0.5 角动量耦合

角动量是一个十分重要的力学量。因为在许多情况下，它是守桓量，从而可以作为态的标志之一。通过它的数值和变化，可以研究微观体系的一些性质和变化规律。在原子、分子、原子核理论中都会碰到这类问题。

0.5.1 定义和一般性质

角动量概念最早是从经典力学中提出来的。它的定义是

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}=\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ x & y & z\\ p_x & p_y & p_z\end{vmatrix} \tag{0.5.1}$$

式中 $\boldsymbol{L}$ 为角动量，$\boldsymbol{r}$ 为矢径 (它们都是对某定点 O 来说的)，$\boldsymbol{p}$ 为质点运动的动量。

在量子力学中，我们可以用相同的关系来定义角动量，只是式中各量都以相应的算符来代替。从这一定义出发，可以写出 L_x，L_y，L_z 和 L^2 各算符的表示式，它们的对易关系(各分量间的对易关系可以合写为 $\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{L}=i\hbar\boldsymbol{L}$，这是一个重要的关系式!) 以及它们的本征值、本征函数等等。这样的角动量定义和推出的结论，对于原子中的电子轨道角动量是适用的，但明显地不能用于自旋角动量。(实验事实告诉我们，自旋角动量的 z 分量只有两个可能值：$\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$，而 L_z 的本征值 $m\hbar$ 却只能是 $\hbar$ 的整数倍。) 为此，需要寻求一个更为一般的角动量定义，能把轨道角动量和自旋角动量都概括进去。

从上述角动量定义出发，可推导出对易关系

$$\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{L}=i\hbar\boldsymbol{L} \tag{0.5.2}$$

我们知道，在量子力学中，算符的对易关系是十分重要的，它反映了力学量的基本性质。我们可以用这个对易关系作为角动量的一般定义。

定义：凡是满足对易关系

$$\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{Q}=i\hbar\boldsymbol{Q} \tag{0.5.3}$$

的算符 $\boldsymbol{Q}$ 都叫角动量算符。(0.5.3)式的分量形式是

$$\left[Q_x,Q_y\right]=i\hbar Q_z,\quad \left[Q_y,Q_z\right]=i\hbar Q_x,\quad \left[Q_x,Q_z\right]=i\hbar Q_y$$

从这个定义出发，可导出角动量算符的许多基本性质。例如对于算符

$$Q^2=Q_x{}^2+Q_y{}^2+Q_z{}^2,\quad Q_\pm=Q_x\pm iQ_y$$

有以下对易关系：

(1) $\left[Q^2,Q_z\right]=\left[Q^2,Q_+\right]=\left[Q^2,Q_-\right]=0$ (0.5.4)

(2) $\left[Q_\pm,Q_z\right]=\mp\hbar Q_\pm$ (0.5.5)

(3) $Q_\pm Q_\mp=Q^2-Q_z{}^2\pm\hbar Q_z$ (0.5.6)

由(0.5.4)式，Q^2与Q_z有共同的本征态。设某一本征态对应的Q^2 ，Q_z的本征值分别为$\lambda\hbar^2$和$m\hbar$，波函数可记作$\left|\lambda m\right\rangle$，即有

$$Q^2\left|\lambda m\right\rangle=\lambda\hbar^2\left|\lambda m\right\rangle \tag{0.5.7}$$

$$Q_z\left|\lambda m\right\rangle=m\hbar\left|\lambda m\right\rangle \tag{0.5.8}$$

由(0.5.4)式和(0.5.7)式

$$Q^2Q_+\left|\lambda m\right\rangle=Q_+Q^2\left|\lambda m\right\rangle=\lambda\hbar^2Q_+\left|\lambda m\right\rangle$$

$$Q^2Q_-\left|\lambda m\right\rangle=Q_-Q^2\left|\lambda m\right\rangle=\lambda\hbar^2Q_-\left|\lambda m\right\rangle$$

