量子力学

Chapter 7. 转动变换与角动量算符

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院

hyang@ustc.edu.cn

December 31, 2023

目录

微观粒子的角动量

量子力学假设:

1. 微观粒子的角动量是其态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中转动变换的生成元.
2. 角动量是力学量算符.

三维欧氏空间中的转动

作为预热，我们首先回顾一下三维欧氏空间 $\mathbb{E}_3$ 中的转动变换. 考虑 $\mathbb{E}_3$ 中的两个矢量 $\boldsymbol{V}$ 与 $\boldsymbol{V}'$，它们在笛卡尔直角坐标系中分别表为

$$\boldsymbol{V} = v_1\boldsymbol{e}_1 + v_2\boldsymbol{e}_2 + v_3\boldsymbol{e}_3 = \sum_{i=1}^{3} v_i\boldsymbol{e}_i = v_i\boldsymbol{e}_i, \quad \boldsymbol{V}' = v_i{}'\boldsymbol{e}_i$$

或者写出矩阵形式：

$$V = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}, \qquad V' = \begin{bmatrix} v_1{}' \\ v_2{}' \\ v_3{}' \end{bmatrix}$$

倘若这两个矢量可以通过线性变换 R 相联系，

$$V' = RV \rightsquigarrow \begin{bmatrix} v_1{}' \\ v_2{}' \\ v_3{}' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \rightsquigarrow v_i{}' = R_{ij}v_j$$

且 R 保持这两个矢量的长度相等

$$(v_1)^2+(v_2)^2+{v_3}^2=(v_1')^2+(v_2')^2+{v_3'}^2, \qquad \rightsquigarrow \; v_iv_i={v_i}'{v_i}'$$

则称线性变换 R 为矢量 V 的转动. 换言之, 矢量 V 通过转动 R 变成了矢量 V'. 因为,

$$\delta_{jk}v_jv_k=v_iv_i={v_i}'{v_i}'=R_{ij}R_{ik}v_jv_k$$

$\mathbb{E}_3$ 中的转动变换矩阵 R 必然是实正交矩阵[1]:

$$R_{ij}R_{ik}=\delta_{jk} \qquad \rightsquigarrow \; R^TR=I, \qquad \rightsquigarrow \; \det R=\pm 1.$$

$\det R=1$ 的转动是真转动, $\det R=-1$ 的转动是包含空间反射变换在内的赝转动.

考虑绕 3 个坐标轴转角为 ϕ 的真转动,

$$R(\phi,\ \boldsymbol{e}_3)=\begin{bmatrix} c_\phi & -s_\phi & 0 \\ s_\phi & c_\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \qquad R(\phi,\ \boldsymbol{e}_1)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c_\phi & -s_\phi \\ 0 & s_\phi & c_\phi \end{bmatrix},$$

[1]实正交矩阵是一类特殊的幺正矩阵.

$$R(\phi,\ \boldsymbol{e}_2) = \begin{bmatrix} c_\phi & 0 & s_\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -s_\phi & 0 & c_\phi \end{bmatrix}.$$

对于无穷小转角 ϕ，转动矩阵可表为：

$$R(\phi,\ \boldsymbol{e}_a) = I - i\phi X_a, \qquad (a = 1,\ 2,\ 3)$$

式中 X_a 是相应转动变换的生成元，

$$X_1 = i\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},\quad X_2 = i\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix},\quad X_3 = i\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

或写成矩阵元形式 $\left(X_a\right)_{bc} = -i\epsilon_{abc}$. 由此不难证明：

$$[X_a,\ X_b] = i\epsilon_{abc}X_c$$

所以，$R(\theta, \boldsymbol{e}_a)R(\phi, \boldsymbol{e}_b) \neq R(\phi, \boldsymbol{e}_b)R(\theta, \boldsymbol{e}_a)$. 换言之，沿不同方向的两个相继转动是不可交换次序的.

事实上,

$$
\begin{aligned}
[X_a,\ X_b]_{ij} &= (X_a)_{ik}(X_b)_{kj} - (X_b)_{ik}(X_a)_{kj} = -\epsilon_{aik}\epsilon_{bkj} + \epsilon_{bik}\epsilon_{akj} \\
&= \delta_{ab}\delta_{ij} - \delta_{aj}\delta_{bi} - \delta_{ab}\delta_{ij} + \delta_{ai}\delta_{bj} \\
&= \epsilon_{abc}\epsilon_{ijc} \\
&= i\epsilon_{abc}\left(-i\epsilon_{cij}\right) \\
&= i\epsilon_{abc}(X_c)_{ij} \qquad \rightsquigarrow \quad [X_a,\ X_b] = i\epsilon_{abc}X_c
\end{aligned}
$$

进而对于绕不同转轴、转角分别为 ϕ 与 θ 的两个无穷小转动 $R(\theta,\ \boldsymbol{e}_a)$ 与 $R(\phi,\ \boldsymbol{e}_b)$ 而言,

$$
\begin{aligned}
R(\theta, \boldsymbol{e}_a)R(\phi, \boldsymbol{e}_b) &= (I - i\theta X_a)(I - i\phi X_b) \\
&= I - i\theta X_a - i\phi X_b - \theta\phi X_a X_b \\
&= I - i\theta X_a - i\phi X_b - \theta\phi X_b X_a - \theta\phi[X_a,\ X_b] \\
&= R(\phi, \boldsymbol{e}_b)R(\theta, \boldsymbol{e}_a) - i\theta\phi\epsilon_{abc}X_c \\
&= R(\phi, \boldsymbol{e}_b)R(\theta, \boldsymbol{e}_a) + \epsilon_{abc}\left[R(\theta\phi,\ \boldsymbol{e}_c) - I\right] \neq R(\phi, \boldsymbol{e}_b)R(\theta, \boldsymbol{e}_a)
\end{aligned}
$$

换言之,三维欧氏空间中的转动形成非阿贝尔群 $O(3)$.

态矢量空间中的转动

联系于三维位置空间中任一转动变换 R, 量子力学体系态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中存在着一个线性算符 $\hat{D}(R)$, 它把任一态矢量 $|\Psi\rangle$ 变为 $|\Psi_R\rangle$

$$\hat{D}(R): \qquad |\Psi\rangle \rightsquigarrow |\Psi_R\rangle = \hat{D}(R)\,|\Psi\rangle$$

并保持其长度不变,

$$\langle\Psi_R|\Psi_R\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle \ .$$

线性变换 $|\Psi\rangle \rightsquigarrow |\Psi_R\rangle$ 称为态矢量 $|\Psi\rangle$ 的转动. $\hat{D}(R)$ 称为态矢量空间中的转动变换算符.

- $|\Psi_R\rangle = \hat{D}(R)\,|\Psi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle\Psi_R| = \langle\Psi|\,\hat{D}^\dagger(R)$. 进而,

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi_R|\Psi_R\rangle = \langle\Psi|\hat{D}^\dagger(R)\hat{D}(R)|\Psi\rangle$$

所以, 转动变换 $\hat{D}(R)$ 是 $\mathcal{H}$ 中的幺正变换:

$$\hat{D}^\dagger(R)\hat{D}(R) = \hat{I}$$

- $\hat{D}(R)$ 的全体在态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中形成了 $O(3)$ 群的一个幺正表示.

- 对应于位置空间中的无穷小转动 $R(\delta\phi,\ \boldsymbol{n}) \approx I - i\delta\phi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{X}$, 此处 $\boldsymbol{n}$ 是转轴方向单位矢量, 存在着态矢量空间的无穷小转动变换算符:

$$\hat{D}(\delta\phi,\ \boldsymbol{n}) = \hat{I} - i\frac{\delta\phi}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\hat{J}$$

  $\hat{J}$ 是态矢量空间中转动变换的生成元, 量子力学在物理上把它诠释为体系的角动量算符. $\hat{J}$ 是态矢量空间中的厄米算符:

$$\hat{J}^{\dagger} = \hat{J}$$

- $\hat{J}$ 的诸笛卡尔直角分量算符满足对易关系:

$$\left[\hat{J}_a,\ \hat{J}_b\right] = i\hbar\epsilon_{abc}\hat{J}_c$$

  此对易关系亦可作为量子力学对体系角动量的定义.

角动量算符的本征值问题

现在,我们企图从角动量算符满足的对易关系

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \quad (i, j, k = 1, 2, 3)$$

出发求解角动量某一直角分量算符(例如 $\hat{J}_3$)的本征值问题:

$$\hat{J}_3 |m\rangle = m\hbar |m\rangle$$

- 因为角动量算符的三个笛卡尔直角分量彼此不对易,所以不存在 $\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}_1$, $\hat{J}_2$ 的共同本征矢量系.
- 构造角动量平方算符 $\hat{J}^2$,

  $$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 = \hat{J}_i\hat{J}_i$$

  不难看出:

  $$[\hat{J}_i, \hat{J}^2] = [\hat{J}_i, \hat{J}_k\hat{J}_k] = \hat{J}_k[\hat{J}_i, \hat{J}_k] + [\hat{J}_i, \hat{J}_k]\hat{J}_k = i\hbar\epsilon_{ikl}\left(\hat{J}_k\hat{J}_l + \hat{J}_l\hat{J}_k\right) = 0$$

  换言之,存在着 $\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}^2$ 的共同本征矢量系.

- 量子力学中求解角动量算符的本征值问题通常是求解对易力学量算符的集合 $(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的本征值问题:

$$\hat{J}^2 \left| a, m \right\rangle = a\hbar^2 \left| a, m \right\rangle; \qquad \hat{J}_3 \left| a, m \right\rangle = m\hbar \left| a, m \right\rangle$$

式中 $\left| a, m \right\rangle$ 是 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 的共同本征右矢. 为达此目的,我们引进非厄米的阶梯算符 $\hat{J}_\pm$,

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2, \qquad \left(\hat{J}_\pm\right)^\dagger = \hat{J}_\mp$$

把角动量算符服从的对易关系改写为:

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

$\hat{J}^2$ 也可通过 $\hat{J}_\pm$ 重新表达为:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_3^2 - \hbar\hat{J}_3$$

或者,

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3$$

之所以把 $\hat{J}_\pm$ 称为阶梯算符，是因为它们是 $\hat{J}_3$ 本征值的升降算符.

