Chapter 8 角動量的合成

在鈣原子裡，最外層有兩個價電子 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 = 1/2$ 、 $\hat{\boldsymbol{S}}_2 = 1/2$ ，然而我們能偵測得到的則是單一態（總自旋為 0）以及三重態（總自旋為 1）。亦即，只有總自旋角動量 $\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$ 是運動常量，或是好的量子數。所以，一般而言任意兩個角動量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ ，雖與其相對應在 z 軸方向的投影運算子 $\hat{J}_{1z}$ 和 $\hat{J}_{2z}$ 共享有相同的固有態。但是 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 並非運動常量，只有總角動量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2$ 才是運動常量。在這一章中，我們將試著：

1. 建立一種新的基底，此基底是由總角動量 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的固有狀態構成。
2. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 、$\hat{J}_z$ 與個別角動量 $\hat{J}_{1z}$ 、$\hat{J}_{2z}$ 之間的關係。
3. 找出總角動量 $\hat{J}^2$ 的固有值 j 或 $j(j+1)\hbar^2$ 之限制條件。

8.1 兩自旋角動量的合成

(一) 問題的陳述

有兩個自旋皆為 1/2 的粒子，茲以 $\hat{S}_1 = 1/2$ 、 $\hat{S}_2 = 1/2$ 來表示。因每一粒子之 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}\}$ 或 $\{\hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z}\}$ 各自形成 *C.S.C.O.*，且二粒子天生內定（*intrinsic*）的自旋狀態均各自獨立，不受另一粒子之影響，故 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 亦可形成一組 *C.S.C.O.*，即其固有狀態可以

$$\{|(s_1, s_2)\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle\}$$

或

$$\begin{aligned}\{|s_1, s_2, m_1, m_2\rangle\} &= \{|m_1, m_2\rangle\} \\ &= \left\{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\right\}\end{aligned} \tag{8.1}$$

表示。

式中 $s_1 = 1/2$ ， $s_2 = 1/2$ 的標示可省略，ε_1 與 ε_2 表第 1 與第 2 質點之自旋向上或向下，m_1 與 m_2 表第 1 與第 2 質點之自旋投影值為 $1/2$ 或 $-1/2$ 。兩者所代表之物理意義完全等同，可任取一種表示。其中

$$\hat{S}_1^2 \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle = \hat{S}_z^2 \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle \tag{8.2}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle = \varepsilon_1 \hbar \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle = \varepsilon_2 \hbar \,|\, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle \tag{8.3}$$

或

$$\hat{S}_1^2 \,|\, m_1, m_2 \rangle = \hat{S}_2^2 \,|\, m_1, m_2 \rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \,|\, m_1, m_2 \rangle \tag{8.4}$$

$$\hat{S}_{1z} \,|\, m_1, m_2 \rangle = m_1 \hbar \,|\, m_1, m_2 \rangle, \quad \hat{S}_{2z} \,|\, m_1, m_2 \rangle = m_2 \hbar \,|\, m_1, m_2 \rangle \tag{8.5}$$

簡言之，僅以二自旋在 z 方向投影運算子之固有值 ε_1 與 ε_2（或 m_1 與 m_2 ），來指定此四個角動量所代表的狀態即可，並不會帶來什麼模糊不清。現**定義總自旋**

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 \tag{8.6}$$

為兩自旋角動量相加或兩自旋角動量之和，即

$$\hat{S}_x = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \qquad \hat{S}_y = \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}, \qquad \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{8.7}$$

則**兩角動量相加後的運算子會是一角動量嗎**？因為

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= [\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}] = [\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}] + [\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{S}_{1z} + i\hbar \hat{S}_{2z} = i\hbar(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) = i\hbar \hat{S}_z \end{aligned} \tag{8.8}$$

同理可證，所有其他的**遞迴關係** $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k$ **均成立，故 $\hat{S}$ 亦會是一角動量，且其固有值必為整數或半整數。**

總角動量運算子建立之後，它可與那些運算子配合，以獲得最多訊息？或可提問： $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2$ 與總角動量 $\hat{S}^2$，及其投影運算子 $\hat{S}_z$ 可否形成一 *C.S.C.O.*？