这两式说明，$Q_+\left|\lambda m\right\rangle$和$Q_-\left|\lambda m\right\rangle$都是$Q^2$的本征态，而且相应的本征值仍然是$\lambda\hbar^2$。再根据(0.5.5)和(0.5.8)式，

$$Q_zQ_+\left|\lambda m\right\rangle=Q_+Q_z\left|\lambda m\right\rangle+\hbar Q_+\left|\lambda m\right\rangle=(m+1)\hbar Q_+\left|\lambda m\right\rangle,$$

$$Q_zQ_-\left|\lambda m\right\rangle=Q_-Q_z\left|\lambda m\right\rangle-\hbar Q_-\left|\lambda m\right\rangle=(m-1)\hbar Q_-\left|\lambda m\right\rangle$$

这说明$Q_+\left|\lambda m\right\rangle$和$Q_-\left|\lambda m\right\rangle$又都是 Q_z 的本征态，但相应的本征值为$(m+1)\hbar$和$(m-1)\hbar$。综合以上结果：

$$Q_+\left|\lambda m\right\rangle=C\left|\lambda m+1\right\rangle, \tag{0.5.9}$$

$$Q_-\left|\lambda m\right\rangle=C'\left|\lambda m-1\right\rangle, \tag{0.5.10}$$

其中C和C'是常数．重复上述过程，得出

$$Q_+^n\left|\lambda m\right\rangle=C''\left|\lambda m+n\right\rangle,$$

$$Q_-^n\left|\lambda m\right\rangle=C'''\left|\lambda m-n\right\rangle,$$

C'' 和 C''' 是相应的常数。由于这种性质，Q_+称为升阶算符，Q_-称为降阶算符，统称为阶梯算符。

由算符的对易关系可以证明(参阅附录 2)，λ，m 的可能取值必须符合以下条件：(1)

$\lambda=J(J+1)$，其中 J 只能取整数或半整数；(2)对于一定的 J，$m=J$，J-1，…，-J。

最后，由于(0.5.9)和(0.5.10)式是经常会用到的，我们要把其中的系数 C 和 C'确定下来。先把 C，C'注以下标，以区别对不同的态 $\left|\lambda m\right\rangle$ 时的值。以 $\left\langle\lambda m+1\right|$ 左乘(0.5.9)式，有

$$\begin{aligned}C_{\lambda m}&=\left\langle\lambda m+1\right|Q_{+}\left|\lambda m\right\rangle\\&=\left\langle\lambda m+1\right|Q_{x}\left|\lambda m\right\rangle+i\left\langle\lambda m+1\right|Q_{y}\left|\lambda m\right\rangle\\&=\left\langle\lambda m\right|Q_{x}\left|\lambda m+1\right\rangle^{*}-\left\langle\lambda m\right|iQ_{y}\left|\lambda m+1\right\rangle^{*}\\&=\left\langle\lambda m\right|Q_{-}\left|\lambda m+1\right\rangle=C'^{*}_{\lambda m+1}\end{aligned}$$

再以 Q_{-}作用于(0.5.9)式，

$$Q_{-}Q_{+}\left|\lambda m\right\rangle=C_{\lambda m}Q_{-}\left|\lambda m+1\right\rangle=C_{\lambda m}C'_{\lambda m+1}\left|\lambda m\right\rangle$$

利用对易关系(0.5.6)式，上式左瑞可化为

$$\begin{aligned}Q_{-}Q_{+}\left|\lambda m\right\rangle&=(Q^{2}-Q_{z}^{2}-\hbar Q_{z})\left|\lambda m\right\rangle\\&=(\lambda\hbar^{2}-m^{2}\hbar^{2}-m\hbar^{2})\left|\lambda m\right\rangle,\end{aligned}$$