- 倘若 $\hat{J}_3\,|a,m\rangle = m\hbar\,|a,m\rangle$，我们看到：

$$
\begin{aligned}
\hat{J}_3\Big[\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle\Big] &= [\hat{J}_3,\hat{J}_\pm]\,|a,m\rangle + \hat{J}_\pm\Big[\hat{J}_3\,|a,m\rangle\Big] \\
&= \pm\hbar\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle + \hat{J}_\pm\Big[\,m\hbar\,|a,m\rangle\Big] \\
&= (m\pm 1)\hbar\,\Big[\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle\Big]
\end{aligned}
$$

但 $\hat{J}_\pm$ 不改变 $\hat{J}^2$ 的本征值：

$$
\hat{J}^2\Big[\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle\Big] = \hat{J}_\pm\hat{J}^2\,|a,m\rangle = a\hbar^2\,\Big[\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle\Big]
$$

所以，

$$
\boxed{\hat{J}_\pm\,|a,m\rangle = N_\pm\,|a,m\pm 1\rangle}
$$

右端的系数 $N_\pm$ 可视为归一化常数，待定.

- 由于 $\hat{J}^2 = \hat{J}_i\hat{J}_i$, 其在任一量子态 $|\Psi\rangle$ 下的平均值具有性质

$$\begin{aligned}\langle\hat{J}^2\rangle_\Psi &= \langle\hat{J}_1^2\rangle_\Psi + \langle\hat{J}_2^2\rangle_\Psi + \langle\hat{J}_3^2\rangle_\Psi \\ &= \left\|\hat{J}_1|\Psi\rangle\right\|^2 + \left\|\hat{J}_2|\Psi\rangle\right\|^2 + \langle\hat{J}_3^2\rangle_\Psi \geqslant \langle\hat{J}_3^2\rangle_\Psi\end{aligned}$$

倘若取 $|\Psi\rangle = |a, m\rangle$, 我们看到:

$$a \geqslant m^2$$

所以, 在确定了 $\hat{J}^2$ 的本征值 $a\hbar^2$ 的前提下, $\hat{J}_3$ 的本征值 $m\hbar$ 必定同时存在上限与下限,

$$j' \leqslant m \leqslant j, \quad a \geqslant j^2, \quad a \geqslant (j')^2$$

使得:

$$\hat{J}_+|a, j\rangle = 0, \quad \hat{J}_-|a, j'\rangle = 0.$$

- 把 $\hat{J}^2$ 分别作用于 $|a,j\rangle$ 与 $|a,j'\rangle$，并注意到

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3 = \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_3^2 - \hbar\hat{J}_3$$

我们有：

$$a = j(j+1), \qquad j(j+1) = j'(j'-1)$$

代数方程 $j(j+1) = j'(j'-1)$ 满足约束条件 $j' \leqslant j$ 的解是惟一的，$j' = -j$. 角动量算符 $(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的共同本征态可重新标记为

$$|a, m\rangle = |j(j+1), m\rangle \quad \rightsquigarrow \quad |j, m\rangle$$

它们的本征值方程可重新表为：

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle, \quad \hat{J}_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle, \quad -j \leqslant m \leqslant j$$

我们可以通过逐次作用 $\hat{J}_-$ 于 $|j,j\rangle$ 最终获得 $|j,-j\rangle$:

$$\hat{J}_- : \quad |j,j\rangle \rightsquigarrow |j,j-1\rangle \rightsquigarrow |j,j-2\rangle \rightsquigarrow \cdots \rightsquigarrow |j,-j\rangle$$

因此，$j = -j + n,\ n \in \mathbb{N}$. 换言之，

$$j = \frac{n}{2} = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\ \cdots$$

J_3 表象中角动量算符的矩阵元

$(\hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 构成了一组对易力学量算符的完全集合,

$$\left\{ j(j+1)\hbar^2,\ m\hbar \right\} \quad \leftrightsquigarrow \quad |j, m\rangle$$

因此, $|j,\ m\rangle$ 的全体有资格作为态矢量空间 $\mathcal{H}$ 的一组基.

- 倘若选择 $|j,\ m\rangle$ 的全体作为 $\mathcal{H}$ 的基, 就称建立了 J_3 表象.
- 在 J_3 表象中, $\hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_3$ 均表现为实对角矩阵, 它们的矩阵元分别为:

$$\langle j', m' | \hat{J}^2 | j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2\, \delta_{jj'}\, \delta_{mm'},$$
$$\langle j', m' | \hat{J}_3 | j, m\rangle = m\hbar\, \delta_{jj'}\, \delta_{mm'}$$

现在的问题是:

$$\langle j', m' | \hat{J}_1 | j, m\rangle = ? \qquad \langle j', m' | \hat{J}_2 | j, m\rangle = ?$$

首先确定

$$\hat{J}_{\pm}|j,m\rangle = N_{\pm}|j,m\pm 1\rangle$$

中的归一化常数 $N_{\pm}$. 此式的厄米共轭给出:

$$\langle j,m|\hat{J}_{\mp} = N_{\pm}^{*}\langle j,m\pm 1|$$

所以,

$$\begin{aligned}
|N_{\pm}|^{2} &= N_{\pm}N_{\pm}^{*} = N_{\pm}N_{\pm}^{*}\langle j,m\pm 1|j,m\pm 1\rangle \\
&= \Big[N_{\pm}^{*}\langle j,m\pm 1|\Big]\Big[N_{\pm}|j,m\pm 1\rangle\Big] \\
&= \langle j,m|\hat{J}_{\mp}\hat{J}_{\pm}|j,m\rangle \\
&= \langle j,m|\Big[\hat{J}^{2}-\hat{J}_{3}^{2}\mp\hbar\hat{J}_{3}\Big]|j,m\rangle = \hbar^{2}\Big[j(j+1)-m(m\pm 1)\Big]
\end{aligned}$$

精确到一个无关紧要的整体相因子, 我们有:

$$N_{\pm} = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}$$

换言之，

$$\boxed{\hat{J}_{\pm}\left|j,m\right\rangle=\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\left|j,m\pm1\right\rangle}$$

$\hat{J}_{\pm}$ 在 J_3 表象中的矩阵元为：

$$\left\langle j',m'\right|\hat{J}_{\pm}\left|j,m\right\rangle=\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\,\delta_{j'j}\,\delta_{m',m\pm1}$$

注意到 $\hat{J}_{\pm}=\hat{J}_1\pm i\hat{J}_2$，或者等价地

$$\hat{J}_1=\frac{1}{2}\left[\hat{J}_{+}+\hat{J}_{-}\right],\quad \hat{J}_2=\frac{1}{2i}\left[\hat{J}_{+}-\hat{J}_{-}\right]$$

我们有：

$$\begin{aligned}\left\langle j',m'\right|\hat{J}_1\left|j,m\right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\delta_{j'j}\,\delta_{m',m+1}\\ &\quad+\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\delta_{j'j}\,\delta_{m',m-1}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\langle j', m' | \hat{J}_2 | j, m \rangle &= -i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\,\delta_{j'j}\,\delta_{m',m+1} \\
&\quad + i\frac{\hbar}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\,\delta_{j'j}\,\delta_{m',m-1}
\end{aligned}
$$

显然,在 J_3 表象中,$\hat{J}_1$ 和 $\hat{J}_2$ 均不能通过实对角矩阵实现. 前者是非对角的实对称矩阵,后者是纯虚的反对称矩阵.

- 若 $j = 1/2$, $\boldsymbol{J} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} = \frac{\hbar}{2}\sigma_a \boldsymbol{e}_a$,式中 σ_a $(a = 1,\ 2,\ 3)$ 称为泡利矩阵:

$$
\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.
$$

泡利矩阵服从的代数关系是:

$$
\sigma_a \sigma_b = \delta_{ab} + i\epsilon_{abc}\sigma_c
$$

所以,

$$
[\sigma_a,\ \sigma_b] = 2i\epsilon_{abc}\sigma_c, \qquad \left\{\sigma_a,\ \sigma_b\right\} = 2\delta_{ab}.
$$

轨道角动量算符

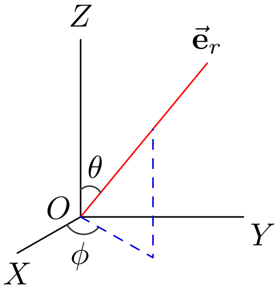
类似于经典力学中质点角动量的定义式，$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$，量子力学体系的轨道角动量算符定义为：

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$$

在位置表象波函数空间，

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -i\hbar \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}$$

求解 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 的本征值问题时，为方便起见常使用球坐标 $(r,\ \theta,\ \phi)$ 表达轨道角动量算符的诸笛卡尔直角分量算符.



在球坐标系中，$\boldsymbol{r} = r\boldsymbol{e}_r$,

$$\boldsymbol{e}_r = \boldsymbol{e}_3 c_\theta + \boldsymbol{e}_1 s_\theta c_\phi + \boldsymbol{e}_2 s_\theta s_\phi,$$

由此知：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{e}_\theta &= \partial_\theta \boldsymbol{e}_r \\ &= -\boldsymbol{e}_3 s_\theta + \boldsymbol{e}_1 c_\theta c_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\theta s_\phi,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{e}_\phi &= \frac{1}{s_\theta}\partial_\phi \boldsymbol{e}_r \\ &= -\boldsymbol{e}_1 s_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\phi.\end{aligned}$$

再计及梯度算符 $\boldsymbol{\nabla}$ 在球坐标系中表达式,

$$\boldsymbol{\nabla} = \boldsymbol{e}_r \partial_r + \frac{1}{r}\boldsymbol{e}_\theta \partial_\theta + \frac{1}{r s_\theta}\boldsymbol{e}_\phi \partial_\phi$$

我们看到：

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -i\hbar(r\boldsymbol{e}_r) \times \boldsymbol{\nabla} = -i\hbar\left[\boldsymbol{e}_\phi \partial_\theta - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{s_\theta}\partial_\phi\right]$$

或者,

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -i\hbar\left[(-\boldsymbol{e}_1 s_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\phi)\partial_\theta - (-\boldsymbol{e}_3 s_\theta + \boldsymbol{e}_1 c_\theta c_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\theta s_\phi)\frac{1}{s_\theta}\partial_\phi\right]$$

所以,轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 的各个笛卡尔直角分量算符可通过球坐标表达为:

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= i\hbar\left(s_\phi\partial_\theta + \cot\theta c_\phi\partial_\phi\right), \quad \hat{L}_2 = -i\hbar\left(c_\phi\partial_\theta - \cot\theta s_\phi\partial_\phi\right), \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar\partial_\phi.\end{aligned}$$

显然,轨道角动量的诸直角分量算符仅依赖于球坐标 (θ, ϕ),但与 r 无关.

