{3}{2}$ 与 $j = \frac{1}{2}$ 两个多重态, 简并度分别为 4 与 2; 分裂由 $\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$ 的本征值决定, 间隔比 $2 : 1$.

10.4 原子中的角动量耦合

多电子原子的角动量耦合有两种极端方案, 取决于电子间的静电作用与自旋–轨道耦合的相对强弱.

LS 耦合 (轻原子): 自旋–轨道耦合弱于电子间静电作用, 先把各电子的轨道角动量与自旋分别合成: $\hat{\boldsymbol{L}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{\ell}}_i$, $\hat{\boldsymbol{S}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{s}}_i$, 再由第 7 节的合成规则得到总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$, 量子数 L, S, J (Russell–Saunders 记号 $^{2S+1}L_J$). 对给定 L, S, J 取 $|L-S|, \ldots, L+S$; 自旋–轨道耦合再按 $\propto J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$ 分裂 (Landsé 间隔定则).

jj 耦合 (重原子): 自旋–轨道耦合强于电子间静电作用, 先把每个电子的轨道与自旋合成 $\hat{\boldsymbol{j}}_i = \hat{\boldsymbol{\ell}}_i + \hat{\boldsymbol{s}}_i$, 再把各电子的 $\hat{\boldsymbol{j}}_i$ 合成总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{j}}_i$.

两种方案都是第 7 节一般合成规则的应用: 合成顺序由相互作用的相对强弱决定, 好量子数由实际 Hamilton 量的对称性决定. 本篇只概述这两种耦合的思想, 具体的原子光谱分析属于原子物理课程.

11

全篇总结

三篇讲义构成一条完整的逻辑链,每一篇回答一个问题:

1. 第一篇《三维空间旋转与 SO(3)》: 空间旋转本身具有怎样的数学结构? 三维空间旋转 $\to$ SO(3) $\to$ 无穷小旋转 $\to$ 生成元 $\to \mathfrak{so}(3) \to [G_i, G_j] = \varepsilon_{ijk} G_k \to \mathrm{e}^{\theta\, \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{G}}$.
2. 第二篇三空间旋转在 Hilbert 空间中的表示》: 这种旋转结构如何进入量子力学的 Hilbert 空间? SO(3) $\to$ 群表示 $\to \hat{U}(\boldsymbol{R}) \to$ 无穷小生成元 $\to$ Lie 代数表示 $\to$ SU(2) $\to$ 二维表示 $\to$ Pauli 矩阵与 S 型生成元.
3. 本篇: 这些抽象旋转生成元在真实量子系统中具有怎样的角动量物理意义? 抽象旋转生成元 $\to$ 一般角动量理论 $\to$ 轨道角动量与自旋角动量 $\to$ 总角动量 $\to$ 角动量合成 $\to$ 选择定则 $\to$ 具体量子系统.

本篇的主线回顾. 第 1 节把旋转生成元赋予角动量的物理意义: 旋转对称性产生角动量守恒, 生成元自伴因而是可观测量. 第 2 节建立一般角动量理论: 从代数 $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \mathrm{i}\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$ 出发, 用升降算符与范数非负性推出本征值 $\hbar^2 j(j+1)$ 与 $m\hbar$, 量子化条件 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$, 以及固定 j 的 $2j+1$ 个状态构成旋转群的不可约表示. 第 3 节给出轨道角动量: $\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{x}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$ 是外部空间旋转的生成元, 本征函数是球谐函数, 单值性迫使 ℓ 为整数. 第 4–5 节给出自旋: 内部自由度的旋转生成元, SU(2) 的不可约表示, 自旋 1/2 的 Pauli 算符与 Bloch 球, Stern–Gerhlach 实验, 磁矩与 Larmor 进动. 第 6 节把两者统一: 完整态空间上旋转的生成元是总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$. 第 7 节建立一般角动量合成: 三角条件, Clebsch–Gordan 系数, 张量积表示的分解. 第 8–9 节研究算符的旋转性质与选择定则: Wigner–Eckart 定理把矩阵元分离为几何与动力学两部分, 角动量定则与宇称定则联合限制跃迁. 第 10 节用氢原子, Zeeman 效应与自旋–轨道耦合验证了全部理论.

三篇共同的原则始终不变: 一切角动量结构都来自” 旋转对称性 – 生成元 – 对易代数” 这条主线, 具体系统只是这条主线的物理实现.