故

$$C_{\lambda m}C'_{\lambda m+1}=[\lambda-m(m+1)]\hbar^{2}$$

再利用关系 $C^{*}_{\lambda m}=C'_{\lambda m+1}$，有

$$\left|C_{\lambda m}\right|^{2}=[\lambda-m(m+1)]\hbar^{2},$$

所以，

$$C_{\lambda m}=e^{i\alpha}\sqrt{\lambda-m(m+1)}\hbar,$$

式中 $e^{i\alpha}$ 是相因子。由于 $\left|e^{i\alpha}\right|=1$，它不影响归一化，可以并入函数中去，故在式中可以不写。最后的结果中，再将λ换成 $J(J+1)$，变为常见的形式

$$\begin{aligned}C_{Jm}&=\sqrt{J(J+1)-m(m+1)}\hbar\\&=\sqrt{(J-m)(J+m+1)}\hbar,\end{aligned}\tag{0.5.11}$$

由于 $C'^{*}_{Jm+1}=C^{*}_{Jm}=\sqrt{J(J+1)-m(m+1)}\hbar$，故有

$$\begin{aligned}C'_{Jm}&=\sqrt{J(J+1)-m(m-1)}\hbar\\&=\sqrt{(J+m)(J-m+1)}\hbar\end{aligned}\tag{0.5.12}$$

这样，(0.5.9)和(0.5.10)式就写作

$$Q_+\left|\lambda m\right\rangle = \sqrt{J(J+1)-m(m+1)}\hbar\left|\lambda m+1\right\rangle \tag{0.5.13}$$

$$Q_-\left|\lambda m\right\rangle = \sqrt{J(J+1)-m(m-1)}\hbar\left|\lambda m-1\right\rangle \tag{0.5.14}$$

0.5.2 角动量的耦合

两个角动量之间的耦合，反映了两种运动形式之间有某种相互作用。我们以大家熟知的自旋-轨道相互作用来说明问题。原子中的电子有轨道角动量 $\boldsymbol{l}$，这是由电子的轨道运动产生的；它还有自旋角动量 $\boldsymbol{s}$，这是由电子自旋运动产生的。如果这两种运动彼此孤立，没有联系(耦合)，那么 l^2，l_z 和 s^2，s_z 都是守恒量，对应的量子数 l，m_l，s，m_s 都是好量子数，在一个态里可以同时确定。本征态用波函数$\left|nlsm_lm_s\right\rangle$表示。

当轨道运动与自旋运动之间出现相互作用时，角动量 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 都不再是守恒的了。但作为一个整体，总角动量应该是守恒的。定义总角动量 $\boldsymbol{j}$

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}\,,$$

可以证明 l^2，s^2，j^2 和 j_z 是守恒量，相应的量于数 l，s，j，m 是好量子数，本征态以波函数$\left|nlsjm\right\rangle$表征。

波函数$\left|nlsjm\right\rangle$可以用$\left\{\left|nlsm_lm_s\right\rangle\right\}$表示出来，反之亦然。这就是波函数之间的变换关系。

下面作一般的论述。设 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 是两个彼此独立的(即相应的自变量是独立的)角动量，而

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2\,, \tag{0.5.15}$$

不难证明，$\boldsymbol{J}$ 也满足角动量的基本对易关系

$$\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{J} = i\hbar\boldsymbol{J} \tag{0.5.16}$$

而且有

$$\begin{aligned} &[J^2, J_1^2] = 0, \qquad [J^2, J_2^2] = 0 \\ &[J^2, J_\alpha] = 0, \qquad \alpha = x, y, z. \end{aligned} \tag{0.5.17}$$

因此，$\boldsymbol{J}^2$，$\boldsymbol{J}_1^2$，$\boldsymbol{J}_2^2$ 和 $\boldsymbol{J}_z$ 有共同本征函数，以$\left|j_1j_2jm\right\rangle$表之。以它们作为基矢的表象，称为耦合表象。

在无耦合表象中，设 J_1^2, J_{1z} 的共同本征函数是$\left|j_1m_1\right\rangle$，$J_2^2, J_{2z}$ 的共同本征函数是$\left|j_2m_2\right\rangle$。由于 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 彼此独立，相应的变量属于不同的自由度，所以

$$\left| j_1 m_1 \right\rangle \left| j_2 m_2 \right\rangle = \left| j_1 m_1 j_2 m_2 \right\rangle \tag{0.5.18}$$

