量子力学中的角动量

李本佳

2022 年 11 月 18 日

目录

- 氢原子的量子力学解
- 角动量的本征值问题
- 角动量的加法
- 斯特恩-盖拉赫实验

氢原子的量子力学解

解氢原子的薛定谔方程时，需要预先规定一个 z 方向，实验上规定外加磁场方向为 z 轴，称为量子化轴，这样才能解出电子的所有自由度，否则 m_l 不同的态是简并的。
氢原子的解 ψ_{nlm} 本质上是哈密顿量算符 H，轨道角动量平方算符 L^2，z 方向轨道角动量算符 L_z 的共同本征态

$$H\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}, L^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}, L_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm} \quad (1)$$

在球坐标系中，$\psi_{nlm} = \psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$，其中 $R_{nl}(r)$ 称为径向波函数，$Y_{lm}(\theta,\phi)$ 称为球谐函数，在数理方程和高等的原子物理中有非常重要的作用。
所有有关求解氢原子波函数及其具体形式的东西考试都不会涉及。

氢原子的量子力学解

氢原子波函数的归一化条件为

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\ \psi_{nlm}^*(r,\theta,\phi)\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = 1 \qquad (2)$$

如果要求某个算符 A 的平均值，就把 A 的表达式（例如，如果是动量算符 p 就带 $-i\hbar\nabla$）放到 $\psi_{nlm}^*(r,\theta,\phi)$ 后面

$$\langle A\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\ \psi_{nlm}^*(r,\theta,\phi)A\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) \quad (3)$$

如果 A 中有求导之类的算符，注意是对后面的整体作用。

角动量

量子力学中，角动量算符的定义非常抽象，以后将角动量算符简称为角动量。角动量 $\vec{J}$ 为一个矢量，有三个分量 J_x，J_y，J_z，角动量算符的定义是三个分量之间存在关系（考试完全不涉及，只是介绍）

$$[J_a, J_b] = i\hbar\epsilon_{abc}J_c \tag{4}$$

这是角动量的定义，也就是说，只要一个算符是角动量，不管是轨道角动量，自旋角动量，自旋和轨道的总角动量，或者是核自旋的角动量，都符合上式的关系。

角动量的本征值问题

对于任意一个角动量 $\vec{J}$，其本征值问题是对易力学量算符 $\{J^2, J_z\}$ 的本征值问题，这个本征值问题的解为

$$J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle,\ \ J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle, -j \leq m \leq j \qquad (5)$$

其中用 $|j,m\rangle$ 表示 J^2 的量子数为 j，J_z 的量子数为 m 的状态。
对于氢原子的轨道角动量来说，这个状态可以用电子的波函数来描述，也可以通过带入氢原子波函数的方式进行理解，但是对于其他体系，例如自旋 $1/2$ 体系，没有具体的波函数求解空间，不能用波函数来描述。所以这里使用了最通用的态的记号。这也告诉我们，态这个概念比波函数更本质。这里再强调一下本征值问题的普适性，不管是轨道角动量，自旋角动量，自旋和轨道的总角动量，或者是核自旋的角动量，只要是个角动量，就一定有上面所述的本征值和本征态。
使用态的记号，就必须使用量子力学的矩阵表示解决具体问题，可以回顾一下上一节习题课的 PPT，这里不再重复。

角动量的加法

在原子物理中，我们通常遇到含有 $\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$ 项的哈密顿量，这里 $\vec{J}_1$，$\vec{J}_2$ 是独立的，或者，$[J_{1i}, J_{2j}] = 0$。我们已经知道了 $\{J_1^2, J_{1z}\}$，$\{J_2^2, J_{2z}\}$ 的本征值问题的联合解为

$$|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \tag{6}$$

将两个本征态并排写在一起是因为 $\vec{J}_1$，$\vec{J}_2$ 的对易关系。这种态共有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个。
但是，$\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$ 并不与 J_{1z}，J_{2z} 对易，所以在上面这组基下哈密顿量并不是对角阵，即，这组基并不是定态。

角动量的加法

如何寻找定态呢，我们发现，定义角动量的加法 $\vec{J}=\vec{J_1}+\vec{J_2}$，那么 $\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}$ 四个算符彼此对易，又和 $\vec{J_1}\cdot\vec{J_2}$ 对易，因此，定态就是 $\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}$ 四个算符的共同本征态，因为总角动量也是角动量，所以可以将定态写为 $|j_1, j_2, j, m\rangle$，满足：

$$J_1^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{7}$$
$$J_2^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{8}$$
$$J^2|j_1,j_2,j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{9}$$
$$J_z|j_1,j_2,j,m\rangle = m\hbar|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{10}$$

通常省去 j_1, j_2，将 $|j_1,j_2,j,m\rangle$ 写作 $|j,m\rangle$。

角动量的加法

这样只有一个问题，总角动量的量子数取值范围。这里直接给出结论：上述 $|j_1, j_2, j, m\rangle$ 中的 j 取法为

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \tag{11}$$

其中 j 从最小值开始，间隔 1 往上取，一直取到最大值。对于每一个 j，m 的范围是

$$-j \leq m \leq j \tag{12}$$

其中 m 从最小值开始，间隔 1 往上取，一直取到最大值。
这种取法共有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 种，与不用角动量加法时的态数相同，这是因为角动量的加法只是换了态空间的一组基，并不会改变基的个数（空间的维度），可以使用矩阵表示和线性代数加以理解。这两组基的变换关系已经超出要求，不再详细介绍。
不取总角动量的本征态 $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ 所构成的基被称为非耦合表象，由总角动量本征态 $|j_1, j_2, j, m\rangle$ 构成的基称为耦合表象。