轨道角动量平方算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$:

注意到

$$\boldsymbol{e}_\phi \cdot \boldsymbol{e}_\phi = \boldsymbol{e}_\theta \cdot \boldsymbol{e}_\theta = 1, \quad \boldsymbol{e}_\phi \cdot \boldsymbol{e}_\theta = 0.$$

前两个球坐标系基矢的正交性关系关于 θ 与 ϕ 的微商给出:

$$\boldsymbol{e}_\phi \cdot \partial_\theta \boldsymbol{e}_\phi = \boldsymbol{e}_\phi \cdot \partial_\phi \boldsymbol{e}_\phi = 0, \quad \boldsymbol{e}_\theta \cdot \partial_\theta \boldsymbol{e}_\theta = \boldsymbol{e}_\theta \cdot \partial_\phi \boldsymbol{e}_\theta = 0.$$

进而，

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{L}}^2 &= \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{L}} \\
&= -\hbar^2 \left[\boldsymbol{e}_\phi \partial_\theta - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi \right] \cdot \left[\boldsymbol{e}_\phi \partial_\theta - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi \right] \\
&= -\hbar^2 \partial_\theta^2 + \hbar^2 (\boldsymbol{e}_\phi \cdot \partial_\theta \boldsymbol{e}_\theta) \frac{1}{s_\theta} \partial_\phi + \hbar^2 (\boldsymbol{e}_\theta \cdot \partial_\phi \boldsymbol{e}_\phi) \frac{1}{s_\theta} \partial_\theta - \hbar^2 \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2
\end{aligned}$$

回忆笛卡尔直角坐标系与球坐标系基矢之间的变换关系，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{e}_r &= \boldsymbol{e}_3 c_\theta + \boldsymbol{e}_1 s_\theta c_\phi + \boldsymbol{e}_2 s_\theta s_\phi \\
\boldsymbol{e}_\theta &= -\boldsymbol{e}_3 s_\theta + \boldsymbol{e}_1 c_\theta c_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\theta s_\phi \\
\boldsymbol{e}_\phi &= -\boldsymbol{e}_1 s_\phi + \boldsymbol{e}_2 c_\phi
\end{aligned}$$

我们看到：$\boldsymbol{e}_r s_\theta + \boldsymbol{e}_\theta c_\theta = \boldsymbol{e}_1 c_\phi + \boldsymbol{e}_2 s_\phi$. 所以，

$$\begin{aligned}
\partial_\theta \boldsymbol{e}_\theta &= -\boldsymbol{e}_3 c_\theta - \boldsymbol{e}_1 s_\theta c_\phi - \boldsymbol{e}_2 s_\theta s_\phi &= -\boldsymbol{e}_r \\
\partial_\phi \boldsymbol{e}_\phi &= -\boldsymbol{e}_1 c_\phi - \boldsymbol{e}_2 s_\phi &= -\boldsymbol{e}_r s_\theta - \boldsymbol{e}_\theta c_\theta
\end{aligned}$$

由此知:

$$(\boldsymbol{e}_\phi \cdot \partial_\theta \boldsymbol{e}_\theta) = 0, \qquad (\boldsymbol{e}_\theta \cdot \partial_\phi \boldsymbol{e}_\phi) = -c_\theta.$$

轨道角动量平方算符最终表达为:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 + \cot\theta \partial_\theta + \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2 \right]$$

或者等价地,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{s_\theta} \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) + \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2 \right]$$

- 在群论中常称厄米算符 $\hat{L}^2$ 为 $SO(3)$ 群的卡西米尔算符. 它最显著的性质是,

  $$[\hat{L}^2, \hat{L}_a] = 0, \quad a = 1, 2, 3.$$

  因此,$\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 可以有共同本征函数系.

- 轨道角动量算符的本征值方程

$$\hat{L}_3 Y_{lm} = m\hbar\, Y_{lm}, \quad \hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2\, Y_{lm}$$

变成了如下以球坐标 $(\theta,\ \phi)$ 为自变量的偏微分方程：

$$\begin{cases} \partial_\phi Y = imY, \\ s_\theta \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta) Y + \left[s_\theta^2 l(l+1) - m^2 \right] Y = 0. \end{cases}$$

- $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数 $Y(\theta, \phi)$ 可以因子化为：

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi}$$

顿悟：

倘若 $Y(\theta, \phi)$ 是转动变换下的单值函数，$Y(\theta, \phi + 2\pi) = Y(\theta, \phi)$，磁量子数 m 就只能取某些整数，$m \in \mathbb{N}$.

$\mathcal{Q}$:

那么，有什么理由可以假定 $Y(\theta,\phi)$ 是单值函数呢？

反方观点：

- 在量子力学中，波函数 $Y(\theta,\phi)$ 本身并不是可观测量. 具有可观测意义的是波函数的双线性函数，例如 $|Y(\theta,\phi)|^2$.
- 即使磁量子数 m 取值半整数，波函数 $Y(\theta,\phi)$ 转动一周后改变了符号，

$$Y(\theta,\phi+2\pi)=-Y(\theta,\phi)$$

波函数的双线性函数仍能保持不变：$|Y(\theta,\phi+2\pi)|^2=|Y(\theta,\phi)|^2$.

例如考虑 $l=m=1/2$. $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数是：$Y=\Theta(\theta)e^{\frac{i}{2}\phi}$，其中因子波函数 Θ 服从微分方程，

$$s_\theta\partial_\theta(s_\theta\partial_\theta)\Theta+\frac{1}{4}\left[3s_\theta^2-1\right]\Theta=0$$

此方程有如下特解：

$$\Theta(\theta) = \sqrt{s_\theta}$$

检验:

倘若 $\Theta(\theta) = \sqrt{s_\theta}$，我们看到

$$(s_\theta \partial_\theta)\Theta = \frac{1}{2}\sqrt{s_\theta}\; c_\theta$$

$$\begin{aligned} s_\theta \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta)\Theta &= \frac{1}{2} s_\theta \partial_\theta (\sqrt{s_\theta}\; c_\theta) \;= \frac{1}{4}\sqrt{s_\theta}\;(c_\theta^2 - 2s_\theta^2) \\ &= \frac{1}{4}\sqrt{s_\theta}(1 - 3s_\theta^2) \\ &= -\frac{1}{4}\left(3s_\theta^2 - 1\right)\Theta \end{aligned}$$

$Y(\theta,\phi) = \sqrt{s_\theta}\; e^{i\phi/2}$ 看起来是一个量子力学能接受的波函数，因为其模平方 $|Y|^2 = |s_\theta|$ 在单位球表面上是单值的，

$$0 \leqslant \theta \leqslant \pi, \quad 0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi.$$

$\mathcal{Q}$:

上面的推理为什么错了?

回到轨道角动量算符的原始定义[2]：

$$\hat{L} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

在笛卡尔直角坐标系中, $\hat{L}_a = -i\hbar\epsilon_{abc}x_b\partial_{x_c}$, $(a = 1,\ 2,\ 3.)$. 特别地, $\hat{L}_3$ 由 x_1, x_2, ∂_{x_1} 和 ∂_{x_2} 等四个算符构成:

$$\hat{L}_3 = -i\hbar\left(x_1\partial_{x_2} - x_2\partial_{x_1}\right)$$

为了揭示厄米算符 $\hat{L}_3$ 有趣的内在数学结构,我们引入另外四个新的线性算符:

$$\hat{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1 - i\hbar\partial_{x_2}\right), \quad \hat{q}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1 + i\hbar\partial_{x_2}\right), \quad \hat{p}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_2 + i\hbar\partial_{x_1}\right),$$
$$\hat{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_2 - i\hbar\partial_{x_1}\right).$$

[2]此定义仅仅适合于量子力学体系的轨道角动量.

因为

$$[\partial_{x_a},\ x_b] = \delta_{ab}$$

这些算符之间的对易关系是:

$$[\hat{q}_a,\ \hat{q}_b] = [\hat{p}_a,\ \hat{p}_b] = 0, \qquad [\hat{q}_a,\ \hat{p}_b] = i\hbar\delta_{ab}.$$

按照这些新算符,

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{q}_1 + \hat{q}_2\right), \quad x_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{p}_1 - \hat{p}_2\right), \quad \partial_{x_1} = \frac{i}{\sqrt{2}\,\hbar}\left(\hat{p}_1 + \hat{p}_2\right),$$

$$\partial_{x_2} = \frac{i}{\sqrt{2}\,\hbar}\left(\hat{q}_1 - \hat{q}_2\right).$$

轨道角动量第三分量 $\hat{L}_3$ 重新表达为:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_3 &= -i\hbar\left(x_1\partial_{x_2} - x_2\partial_{x_1}\right) \\
&= \frac{1}{2}\left[\left(\hat{q}_1 + \hat{q}_2\right)\left(\hat{q}_1 - \hat{q}_2\right) + \left(\hat{p}_1 - \hat{p}_2\right)\left(\hat{p}_1 + \hat{p}_2\right)\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\left(\hat{q}_1^2 + \hat{p}_1^2\right) - \left(\hat{q}_2^2 + \hat{p}_2^2\right)\right]
\end{aligned}$$

亦即，

$$\hat{L}_3 = \hat{H}_1 - \hat{H}_2$$

式中

$$\hat{H}_a = \frac{1}{2}\left(\hat{q}_a^2 + \hat{p}_a^2\right), \qquad (a = 1,\ 2)$$

可以诠释为两个相互独立的简谐振子的哈密顿算符，所涉及的谐振子质量均为 $M = 1$，角频率均为 $\omega = 1$.