这就是 J_1^2，J_{1z}，J_2^2 和 J_{2z} 的共同本征函数。所有的$\left| j_1 m_1 j_2 m_2 \right\rangle$构成一套完全的正交函数系，是无耦合表象中的基矢。

耦合表象与无耦合表象之间通过一个$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$维的幺正变换相联系，这就是说，$\left| j_1 j_2 jm \right\rangle$可以用$\left| j_1 m_1 j_2 m_2 \right\rangle$展开：

$$\left| j_1 j_2 jm \right\rangle = \sum_{m_1, m_2} C \left| j_1 m_1 j_2 m_2 \right\rangle 。$$

根据 $J_z = J_{1z} + J_{2z}$，容易证明必有 $m = m_1 + m_2$，故求和只对 m_1，m_2 中之一进行即可。上式明确写成

$$\left| j_1 j_2 jm \right\rangle = \sum_{m_1 + m_2 = m} C_{m_1 m_2}^{j} \left| j_1 m_1 j_2 m_2 \right\rangle \tag{0.5.19}$$

展开系数叫克莱布施—高登(Clebsch-Gordan)系数，简称 CG 系数。关于这个系数，下一节将专门讨论之。

在耦合表象中的量子数必定与无耦合表象中的量子数有联系。现在的问题是，j_1 和 j_2 给定后，j 有哪些可能的数值。这个问题可以推断如下。已知

$$-j_1 \le m_1 \le j_1, \quad -j_2 \le m_2 \le j_2 ,$$

或者，由于 $m_1 + m_2 = m$，有

$$-j_1 \le m - m_2 \le j_1, \quad -j_2 \le m - m_1 \le j_2 。$$

上列关系在 m_1，m_2 和 m 的允许取值范围内部能成立。现在令 m_1，m_2，m 分别取其最大值 j_1，j_2，j，则有

$$-j_1 \le j - j_2 \le j_1, \quad -j_2 \le j - j_1 \le j_2 ,$$

即

$$j_2 - j_1 \le j \le j_1 + j_2, \quad j_1 - j_2 \le j \le j_1 + j_2 。$$

用单一的表示式，有

$$\left| j_1 - j_2 \right| \le j \le j_1 + j_2 。$$

也就是说，j_1，j_2 给定后，j 的可能取值是

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots, \left| j_1 - j_2 \right| 。 \tag{0.5.20}$$

这种关系可以形象地用一个三边各长为 j_1，j_2 和 j 的三角形来表示。第三边的长度，最大为

j_1+j_2，最小为$\left|j_1-j_2\right|$。有时为了叙述方便，就把 j_1，j_2 和 j 的这种关系叫做三角关系，用$\Delta(j_1 j_2 j)$表示。

至于 m 的可能值为$m=j, j-1, \cdots, -j$，则是不言而喻的。

0.5.3 矢量耦合系数：CG 系数与 3j 符号

前面讲过两个角动量耦合的问题。由(0.5.19)式，本征函数之间有下列关系：

$$\left|j_1 j_2 jm\right\rangle=\sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{j}\left|j_1 m_1 j_2 m_2\right\rangle$$

或

$$\left|j_1 j_2 jm\right\rangle=\sum\left|j_1 j_2 m_1 m_2\right\rangle\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle。\tag{0.5.21}$$

也可以简写成

$$\left|jm\right\rangle=\sum C_{m_1 m_2}^{j}\left|m_1 m_2\right\rangle。\tag{0.5.22}$$

以上各式中的$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle$或$C_{m_1 m_2}^{j}$，叫做矢量耦合系数或 CG 系数。