角动量的加法：举例

考虑两个自旋 $1/2$ 的系统，用 $\vec{S_1}$，$\vec{S_2}$ 分别表示，在非耦合表象下，有 4 个正交基

$$|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \tag{13}$$

在耦合表象下，取 $\vec{S} = \vec{S_1} + \vec{S_2}$，先确定总自旋量子数 s 的范围：

$$0 = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq s \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \tag{14}$$

因为 s 要隔 1 取，所以 s 的取值为 0 或 1。
$s = 0$ 时，$0 \leq m \leq 0$，所以 $m = 0$，对应的态为 $|0, 0\rangle$。
$s = 1$ 时，$-1 \leq m \leq 1$，所以 $m = 0, \pm 1$，对应的态为 $|1, 0\rangle$，$|1, -1\rangle$，$|1, 1\rangle$。
共有 4 个态，与非耦合表象下一致。

角动量的加法：举例

考虑氢原子的核外电子处在 $l=1$ 的态上，电子的自旋为 $s=\frac{1}{2}$。在非耦合表象下，有 6 个正交基

$$|1,\pm1,\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle, \quad |1,0,\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle \tag{15}$$

在耦合表象下，总角动量为 $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$，先确定总角动量量子数

$$|1-\frac{1}{2}|=\frac{1}{2}\le j\le 1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2} \tag{16}$$

j 要隔 1 取，所以 j 可以取 $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{3}{2}$。
$j=\frac{1}{2}$ 时，$-\frac{1}{2}\le m\le\frac{1}{2}$，$m$ 也要隔 1 取，所以两个态为 $|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle$。
$j=\frac{3}{2}$ 时，$-\frac{3}{2}\le m\le\frac{3}{2}$，$m$ 也要隔 1 取，所以四个态为 $|\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle$，$|\frac{3}{2},\pm\frac{3}{2}\rangle$。也共有 6 个态，这与非耦合表象一致。

斯特恩-盖拉赫实验

原子在经过非均匀磁场的时候会因为电子的总角动量而分裂为几束打到屏幕上。这其中涉及到磁矩。
角动量具有磁矩 $\vec{\mu}$，在外磁场 $\vec{B}$ 中的能量为 $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$，收到的力为 $\nabla(\vec{\mu}\cdot\vec{B})$，设磁场方向为 z，则收到的力为 $\mu_z\frac{dB_z}{dz}$。如果出现给定角动量计算分裂条数的题目，其实就是计算有多少种不同大小的力。
对于电子，某种角动量 $\vec{J}$ 磁矩的一般定义为

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\frac{\vec{J}}{\hbar} \tag{17}$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子，对于轨道角动量 $\vec{L}$，$g_l = 1$，对自旋角动量 $\vec{S}$，$g_s = 2$。

斯特恩-盖拉赫实验

求受力时，电子的总磁矩（注意不是总角动量的磁矩）在 z 方向的投影为

$$\mu_z = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_l L_z + g_s S_z) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z) \tag{18}$$

在非耦合表象下，已经可以计算分裂条数了。

斯特恩-盖拉赫实验

但是实际上，一般外磁场很小，势能 $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$ 远远小于原子本身的能级差。原子的自然能级用总角动量 $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$ 的本征态表示，引入微弱外场后，仍然要使用 $\vec{J}$ 的本征态，因此需要将上面的 μ_z 改写成耦合表象。

这样做有个问题，$\vec{\mu}=\vec{\mu_l}+\vec{\mu_s}\propto(\vec{L}+2\vec{S})\neq\vec{J}$。因此我们把 $\vec{\mu}$ 在 $\vec{J}$ 上的投影定义为电子的有效磁矩，并用 $\vec{\mu_j}$ 表示（注意这不是总角动量的磁矩）。

$$\vec{\mu_j}=\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{J}}{j(j+1)\hbar^2}\vec{J} \tag{19}$$

而分子中

$$\vec{\mu}\cdot\vec{J}=-\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J}+\vec{S})\cdot\vec{J}=-\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J}^2+\vec{S}\cdot(\vec{L}+\vec{S})) \tag{20}$$

$$=-\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J}^2+\vec{S}^2+\vec{S}\cdot\vec{L}) \tag{21}$$

斯特恩-盖拉赫实验

接着上面的推导，

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \tag{22}$$

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} \tag{23}$$

带到上一页的磁矩表达式中， 得到

$$\vec{\mu} \cdot \vec{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J}^2 + \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2}) \tag{24}$$

再带回 $\vec{\mu}_j$ 的公式， 并注意 $\vec{J}^2 = j(j+1)\hbar^2$ 就得到

$$\vec{\mu}_j = -g_j \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar} \tag{25}$$

斯特恩-盖拉赫实验

其中有效磁矩的朗德因子

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{26}$$

在考试中一定会用到，斯特恩-盖拉赫实验在弱场和强场下的分裂条数考试也有可能涉及。能量在磁场下的分裂是考试重点，请大家务必掌握。