顿悟：

- **轨道角动量第三分量算符 $\hat{L}_3$ 的本征值应该是两个全同的一维简谐振子 $(M = \omega = 1)$ 的能量本征值之差.**

一维简谐振子 $\hat{H}_a = \frac{1}{2}\left(\hat{q}_a^2 + \hat{p}_a^2\right)$ 的能量本征值是：

$$E_{n_a} = \left[n_a + \frac{1}{2}\right]\hbar$$

式中 n_a 取值非负整数.

所以，轨道角动量算符 $\hat{L}_3$ 的无量纲本征值是：

$$m=\left(n_1+\frac{1}{2}\right)-\left(n_2+\frac{1}{2}\right)=n_1-n_2 \quad \in \mathbb{N}$$

换言之，轨道角动量磁量子数 m 只能取整数值. m 取半整数的可能性被禁戒.

小结：

轨道角动量算符

$$\hat{L}_3=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}, \qquad \hat{\boldsymbol{L}}^2=-\hbar^2\left[\partial_\theta^2+\cot\theta\,\partial_\theta+\frac{1}{s_\theta^2}\partial_\phi^2\right]$$

的本征值分别为：

$$m\hbar\,; \quad l(l+1)\hbar^2\,; \quad m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l\,; \quad l\in\mathbb{Z}.$$

二者属于上述本征值的共同本征函数是球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$：

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

式中出现的 $P_l^m(\cos\theta)$ 是所谓缔合勒让德多项式，它服从如下二阶常微分方程：

$$\frac{1}{s_\theta}\partial_\theta\left(s_\theta\partial_\theta\right)P_l^m+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{s_\theta^2}\right]P_l^m=0$$

球谐函数满足的正交归一关系表为：

$$\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\ Y_{lm}^*(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

前几个的球谐函数的显示表达式为：

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

因为 $Y_{00}(\theta,\phi)$ 取常数值，它显然是非对易的轨道角动量分量算符

$$\hat{L}_1=i\hbar\left(s_\phi\partial_\theta+\cot\theta c_\phi\partial_\phi\right),\ \hat{L}_2=-i\hbar\left(c_\phi\partial_\theta-\cot\theta s_\phi\partial_\phi\right),\ \hat{L}_3=-i\hbar\partial_\phi$$

的共同本征函数，所属本征值均为零.

电子的自旋角动量

历史上，为了调和玻尔旧量子理论与碱金属原子双线结构实验事实之间的冲突，Uhlenbeck 与 Goudsmit (1925) 提出了电子具有自旋角动量的假设：

1. 与太阳系中地球的运动相似，原子中电子一方面绕原子核公转（对应于电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$），一方面又有自转（对应于电子的自旋角动量 $\boldsymbol{S}$）.
2. 电子自旋角动量在空间任何方向上的投影只有两个可能取值：

$$S_i = \pm \frac{\hbar}{2}$$

电子有与自旋相联系的自旋磁矩，$\boldsymbol{\mu}_S = e\hbar/2mc$(Bohr 磁子).

Uhlenbeck-Goudsmit 假设的第一部分把电子自旋看成机械的自转、具有明显的轨道运动的色彩，实际上是错误的.

$\mathcal{Q}$:

为何不能把电子自旋看成是电子绕自身轴线的自转 ?

- 设想电子是电荷均匀分布的金属球壳,其半径为 r_e. 则按经典电磁学知其总的静电能为:

$$W = \int d^3x\, \frac{\epsilon_0}{2} E^2 = 2\pi\epsilon_0 \int_{r_e}^{\infty} dr\, r^2 \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0\, r^2} \right)^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e}$$

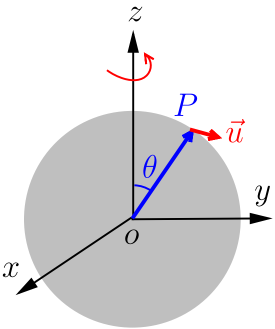
假设这个能量全部转化为了电子的静止质量,则有:

$$mc^2 = W, \quad \rightsquigarrow \quad m = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e\, c^2}$$

倘若这个质量均匀地分布在电子球面上,质量面密度为:

$$\sigma = \frac{m}{4\pi r_e^2} = \frac{e^2}{32\pi^2\epsilon_0 r_e^3\, c^2}$$

则电子球面上面元 ds 的质量为 $dm = \sigma ds = \sigma\, r_e^2 \sin\theta d\theta d\phi$.



设电子球的自转轴为 z 轴，自转角速度为 $\boldsymbol{\omega} = \omega \boldsymbol{k}$. 以 $\boldsymbol{u}$ 表示电子球表面上某点 P 处质元的自转线速度，

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}_e = r_e \omega \sin\theta \, \boldsymbol{e}_\phi$$

则其相对于球心的角动量是：

$$d\boldsymbol{S} = dm \boldsymbol{r}_e \times \boldsymbol{u} = -\sigma r_e^2 \omega \sin\theta \, ds \, \boldsymbol{e}_\theta$$

电子球因为自转而具有的相对于球心的总角动量为：

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{S} &= \oint_S d\boldsymbol{S} = -\sigma r_e^2 \omega \oint_S \sin\theta \, ds \, \boldsymbol{e}_\theta \\
&= -\sigma r_e^4 \omega \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \, \sin^2\theta \, (-\sin\theta \boldsymbol{k} + \cos\theta \cos\phi \boldsymbol{i} + \cos\theta \sin\phi \boldsymbol{j}) \\
&= \boldsymbol{k} \, 2\pi \sigma r_e^4 \omega \int_0^{\pi} \sin^3\theta d\theta = \boldsymbol{k} \, \frac{r_e \omega e^2}{12\pi \epsilon_0 c^2}
\end{aligned}$$

若按照 Uhlenbeck-Goudsmit 假设取:

$$S = \frac{\hbar}{2}\,\boldsymbol{k}$$

则有[3]:

$$r_e\omega = \frac{6\pi\epsilon_0\hbar c^2}{e^2} = \frac{3}{2}\left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar c}{e^2}\right)c \approx \frac{3}{2}\cdot 137c \approx 205c$$

亦即电子球面上质元的线速率 u 满足不等式:

$$u = r_e\omega\sin\theta \leqslant r_e\omega \approx 205c$$

这个结果明显违背了狭义相对论对物理速度的限制, $u < c$, 因此把电子自旋看作是金属球壳自转的经典物理图像是不可接受的.

[3] 回忆精细结构常数的表达式及量值:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

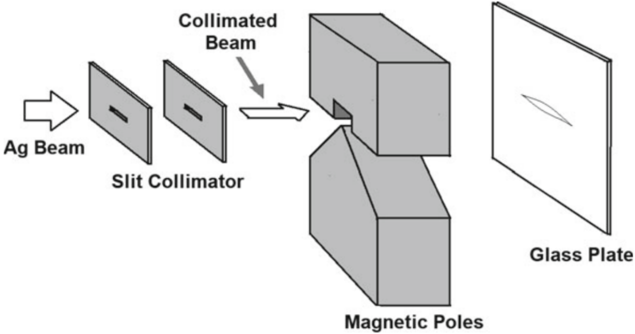
提醒:

量子力学承认电子自旋的存在,但对电子自旋概念做了全新的理解:电子的自旋角动量与自旋磁矩的存在,标志着电子还有一个新的内禀的自由度. 更恰当地,它们应被称为是电子的内禀角动量和内禀磁矩.

点评:

电子自旋的概念也为理解著名的 Stern-Gerlach 实验的结果提供了关键性的理论依据.

1. Stern-Gerlach 使用两块磁铁制备了一个沿 z 轴方向非均匀的静磁场.
2. 让一束处于基态的银原子 (轨道角动量 $l = 0$) 沿 y 轴方向射入磁场.
3. 实验结果是原子束分裂为两束,最后在观测屏上出现了两条亮线.



按照经典电动力学，如果入射粒子具有内禀磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ (与粒子的位置坐标 $\boldsymbol{r}$ 无关)，则当其处于非均匀磁场时将受到沿 z 轴方向的静磁力：

$$\boldsymbol{F} = -\nabla U = -\nabla\left[-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}\right] = \boldsymbol{e}_3\partial_z\left[\mu_z B_z\right] = \boldsymbol{e}_3\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z}$$

经典物理学中，μ_z 连续变化，因此预期在屏上将看到银原子沿 z 方向的连续分布. 但实验结果是银原子束一分为二，表明电子的内禀磁矩沿 z 方向的分量是量子化的，只有两个可能的取值.

引用前面有关角动量算符的普遍性分析,设与电子自旋角动量相关的角量子数为 s,即假设自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值为:

$$S_3 = m_s\hbar, \qquad m_s = -s,\ -s+1,\ \cdots,\ s-1,\ s$$

Stern-Gerlach 实验的结果是: $(2s+1)=2$,故:

$$s = \frac{1}{2}$$

俗称电子的自旋为 1/2.

1. 电子自旋角动量在 z 轴方向投影的可能取值是:

$$S_3 = m_s\hbar, \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

相应地,电子自旋角动量平方为:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

小结:

1. 实验表明, 同静质量、电荷等物理量一样, 自旋与内禀磁矩也是表征各种基本粒子 (电子, 质子, 中子等) 内禀属性的物理量.
2. 粒子的自旋量子数 s 只能取值半奇数或整数 (包括零), 决定了相应的多粒子系统遵从 Fermi-Dirac 统计或 Bose-Einstein 统计.