用群论方法可以得到 CG 系数的表示式：

$$\begin{aligned}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle= & \delta(m, m_1+m_2) \cdot \sqrt{\frac{(j_1+j_2-j)!(j+j_1-j_2)!(j+j_2-j_1)!(2j+1)!}{(j+j_1+j_2+1)!}} \\ & \times \sum_k \frac{(-1)^k \sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!}}{k!(j_1+j_2-j-k)!(j_1-m_1-k)!(j_2+m_2-k)!(j-j_2+m_1+k)!(j-j_1+m_2+k)!}\end{aligned}\tag{0.5.23}$$

式中 k 取遍使分母的因子有意义的范围，即从 0，$-j+j_2-m_1$，$-j+j_1+m_2$ 之最大者至 j_1+j_2-j，j_1-m_1，j_2+m_2 之最小者。

现将 CG 系数的一些基本性质罗列如下：

(1) $\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle=0$，除非$\Delta(j_1 j_2 j)$并$m=m_1+m_2$ (0.5.24)

(2) CG 系数是实数，即

$$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle=\left\langle j_1 j_2 jm \mid j_1 j_2 m_1 m_2\right\rangle。\tag{0.5.25}$$

(3) 满足么正条件

$$\sum_{m_1 m_2}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\right\rangle\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 j'm'\right\rangle=\delta_{jj'}\delta_{mm'},\tag{0.5.26}$$

$$\sum_{jm}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle\left\langle j_1 j_2 m_1' m_2' \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle=\delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'}\text{。} \tag{0.5.27}$$

(4) 还满足

$$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle=(-1)^{j_1+j_2-j}\left\langle j_2 j_1 m_2 m_1 \middle| j_2 j_1 jm\right\rangle \tag{0.5.28}$$

(5) 有递推关系

$$\begin{aligned}&\sqrt{j(j+1)-m(m\pm1)}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \middle| j_1 j_2 jm\pm1\right\rangle\\&\quad=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1\mp1)}\left\langle j_1 j_2 m_1\mp1 m_2 \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle\\&\qquad+\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2\mp1)}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2\mp1 \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle\end{aligned} \tag{0.5.29}$$

当然要注意，在这里 $m_1+m_2=m\pm1$。

CG 系数有时用另外一种符号——3j 符号代替 (它们两者以及有的书籍上采用的拉卡的 V 系数，都可以理解为矢量耦合系数)，它们的关系是

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}=\frac{(-1)^{j_1-j_2-m}}{\sqrt{2j+1}}\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \middle| j_1 j_2 j-m\right\rangle \tag{0.5.30}$$

或

$$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \middle| j_1 j_2 jm\right\rangle=(-1)^{-j_1+j_2-m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \tag{0.5.31}$$

3j 符号的一般形式写成$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$，其基本性质有：

(1) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=0\text{，除非}\begin{cases}\Delta(j_1 j_2 j)\\ m_1+m_2+m_3=0\end{cases} \tag{0.5.32}$$

(2) 有对称关系

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}&=\begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix},\end{aligned} \tag{0.5.33}$$

和

$$(-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \tag{0.5.34}$$

(0.5.33)式表示，相邻两列对调偶数次，或者上行或下行的相邻元素对调偶数次，$3j$ 符号的值不变。(0.5.34)式表示，相邻两列对调奇数次，或者下面一行的元素全变号，要乘以因子 $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$。

(3) 有正交关系

$$\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix}=\frac{1}{2j_3+1}\delta_{j_3j_3'}\delta_{m_3m_3'} \tag{0.5.35}$$

$$\sum_{jm}(2j_3+1)\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix}=\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'} \tag{0.5.36}$$

$3j$ 符号与拉卡 V 系数有如下关系

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=(-1)^{j_1-j_2-j_3}V(j_1j_2j_3,m_1m_2m_3)\text{。}$$

表　若干 3j 符号的表示式

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=0$，如果 $j_1+j_2+j_3=$ 奇数

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=(-1)^k\sqrt{\frac{(2k-2j_1)!(2k-2j_2)!(2k-2j_3)!}{(2k+1)!}\cdot\frac{k!}{(k-j_1)!(k-j_2)!(k-j_3)!}},$$

如果 $j_1+j_2+j_3=2k$(偶数)