由式(6.16)與(6.17)， $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ 與其 z 軸方向之投影運算子 $\hat{S}_z$ 可交換，即 $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$ 。又由

$$\hat{S}^2 = \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) \cdot (\hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 \tag{8.9}$$

而

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\,\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\,\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\,\hat{S}_{2z} \tag{8.10}$$

因

$$\begin{aligned}
[\hat{S}_1^2, \hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] &= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}] \\
&= [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1x}]\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1x}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2x}] + \cdots + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}]\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1z}[\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{8.11}$$

故

$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}^2] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\,\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2] = 0 \tag{8.12}$$

同理

$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}^2] = 0 \tag{8.13}$$

此外

$$[\hat{S}_1^2, \hat{S}_z] = [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}] + [\hat{S}_1^2, \hat{S}_{2z}] = 0 \tag{8.14}$$

同理

$$[\hat{S}_2^2, \hat{S}_z] = 0 \tag{8.15}$$

因 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, S_z\}$ 運算之間所有的六個交換關係，均為 0，所以 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 可形成 *C.S.C.O.*。由 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ 出發，其中 $\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{S}}_1 + \hat{\boldsymbol{S}}_2$，則：

$\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ **之固有態可表為** $|s_1, s_2, S, M\rangle = |S, M\rangle$

式中 $s_1 = \dfrac{1}{2}$，$s_2 = \dfrac{1}{2}$ 的標示可省略。此狀態滿足的固有值方程式為：

$$\hat{S}_1^2\,|S, M\rangle = \hat{S}_2^2\,|S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\,|S, M\rangle \tag{8.16}$$

$$\hat{S}^2\,|S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2\,|S, M\rangle \tag{8.17}$$

$$\hat{S}_z\,|S, M\rangle = M\hbar\,|S, M\rangle \tag{8.18}$$

我們接著將討論總角動量式中 $\hat{S}$ 、$\hat{S}_z$ 之固有值 S 及 M 為何？以及狀態 $|S_1, M\rangle$ 如何以 $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = |m_1, m_2\rangle$ 來表示？

(二) $\hat{S}_z$ 的固有值以及它們的退化度

因為

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_{1z}] = [\hat{S}_z, \hat{S}_{2z}] = [\hat{S}_z, \hat{S}_1^2] = [\hat{S}_z, \hat{S}_2^2] = 0 \tag{8.19}$$

$\hat{S}_z$ 與 $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ 中任一運算子可交換，故狀態

$$|s_1, s_2, m_1, m_2\rangle = |m_1, m_2\rangle$$

亦為 $\hat{S}_z$ 之固有態，且

$$\begin{aligned}\hat{S}_z|m_1, m_2\rangle &= (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})|m_1, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2)\hbar|m_1, m_2\rangle = M\,\hbar|m_1, m_2\rangle\end{aligned} \tag{8.20}$$

所以

$$M = \begin{cases} +1 & m_1, m_2 = 1/2, 1/2 & |+,+\rangle \\ -1 \quad 若 & m_1, m_2 = -1/2, -1/2 \quad 或 & |-,-\rangle \\ 0 & m_1, m_2 = 1/2, -1/2 & |+,-\rangle, |-,+\rangle \end{cases} \tag{8.21}$$

例如

$$\hat{S}_z|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle = \hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle = \hbar\,(|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + 0|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle + 0|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + 0|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle)$$

四個基底前之係數 1, 0, 0, 0 為運算子 $\hat{S}_z$ 矩陣之第一行元素，餘皆類同。故 $\hat{S}_z$ 在以 $|m_1, m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示為

$$\hat{S}_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{8.22}$$

(三) $\hat{S}^2$ 對角化

因為 $[\hat{S}^2, \hat{S}_{1z}] \neq 0$，$[\hat{S}^2, \hat{S}_{2z}] \neq 0$，故 $|m_1, m_2\rangle$ 並非 $\hat{S}^2$ 之固有狀態，或 $\hat{S}^2$ 在以 $|m_1, m_2\rangle$ 為基底的矩陣表示並非對角線形式。因

$$\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} = \frac{1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}) + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} \tag{8.23}$$