电子自旋态波函数:

既然电子不是一个只具有位置坐标空间的三个自由度的标量粒子, 它还具有一个内禀自由度: 自旋. 要对它的状态作出完全性的描写, 描写电子状态的波函数中就必须包含自旋角动量投影这个变量:

- 计入了自旋后电子的波函数应该是 $\psi(\boldsymbol{r},\ S_3)$.
- 与位置矢径 $\boldsymbol{r}$ 不同, S_3 只能取 $\pm\hbar/2$ 两个离散值.

因此，应该使用二分量矩阵波函数描写电子的状态：

$$\psi(r,\ S_3) = \begin{bmatrix} \psi(r,\ +\hbar/2) \\ \psi(r,\ -\hbar/2) \end{bmatrix}$$

此式所示的波函数称为旋量波函数.

物理诠释：

1. $|\psi(r,\ +\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向上 ($S_3 = +\hbar/2$)，位置在 r 处的概率密度. 而

$$\int d^3x \left|\psi(r,\ +\hbar/2)\right|^2$$

表示电子自旋向上的概率.

2. $|\psi(r,\ -\hbar/2)|^2$ 是电子自旋向下 ($S_3 = -\hbar/2$)，位置在 r 处的概率密度. 而

$$\int d^3x \left|\psi(r,\ -\hbar/2)\right|^2$$

表示电子自旋向下的概率.

计入自旋这个内禀自由度后，电子 (或其他自旋 $s = 1/2$ 的量子力学体系) 的完全波函数服从如下归一化条件：

$$
\begin{aligned}
&\sum_{S_3=\pm\hbar/2} \int d^3x \left|\psi(r,\ S_z)\right|^2 \\
&= \int d^3x \left[\left|\psi(r,\ +\hbar/2)\right|^2 + \left|\psi(r,\ -\hbar/2)\right|^2\right] \\
&= \int d^3x \left[\psi^*(r,\ +\hbar/2),\ \psi^*(r,\ -\hbar/2)\right] \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad \cdot \begin{bmatrix} \psi(r,\ +\hbar/2) \\ \psi(r,\ -\hbar/2) \end{bmatrix} \\
&= \int d^3x\, \psi^\dagger \psi \\
&= 1
\end{aligned}
$$

在某些特殊情况下 (例如, 哈密顿算符不含自旋变量, 或者哈密顿算符可以表示为空间坐标部分与自旋变量部分之和), 波函数可以分离变量:

$$\psi(r,\ S_3, t) = \varphi(r, t)\, \chi(S_3)$$

讨论:

1. $\chi(S_3)$ 是描写自旋态的波函数, 其一般形式为:

$$\chi(S_3) = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

式中 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 分别表示电子 $S_3 = \pm\hbar/2$ 的概率.

2. $\chi(S_3)$ 服从的归一化条件是:

$$|a|^2 + |b|^2 = \chi^\dagger \chi = 1$$

电子的自旋角动量算符：

用 $\hat{S}$ 表示电子的自旋角动量算符.

1. 作为力学量算符，$\hat{S}$ 必须是态矢量空间 $\mathcal{H}$ 中的线性算符、且满足厄米条件：

$$\hat{S}^\dagger = \hat{S}$$

2. 作为角动量算符，$\hat{S}$ 还必须满足一般角动量算符都必须服从的对易关系：

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}$$

此式用笛卡尔直角坐标系中的分量算符表出，即为：

$$[\hat{S}_i,\ \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k$$

式中下指标的取值范围是 $i,\ j,\ k = 1,\ 2,\ 3.$

引进泡利算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$,

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

则 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}^\dagger = \hat{\boldsymbol{\sigma}}$, 且自旋角动量算符 $\hat{S}$ 满足的对易关系可重新表达为:

$$[\hat{\sigma}_i,\ \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

此外, 由于 $\hat{S}_i$ 的本征值只能取 $\pm\hbar/2$, $\hat{\sigma}_i$ 的本征值也就只能取值 ± 1.

$$\hat{\sigma}_i^2 = I, \qquad (i = 1,\ 2,\ 3.)$$

以上两条性质结合起来, 可知泡利算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 的三个笛卡尔分量算符彼此反对易:

$$\left\{\hat{\sigma}_i,\ \hat{\sigma}_j\right\} = 2\delta_{ij}$$

1. 两个算符的反对易关系定义为:

$$\left\{\hat{a},\ \hat{b}\right\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$$

检验:

现在举例验证泡利算符满足的反对易关系. 分别取下指标 $i=1$ 和 $j=2$, 则对易关系 $\left[\hat{\sigma}_i,\ \hat{\sigma}_j\right]=2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ 可写为:

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2-\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1=2i\hat{\sigma}_3$$

注意到 $\hat{\sigma}_1^2=I$, 用 $\hat{\sigma}_1$ 分别左乘、右乘上式, 得到:

$$\hat{\sigma}_2-\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1=2i\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3$$
$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_1-\hat{\sigma}_2=2i\hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1$$

此二式相加, 即得:

$$0=\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_3+\hat{\sigma}_3\hat{\sigma}_1=\left\{\hat{\sigma}_1,\ \hat{\sigma}_3\right\}$$

点评:

泡利算符的全部性质归纳如下:

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j=\delta_{ij}+i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k,\qquad \hat{\sigma}_i^{\dagger}=\hat{\sigma}_i$$

泡利表象

所谓泡利表象，指的是泡利算符的一种矩阵实现，其中 $\hat{\sigma}_3$ 表示为如下的 2×2 对角矩阵：

$$\sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

显然，σ_3 是一个厄米矩阵，其本征值只取 ± 1 且 $\sigma_3^2 = I$. 这几条性质都是泡利分量算符必须具备的.

现在在泡利表象中求 $\hat{\sigma}_1$ 的矩阵实现 σ_1. 设，

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

- 考虑到 $\sigma_3\sigma_1 = -\sigma_1\sigma_3$，我们有：

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -c & -d \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} a & -b \\ c & -d \end{bmatrix}$$

  所以，$a = d = 0$.

- 再考虑到厄米性要求，$\sigma_1^\dagger = \sigma_1$，可得：$c = b^*$.
- 最后，注意到 $\sigma_1^2 = 1$ 求得：

$$|b|^2 = 1 \qquad \rightsquigarrow b = e^{i\alpha}$$

这里的 α 为一实参数. 习惯上取 $\alpha = 0$，故 $b = 1$. 从而在泡利表象中，

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

有了 σ_3 和 σ_2 后，σ_2 在泡利表象中的矩阵实现就由代数关系唯一地确定：

$$\sigma_2 = -i\sigma_3\sigma_1 = -i\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

即：

$$\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

为完整计, 现在求泡利表象中泡利矩阵本征态的矩阵实现.

设 σ_I $(I=1,\ 2,\ 3)$ 的本征值方程为:

$$\sigma_I\,\chi_\lambda=\lambda\chi_\lambda$$

注意到 $\sigma_I^2=I$, 我们有:

$$\chi_\lambda=\sigma_I^2\chi_\lambda=\sigma_I\big[\lambda\chi_\lambda\big]=\lambda^2\chi_\lambda,\qquad \rightsquigarrow\ \lambda^2=1,\qquad \rightsquigarrow\ \lambda=\pm1$$

即各泡利矩阵的本征值均为 ±1.

以列矩阵 $\alpha=\begin{bmatrix} a\\ b\end{bmatrix}$ 和 $\beta=\begin{bmatrix} c\\ d\end{bmatrix}$ 分别表示 σ_3 属于本征值 $+1$ 和 -1 的本征态, 则有:

$$|a|^2+|b|^2=1,\qquad |c|^2+|d|^2=1,\qquad a^*c+b^*d=0$$

且:

$$\begin{bmatrix} a\\ b\end{bmatrix}=\alpha=\sigma_3\alpha=\begin{bmatrix} 1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix} a\\ b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a\\ -b\end{bmatrix}$$

$$-\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = -\beta = \sigma_3\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c \\ -d \end{bmatrix}$$

$\rightsquigarrow b = c = 0$. 因此，$\sigma_3$ 属于本征值 $+1$ 和 -1 的归一化本征态矩阵可以分别取为：

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

小结：

- α 和 β 分别是 σ_3 属于本征值 $+1$ 和 -1 的本征态：

$$\sigma_3\alpha = \alpha, \quad \sigma_3\beta = -\beta$$

- σ_3 属于同一本征值的本征态矩阵是归一的、属于不同本征值的本征态矩阵相互正交：

$$\alpha^\dagger\alpha = \beta^\dagger\beta = I, \quad \alpha^\dagger\beta = \beta^\dagger\alpha = 0.$$

- α 和 β 不是 $\sigma_{1,2}$ 的本征态:

$$\sigma_1\alpha = \beta, \quad \sigma_1\beta = \alpha, \quad \sigma_2\alpha = i\beta, \quad \sigma_2\beta = -i\alpha.$$

现在求泡利表象中 σ_1 与 σ_2 的本征态矩阵. 以 $\psi = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 表示 σ_I 的某个本征态, 即:

$$\psi = a\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + b\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = a\alpha + b\beta$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 $+1$ 的本征态, 则有:

$$a\alpha + b\beta = \psi = \sigma_1\psi = \sigma_1(a\alpha + b\beta) = a\beta + b\alpha$$

再计入归一化条件, 即得:

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \rightsquigarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_1 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 $+1$ 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

- 若 ψ 是 σ_2 属于本征值 -1 的本征态, 则有:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

光子的自旋

- **与电子不同，光子的自旋不是 $s = 1/2$，而是 $s = 1$.**

为了确信这一结论，我们现在设法写出一个自由运动的光子的薛定谔方程.

首先需要注意的是，我们已经非常熟悉的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\Psi$$

对光子不适用. 几条明显的理由是:

- 上述薛定谔方程仅适用于静止质量 $\mu \neq 0$ 的非相对论粒子，但光子 $\mu = 0$ 且始终以光速运动.
- 上述薛定谔方程中时间参数与位置坐标的地位不对等，不可能具有洛伦兹变换下的不变性.
- 光子的波动性就是电磁波的波动性，不是概率波.

为了建立自由光子的量子力学基本方程，我们直接考察真空中的 Maxwell 方程组. 在没有电荷、电流存在的区域，Maxwell 方程组中的独立方程仅有两个：

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \quad \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$$

分别取此二式的散度，回忆旋度场无散的数学定理，自然就得到 Maxwell 方程组中的另两个方程 $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = 0$ 与 $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0$.[4]

引入复场强：

$$\boxed{\boldsymbol{\Psi} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} \boldsymbol{E} + i \frac{\boldsymbol{B}}{\sqrt{2\mu_0}}}$$

或者等价地，

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{bmatrix}, \qquad \psi_a = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}} E_a + i \frac{B_a}{\sqrt{2\mu_0}}, \qquad (a = 1,\ 2,\ 3)$$

[4] 严格地说是：$\partial_t \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = \partial_t \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0$.

其模平方代表电磁场的能量体密度,

$$\left|\boldsymbol{\Psi}\right|^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0\boldsymbol{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0}\boldsymbol{B}^2$$

不难看出:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial t} &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}\frac{1}{\mu_0\epsilon_0}\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{B} - \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}}\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E} \\
&= -\frac{i}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}\boldsymbol{\nabla}\times\left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}\boldsymbol{E} + i\frac{\boldsymbol{B}}{\sqrt{2\mu_0}}\right) \\
&= -ic\,\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\Psi} \\
\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\Psi} &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E} + \frac{i}{\sqrt{2\mu_0}}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{B} = 0
\end{aligned}$$

这里 $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$ 为真空中的光速. 显然, Maxwell 方程组可以等价地表达为:

$$i\hbar\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial t} = \hbar c\,\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\Psi}, \qquad \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\Psi} = 0$$

为了看出第一式的物理意义，我们在 3 维位置矢量空间中取笛卡尔直角坐标系使得 $\boldsymbol{\Psi} = \psi_a \boldsymbol{e}_a$. 如此，上式又可写为：

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = -\hbar c\, \epsilon_{jab} \partial_j \psi_b$$

引入厄米矩阵 S_i $(i = 1,\ 2,\ 3)$：

$$(S_i)_{ab} = -i\epsilon_{iab}$$

其显示的矩阵形式是：

$$S_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad S_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_3 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

可以把 ψ_a 满足的方程改写为：

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = -i\hbar c\, (S_i)_{ab} \partial_i \psi_b = -i\hbar c\, (\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{\nabla})_{ab} \psi_b$$

最后一式中约定，$\boldsymbol{S} = S_i \boldsymbol{e}_i$.

所以，自由运动光子的波函数应采取如下列矩阵形式：

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{bmatrix}$$

其随时间自由演化的方程是：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\hbar c\,(S\cdot\nabla)\Psi, \qquad \partial_a\psi_a = 0.$$

点评：

- 光子波函数的时间演化方程采取的是薛定谔方程的形式，

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi$$

  但它与 Maxwell 方程组等价，也符合相对论理论中时空平权原则.

- 自由光子的哈密顿算符是：

$$\hat{H} = -i\hbar c\,S\cdot\nabla = c\,S\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$$

  它恰好是零质量粒子能量、动量关系式 $E = pc$ 的算符对应.

- 光子波函数模平方的计算如下：

$$\Psi^\dagger\Psi = \sum_{a=1}^{3}\left|\psi_a\right|^2 = \left|\mathbf{\Psi}(\boldsymbol{r},t)\right|^2 = \frac{1}{2}\,\epsilon_0 \boldsymbol{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0}\boldsymbol{B}^2$$

  所以，$|\mathbf{\Psi}(\boldsymbol{r},t)|^2$ 唯一合理的诠释是电磁场的能量体密度、而不是发现光子的概率密度[5]. 换言之，**光子的波动性是电磁波的波动性、并不是概率波.**

- 鉴于矩阵波函数 Ψ 失去了概率幅的物理意义，它是不能归一化的. 事实上，体积分

$$\int d^3x\left|\mathbf{\Psi}(\boldsymbol{r},t)\right|^2$$

  描写的是电磁场的能量 (在单光子量子力学中，它也就是一个光子的能量).

- 与电子的波函数不同，光子的波函数 Ψ 本身是有物理意义的(电磁场的场强). 所以，**Ψ 与 $e^{i\alpha}\,\Psi$ 描写不同的光子态.**

[5]虽然 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 与发现光子的概率密度成正比，但因其具有能量密度的量纲，它并不能直接诠释为概率密度.

- t 时刻在位置矢量为 r 的场点处发现光子的概率密度是：

$$\rho(r,t) = \frac{|\mathbf{\Psi}(r,t)|^2}{\int d^3x' \, |\mathbf{\Psi}(r',t)|^2}$$

显然，$\rho \geqslant 0$. 在电磁场能量密度取非零值的任意场点处，光子均有一定的概率出现. 换言之，**在单光子量子力学中，位置矢径算符没有本征态**[6].

- $S\hbar$ 称为光子的自旋角动量算符[7]. 容易验证：

$$[S_i, \ S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k, \qquad S^2 = 2.$$

$\rightsquigarrow$ **光子的自旋为** $s = 1$.

[6] 请注意：r 没有资格作为位置表象中光子的位置矢径算符. 参考 M. Hawton 的论文：Photon position operator with commuting components, Phys. Rev. A59,1998, 954.

[7] 这里的 S 类似于电子自旋描写中的泡利矩阵.

附录 1：

因为 $(S_i)_{ab} = -i\epsilon_{iab}$，我们有：

$$\begin{aligned}
\left[S_i,\ S_j\right]_{ab} &= (S_i)_{ac}(S_j)_{cb} - (S_j)_{ac}(S_i)_{cb} = -\epsilon_{iac}\epsilon_{jcb} + \epsilon_{jac}\epsilon_{icb} \\
&= \epsilon_{iac}\epsilon_{jbc} - \epsilon_{ibc}\epsilon_{jac} \\
&= -\delta_{ib}\delta_{ja} + \delta_{ia}\delta_{jb} \\
&= \epsilon_{ijk}\epsilon_{abk} = i\epsilon_{ijk}\big(-i\epsilon_{kab}\big) = i\epsilon_{ijk}(S_k)_{ab}
\end{aligned}$$

亦即，

$$\left[S_i,\ S_j\right] = i\epsilon_{ijk}S_k$$

另一方面，

$$(S^2)_{ab} = (S_i)_{ac}(S_i)_{cb} = -\epsilon_{iac}\epsilon_{icb} = \epsilon_{ica}\epsilon_{icb} = 2\delta_{ab}$$

所以，$S^2 = 2$.

厄米矩阵 S_3

$$S_3 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

的本征值分别为 $m_s = 1$，-1 与 $m_s = 0$. S_3 属于本征值 $m_s = \pm 1$ 的本征态矢量分别是:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{bmatrix}$$

它们分别对应于左极化光与右极化光. S_3 属于本征值 $m_s = 0$ 的本征态矢量是:

$$\Psi_0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

这是一个违反高斯约束条件 $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\Psi} = 0$ 的纵向极化光, 物理上不可实现.

附录 2：

位置矢径 $\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k}$ 之所以不能被看作是位置表象中光子的位置矢径算符，其理由在于光子的波函数本质上是电磁场的场强：

$$\boldsymbol{\Psi} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2}}\,\boldsymbol{E} + i\frac{\boldsymbol{B}}{\sqrt{2\mu_0}}$$

因此它必定满足高斯定律：

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\Psi} = 0$$

但若以 $\boldsymbol{r}$ 的分量 (例如 x) 与 $\boldsymbol{\Psi}$ 相乘，得到新的矢量函数 $\boldsymbol{\Psi}' = x\,\boldsymbol{\Psi}$，我们看到：

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\Psi}' = \boldsymbol{\nabla}x\cdot\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{\Psi} \neq 0$$

即 $\boldsymbol{\Psi}'$ 不满足高斯定律，因此不是光子波函数. 既然 $\boldsymbol{r}$ 的作用不是光子波函数之间的映射，它自然没有资格作为光子量子态空间中的算符.

顿悟：

自由光子的哈密顿算符表达为：

$$\hat{H} = c\,\boldsymbol{S} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}$$

由此我们可以猜想：

- 一个零质量的相对论性标量自由粒子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = c\,|\hat{\boldsymbol{p}}|$$

- 一个质量为 μ 的非相对论性标量自由粒子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}$$

- 一个质量为 μ 的非相对论性自由电子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}\right)^2$$

$\mathcal{Q}$:

最后这个猜想正确吗？ 无论是否计及电子是自旋为 $s = 1/2$ 的旋量粒子，习惯上我们都把非相对论性自由电子的哈密顿算符表达为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

这与最后那个猜想有冲突吗？

两个角动量算符的加法

量子力学体系可以有轨道角动量, 也可以有自旋角动量. 通常把二者的矢量和定义为体系的总角动量:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad \left[\hat{L}_i,\ \hat{S}_j\right] = 0.$$

- 一般情形下, 倘若体系同时拥有两个彼此独立的角动量算符 $\hat{J}_1$ 与 $\hat{J}_2$, $[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0$，则可以定义二者的矢量和为体系的总角动量:

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

- 总角动量算符各笛卡尔直角分量算符服从的对易关系为:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k, \qquad \rightsquigarrow \quad [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

  $\hat{J}_3$ 与 $\hat{J}^2$ 可以拥有共同本征右矢系,

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

  角量子数 j 确定后, 磁量子数 $m = -j,\ -j+1,\ \cdots,\ j.$

我们假定组分 (component) 角动量算符 $(\hat{J}_{13}, \hat{J}_1^2)$ 与 $(\hat{J}_{23}, \hat{J}_2^2)$ 的本征值问题已经解决，

$$\hat{J}_{a3}\left|j_a, m_a\right\rangle = m_a\hbar\left|j_a, m_a\right\rangle, \quad \hat{J}_a^2\left|j_a, m_a\right\rangle = j_a(j_a+1)\hbar^2\left|j_a, m_a\right\rangle, \quad (a = 1,\ 2)$$

$\mathcal{Q}$:

在给定组分角动量角量子数 j_1 与 j_2 的前提下，如何确定总角动量角量子数 j 的可能取值？

- 给定 j_1 与 j_2，则子希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1j_2}$ 是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维的. 可把 $\mathcal{H}_{j_1j_2}$ 的基矢量选择为对易力学量完全集合 $(\hat{J}_{13}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_{23}, \hat{J}_2^2)$ 的共同本征矢量：

$$\left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle := \left|j_1, m_1\right\rangle \otimes \left|j_2, m_2\right\rangle = \left|j_1, m_1\right\rangle\left|j_2, m_2\right\rangle$$

- 对易力学量完全集合可以重新选择为 $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3)$. 约定其共同本征矢量为：

$$\left|j_1, j_2; j, m\right\rangle$$

亦即:

$$\hat{J}_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$
$$\hat{J}_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$
$$\hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle$$
$$\hat{J}_3 |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle$$

根据态叠加原理,

$$\begin{aligned} |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hat{I}|j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \left[\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|\right] |j_1, j_2; j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; j, m\rangle \end{aligned}$$

式中的 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|j_1, j_2; j, m\rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数,俗称 C-G 系数.

现在讨论 C-G 系数的性质.

- 因为
$$\hat{J}_3 = \hat{J}_{13} + \hat{J}_{23} = \hat{J}_{13} \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_{23}$$
我们看到:
$$\begin{aligned}
\hat{J}_3 \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle &= \left[\hat{J}_{13} \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{J}_{23}\right] \left|j_1, m_1\right\rangle \otimes \left|j_2, m_2\right\rangle \\
&= \left[\hat{J}_{13} \left|j_1, m_1\right\rangle\right] \otimes \left|j_2, m_2\right\rangle + \left|j_1, m_1\right\rangle \otimes \left[\hat{J}_{23} \left|j_2, m_2\right\rangle\right] \\
&= \left[m_1 \hbar \left|j_1, m_1\right\rangle\right] \otimes \left|j_2, m_2\right\rangle + \left|j_1, m_1\right\rangle \otimes \left[m_2 \hbar \left|j_2, m_2\right\rangle\right] \\
&= (m_1 + m_2)\hbar \left|j_1, m_1\right\rangle \otimes \left|j_2, m_2\right\rangle \\
&= (m_1 + m_2)\hbar \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle
\end{aligned}$$
即 $\left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle$ 是 $\hat{J}_3$ 属于本征值 $(m_1 + m_2)\hbar$ 的本征右矢. 另一方面, $\hat{J}_3 \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle = m\hbar \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle$. 厄米算符属于不同本征值的本征右矢彼此正交. 所以, C-G 系数 $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle$ 取非零值的必要条件是 $m = m_1 + m_2$.

事实上,$\hat{J}_3$ 的本征值方程

$$\hat{J}_3 \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle = m\hbar \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle$$
$$\hat{J}_3 \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle = (m_1 + m_2)\hbar \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle$$

允许我们从展开式

$$\left|j_1, j_2; j, m\right\rangle = \sum_{m_1, m_2} \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle \left\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \middle| j_1, j_2; j, m\right\rangle$$

推论出:

$$\begin{aligned}
& m\hbar \sum_{m_1, m_2} \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle \left\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \middle| j_1, j_2; j, m\right\rangle \\
&\quad = m\hbar \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle \\
&\quad = \hat{J}_3 \left|j_1, j_2; j, m\right\rangle \\
&\quad = \sum_{m_1, m_2} \left[\hat{J}_3 \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle\right] \left\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \middle| j_1, j_2; j, m\right\rangle \\
&\quad = \sum_{m_1, m_2} \left[(m_1 + m_2)\hbar \left|j_1, j_2; m_1, m_2\right\rangle\right] \left\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \middle| j_1, j_2; j, m\right\rangle
\end{aligned}$$

亦即：

$$\hbar \sum_{m_1,m_2} \left|j_1,j_2;m_1,m_2\right\rangle \Big[(-m+m_1+m_2)\left\langle j_1,j_2;m_1,m_2\middle|j_1,j_2;j,m\right\rangle\Big] = 0$$

换言之，

$$\boxed{(m-m_1-m_2)\left\langle j_1,j_2;m_1,m_2\middle|j_1,j_2;j,m\right\rangle = 0}$$

它表明：

$$\left\langle j_1,j_2;m_1,m_2\middle|j_1,j_2;j,m\right\rangle \propto \delta_{m,m_1+m_2}$$

因此，$\left|j_1,j_2;j,m\right\rangle$ 的展开式可重新表达为：

$$\left|j_1,j_2;j,m\right\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \left|j_1,j_2;m_1,m-m_1\right\rangle\left\langle j_1,j_2;m_1,m-m_1\middle|j_1,j_2;j,m\right\rangle$$

特别地，

$$\left|j_1,j_2;j,j\right\rangle = \left|j_1,j_2;j_1,j_2\right\rangle = \left|j_1,j_1\right\rangle \otimes \left|j_2,j_2\right\rangle$$

换言之，总角动量角量子数 j 的最大取值为 $j_{\rm Max} = j_1 + j_2$。第一个 C-G 系数的取值为：

$$\left\langle j_1,j_2;j_1,j_2\middle|j_1,j_2;j,j\right\rangle = \delta_{j,j_1+j_2}$$

- 本征值方程

$$\hat{J}_3\,|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle = (m_1+m_2)\hbar\,|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle$$

不仅表明 $|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle$ 是总角动量第 3 分量算符 $\hat{J}_3$ 的本征右矢，它也表明 $\hat{J}_3$ 是希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1j_2}$ 中的线性厄米算符.

事实上，$\hat{J}^2$ 也是希尔伯特空间 $\mathcal{H}_{j_1j_2}$ 中的线性厄米算符.引入组分角动量阶梯算符

$$\hat{J}_{a\pm} = \hat{J}_{a1} \pm i\hat{J}_{a2}, \quad (a=1,\ 2)$$

可以把 $\hat{J}^2$ 写成:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{13}\hat{J}_{23} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}$$

因此,

$$\begin{aligned}\hat{J}^2\,|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle &= \Big[j_1(j_1+1)+j_2(j_2+1)+2m_1m_2\Big]\hbar^2\,|j_1,j_2;m_1,m_2\rangle\\ &\quad+\hbar^2\sqrt{\mathscr{A}}\,|j_1,j_2;m_1+1,m_2-1\rangle\\ &\quad+\hbar^2\sqrt{\mathscr{B}}\,|j_1,j_2;m_1-1,m_2+1\rangle\end{aligned}$$

式中,

$$\begin{aligned}\mathscr{A} &= \Big[j_2(j_2+1)-m_2(m_2-1)\Big]\Big[j_1(j_1+1)-m_1(m_1+1)\Big]\\ \mathscr{B} &= \Big[j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)\Big]\Big[j_1(j_1+1)-m_1(m_1-1)\Big]\end{aligned}$$

虽然 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 不是 $\hat{J}^2$ 的本征态, 但

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \in \mathcal{H}_{j_1 j_2}$$

所以, 把对易力学量算符集合 $(\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3)$ 的共同本征右矢 $|j_1, j_2; j, m\rangle$ 按 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 的基矢系展开

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} |j_1, j_2; m_1, m-m_1\rangle\langle j_1, j_2; m_1, m-m_1|j_1, j_2; j, m\rangle$$

无疑是合理的.

- 总角动量角量子数 j 所有可能的取值是:

$$j = |j_1 - j_2|,\ |j_1 - j_2| + 1,\ \cdots,\ j_1 + j_2 - 1,\ j_1 + j_2.$$

亦即 $j_{\min} = |j_1 - j_2|$. 这可通过计算子空间 $\mathcal{H}_{j_1 j_2}$ 的维数证明. 基矢量 $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ 的总数显然是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. 所以,

$$\begin{aligned}
(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} (2j + 1) \\
&= 2 \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} j + \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} 1 \\
&= \left[(j_1 + j_2) + j_{\min}\right]\left[(j_1 + j_2) - j_{\min} + 1\right] + \left[(j_1 + j_2) - j_{\min} + 1\right] \\
&= \left[(j_1 + j_2 + 1) + j_{\min}\right]\left[(j_1 + j_2 + 1) - j_{\min}\right] \\
&= (j_1 + j_2 + 1)^2 - (j_{\min})^2
\end{aligned}$$

化简得 $(j_{\min})^2 = (j_1 - j_2)^2$. 亦即:

$$j_{\min} = |j_1 - j_2|$$

- 在角动量合成问题中常需要计算 C-G 系数. 一般原则是使用阶梯算符

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}$$

于 $\hat{J}_3$ 的最高本征值态 $|j_1, j_2; j, j\rangle$, 逐次计算出各个 C-G 系数.

例如, 由

$$|j_1, j_2; j, j\rangle = \delta_{j,j_1+j_2} \ |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle = \delta_{j,j_1+j_2} \ |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle$$

知$\langle j_1, j_2; j_1, j_2 | j_1, j_2; j, j\rangle = \delta_{j,j_1+j_2}$. 使用降算符作用于上式, 我们有:

$$|j_1, j_2; j, j-1\rangle = \delta_{j,j_1+j_2} \left[\sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \right]$$

结合 $|j_1, j_2; j, j-1\rangle$ 与 $|j_1, j_2; j-1, j-1\rangle$ 的正交性, 我们又有:

$$|j_1, j_2; j-1, j-1\rangle = \delta_{j,j_1+j_2} \left[\sqrt{\frac{j_2}{j}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \right]$$

如此就又确定出了四个 C-G 系数.

电子轨道角动量与自旋角动量的加法

倘若同时计及电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 与自旋角动量 $\boldsymbol{S}$, 则需要引入电子的总角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$. 对易力学量完全集合有两种不同的选择:

1. CSCO 可选择为 $(\hat{\boldsymbol{L}}^2,\ \hat{L}_3,\ \hat{S}_3)$.
2. CSCO 也可以重新选择为 $(\hat{\boldsymbol{L}}^2,\ \hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{J}_3)$.

因为

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{\boldsymbol{L}}^2 + \hat{\boldsymbol{S}}^2 + 2\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{L}}^2 + \hbar \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} + \frac{3}{4}\hbar^2$$

我们看到虽然 $[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{L}_3] \neq 0$, $[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{\sigma}_3] \neq 0$, 但确有:

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{\boldsymbol{L}}^2] = [\hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{J}_3] = 0$$

所以, 存在着算符集合 $(\hat{\boldsymbol{L}}^2,\ \hat{\boldsymbol{J}}^2,\ \hat{J}_3)$ 的共同本征态. 在 $(L_3,\ S_3)$ 表象中, 此共同本征态可以表示为列矩阵:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \begin{bmatrix} \psi_1(\theta, \phi) \\ \psi_2(\theta, \phi) \end{bmatrix}$$

1. Ψ 是 $\hat{L}^2$ 的本征态:
$$\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$$
意味着:
$$\hat{L}^2\psi_1 = l(l+1)\hbar^2\psi_1, \qquad \hat{L}^2\psi_2 = l(l+1)\hbar^2\psi_2.$$
即矩阵元 ψ_1 和 ψ_2 都应是 $\hat{L}^2$ 的属于同一本征值的本征态.

2. 要求 Ψ 为 $\hat{J}_3$ 的本征态
$$\hat{J}_3\Psi = m_j\hbar\Psi$$
意味着:
$$\hat{L}_3\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} + \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix} = m_j\hbar\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix}$$
所以,
$$\hat{L}_3\psi_1 = (m_j - 1/2)\hbar\psi_1, \quad \hat{L}_3\psi_2 = (m_j + 1/2)\hbar\psi_2$$
即 ψ_1 和 ψ_2 都应是 $\hat{L}_3$ 的本征态, 但相应的本征值相差 $\hbar$.

所以，Ψ 应该更准确地写为：

$$\Psi(\theta,\phi,S_3)=\begin{bmatrix} aY_{lm}(\theta,\phi) \\ bY_{l,m+1}(\theta,\phi) \end{bmatrix}$$

显然，Ψ 已经是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{J}_3$ 的共同本征态：

$$\hat{L}^2\Psi=l(l+1)\hbar^2\Psi,\quad \hat{J}_3\Psi=(m+1/2)\hbar\Psi$$

式中 $m=m_j-1/2$.

- 最后，要求 $\Psi(\theta,\phi,S_3)$ 也是 $\hat{J}^2$ 的本征态. 在 $(L_3,\ S_3)$ 表象中，

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 &= \hat{L}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\sigma_a\hat{L}_a \\ &= \begin{bmatrix} \hat{L}^2+\frac{3}{4}\hbar^2+\hbar\hat{L}_3 & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2+\frac{3}{4}\hbar^2-\hbar\hat{L}_3 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

式中 $\hat{L}_\pm=\hat{L}_1\pm i\hat{L}_2$.

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$$

是用轨道角动量算符构造出来的阶梯算符. 不难验证:

$$\left[\hat{L}_3,\ \hat{L}_{\pm}\right] = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}$$

从而

$$\begin{aligned}
\hat{L}_3\hat{L}_{\pm}Y_{lm} &= \left[\hat{L}_3,\ \hat{L}_{\pm}\right]Y_{lm} + \hat{L}_{\pm}\hat{L}_3 Y_{lm} \\
&= \pm\hbar\hat{L}_{\pm}Y_{lm} + m\hbar\hat{L}_{\pm}Y_{lm} \\
&= (m \pm 1)\hbar\,\hat{L}_{\pm}Y_{lm}
\end{aligned}$$

即

$$\hat{L}_{\pm}Y_{lm} \sim Y_{l,m\pm 1}$$

事实上, 此关系式可以表达成如下重要等式:

$$\hat{L}_{\pm}Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}\ Y_{l,m\pm 1}$$

证明如下. $\hat{L}^2$ 算符可表达为:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \\ &= (\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)(\hat{L}_1 - i\hat{L}_2) + i\left[\hat{L}_1,\ \hat{L}_2\right] + \hat{L}_3^2 \\ &= \hat{L}_+\hat{L}_- - \hbar\hat{L}_3 + \hat{L}_3^2\end{aligned}$$

设

$$\hat{L}_\pm\ Y_{lm} = a_{lm}^{(\pm)}\hbar\ Y_{l,m\pm1}$$

我们有:

$$l(l+1)Y_{lm} = a_{lm}^{(-)}a_{l,m-1}^{(+)}Y_{lm} - mY_{lm} + m^2Y_{lm}$$

从而,

$$a_{lm}^{(-)}a_{l,m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

注意到 $\hat{L}_+^* = -\hat{L}_-$ 且 $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$, 若约定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 取实数, 则有:[8]

$$\hat{L}_-\ Y_{lm} = a_{l,-m}^{(+)}\hbar\ Y_{l,m-1}$$

比较此式与 $\hat{L}_-\ Y_{lm} = a_{lm}^{(-)}\hbar\ Y_{l,m-1}$, 可知:

[8]笔者在此曾犯错. 感谢何予墨同学 (PB21000114) 指出并提供勘误方案 (详见稍后的附录).

$$a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)}$$

因此决定系数 $a_{lm}^{(\pm)}$ 的方程又可以写为：

$$a_{l,-m}^{(+)} a_{l,m-1}^{(+)} = l(l+1) - m(m-1)$$

- 简单的观察可知：$m(m-1)$ 具有 $m \rightsquigarrow (1-m)$ 变换下的不变性. 这个不变性暗示我们 $a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)}$，故可以把上式改写为：

$$\left[a_{l,m-1}^{(+)}\right]^2 = l(l+1) - m(m-1)$$

$$\rightsquigarrow \quad a_{lm}^{(-)} = a_{l,-m}^{(+)} = a_{l,m-1}^{(+)} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

所以，

$$a_{lm}^{(\pm)} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} = \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}$$

附录:

现在说明 $\hat{L}_{\pm}$ 对于 $Y^*_{lm}(\theta, \phi)$ 的作用规则. 注意到

$$\hat{L}_{\pm} Y_{lm}(\theta, \phi) = a^{(\pm)}_{lm} \hbar \, Y_{l,m\pm 1}(\theta, \phi)$$

球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是位置表象中轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_3$ 的共同本征函数, 具有性质

$$Y^*_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \phi)$$

约定系数 $a^{(\pm)}_{lm}$ 取实数值, 则第一式的复共轭给出:

$$\hat{L}^*_{\pm} Y^*_{lm}(\theta, \phi) = a^{(\pm)}_{lm} \hbar \, Y^*_{l,m\pm 1}(\theta, \phi)$$

结合第二式, 我们有:

$$\hat{L}^*_{\pm} Y_{l,-m}(\theta, \phi) = -a^{(\pm)}_{lm} \hbar \, Y_{l,-m\mp 1}(\theta, \phi)$$

因为 $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2$，而 $\hat{L}_i \ (i = 1, 2, 3)$ 是位置表象中轨道角动量算符的笛卡尔直角分量

$$
\begin{aligned}
\hat{L}_1 &= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
\hat{L}_2 &= -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
\hat{L}_3 &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned}
$$

所以，$\hat{L}_i{}^* = -\hat{L}_i \rightsquigarrow \hat{L}_{\pm}^* = -\hat{L}_{\mp}.$ 从而：

$$
\hat{L}_{\pm} Y_{l,-m}(\theta, \phi) = a_{lm}^{(\mp)}\hbar\, Y_{l,-m\pm1}(\theta, \phi)
$$

或者，

$$
\boxed{\hat{L}_{\pm} Y_{lm}(\theta, \phi) = a_{l,-m}^{(\mp)}\hbar\, Y_{l,m\pm1}(\theta, \phi)}
$$

回归主题. 使用 $\hat{L}_\pm$ 的作用规则, 我们得到:

$$
\begin{aligned}
j(j+1)\hbar^2 \begin{bmatrix} aY_{lm} \\ bY_{l,m+1} \end{bmatrix} &= j(j+1)\hbar^2 \Psi = \hat{J}^2\,\Psi \\
&= \begin{bmatrix} \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{L}_3 & \hbar\hat{L}_- \\ \hbar\hat{L}_+ & \hat{L}^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar\hat{L}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} aY_{lm} \\ bY_{l,m+1} \end{bmatrix} \\
&= \hbar^2 \begin{bmatrix} \left\{a[l(l+1) + 3/4 + m] + b\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\right\} Y_{lm} \\ \\ \left\{a\sqrt{(l+m+1)(l-m)} + b[l(l+1) - 1/4 - m]\right\} Y_{l,m+1} \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

所以:

$$
\begin{aligned}
&\left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m - j(j+1)\right] a + \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\; b = 0 \\
&\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\; a + \left[l(l+1) - \frac{1}{4} - m - j(j+1)\right] b = 0
\end{aligned}
$$

此乃未知数 a, b 的线性齐次方程组, 它们有非平凡解得条件是:

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+3/4+m-j(j+1) & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\ \sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1)-1/4-m-j(j+1) \end{vmatrix} = 0$$

于是, 总角动量量子数的可能取值只能是:

$$j = l \pm 1/2$$

求 Ψ :

- 考虑 $j = l + 1/2$. 此时,

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

力学量集合 $\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1}\ Y_{lm} \\ \sqrt{l-m}\ Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{bmatrix} \sqrt{j+m_j}\, Y_{j-1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j-m_j}\, Y_{j-1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 考虑 $j = l - 1/2$. 此情形下,

$$\frac{a}{b} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}$$

力学量集合 $\left\{\hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_3\right\}$ 的 (归一化了的) 共同本征函数为:

$$\Psi(\theta, \phi, S_3) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m}\, Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1}\, Y_{l,m+1} \end{bmatrix}$$

或者等价地,

$$\Psi_{ljm_j} = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \begin{bmatrix} -\sqrt{j-m_j+1}\, Y_{j+1/2,m_j-1/2} \\ \sqrt{j+m_j+1}\, Y_{j+1/2,m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

- 在 $l = 0$ 的特殊情况下, 根本不存在自旋、轨道耦合, 此时总角动量就是粒子的自旋.