8.4 角动量理论

下面我们讨论一般性的角动量理论和角动量耦合。在研究碱金属的自旋 -轨道角动量耦合时，我们发现总角动量（自旋角动量和轨道角动量之和）都遵从和轨道角动量一样的对易关系，

$$[\hat{J}_i,\hat{J}_i] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k. \tag{8.4.1}$$

注意，角动量对易关系仅仅是一种代数结构，因为在对易关系的两侧都除以 $i\hbar$ 因子就可给出无量纲的对易关系

$$[\hat{J}'_i,\hat{J}'_j] = \epsilon_{ijk}\hat{J}'_k. \tag{8.4.2}$$

详见手稿讲义。。。

8.5 角动量耦合

经典物理中，两个物体的角动量 $\vec{L}_1$ 和 $\vec{L}_2$ 是作用在同一空间中，因此总角动量等于各自角动量分量之和，$\vec{L}=\vec{L}_1+\vec{L}_2$。但量子力学中，两个物体的角动量作用在不同的希尔伯特空间，例如 $\mathcal{H}_1:\mathcal{L}^2(R^3)$ 和 $\mathcal{H}_2:\mathcal{L}^2(R^3)$。我们必须将希尔伯特空间直乘后才可以描述两体系统的量子状态，即 $\mathcal{H}_{12}=\mathcal{H}_1\otimes\mathcal{H}_2$。此时我们可以定义总角动量算符为

$$\vec{J}=\vec{J}_1\otimes\hat{I}_2+\hat{I}_1\otimes\vec{J}_2\equiv\vec{J}_1+\vec{J}_2. \tag{8.5.1}$$

因为 $[\vec{J}_1,\vec{J}_2]=0$，容易验证 $\vec{J}\times\vec{J}=i\hbar\vec{J}$，

$$\begin{aligned}
[J_i,J_j] &= [J_{1i}+J_{2i},J_{1j}+J_{2j}] = [J_{1i},J_{1j}]+[J_{2i},J_{2j}] \\
&= i\hbar\epsilon_{ijk}J_{1k}+i\hbar\epsilon_{ijk}J_{2k} = i\hbar\epsilon_{ijk}\left(J_{1k}+J_{2k}\right) \\
&= i\hbar\epsilon_{ijk}J_k,
\end{aligned} \tag{8.5.2}$$

并且可同时对角化 $\vec{J}^2$ 和 $\vec{J}_z$。

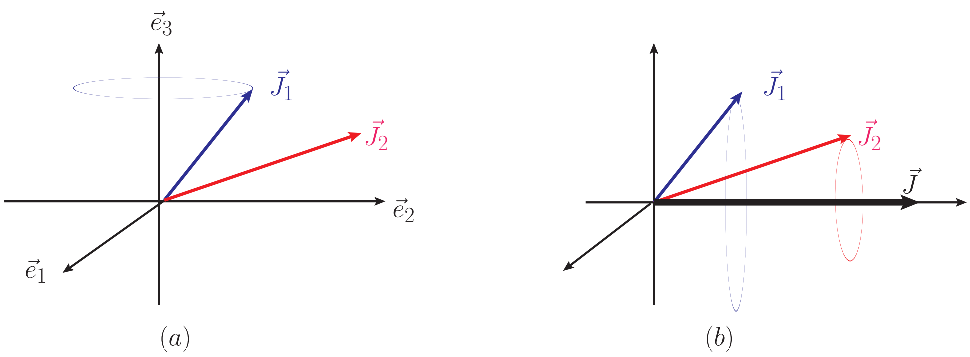

图 8.1: (a) 两个脱耦的角动量 $\vec{J}_1$ 和 $\vec{J}_2$；(b) 两个耦合的角动量 $\vec{J}=\vec{J}_1+\vec{J}_2$。

如图8.1左图所示：如果两个子系统之间没有相互作用——完全脱耦（decoupled），那么每个子系统的总角动量和任意方向的角动量投影都是守恒的。不妨取 $\vec{J}_z$ 来标记角动量，两个子系统的角动量状态分别是 $|j_1,m_1\rangle$ 和 $|j_2,m_2\rangle$。如果两体量子系统具有旋转不变性，那么每个子系统均按照各自的角动量变化，可以选取 $\{\vec{J}_1^2,\hat{J}_{1z},\vec{J}_2^2,\vec{J}_{2z}\}$ 作为力学量完全集来刻画体系的状态，其基矢为 $\{|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,m_2\rangle\equiv|j_1m_1;j_2m_2\rangle\}$——我们通常称之为“因子化基矢”。注意：图形 (a) 中所示的 $\vec{e}_{1,2,3}$ 是任意选取的，角动量描述的是量子体系和角度有关的分布信息。

然而，如果两个子系统之间存在某种相互作用使得它们整体共同转动，那么我们就无法将它们视作为脱耦。因为子系统的各自独立转动变换将破坏两个子系统之间的相对构形，从而使系统处于非定态。直接影响就是 $\{\vec{J}_1^2,\hat{J}_{1z},\vec{J}_2^2,\vec{J}_{2z}\}$ 不再是力学量完全集。在这种情形下我们必须考虑可以描述两个子系统的整体共同转动的物理量。总角动量 $\vec{J}=\vec{J}_1+\vec{J}_2$ 描述集体行为，如图8.1(b) 所示。类似于自旋 -轨道角动量耦合，我们可以选取 $\{\vec{J}^2,\vec{J}_1^2,\vec{J}_2^2,J_z\}$ 作为力学量完全集，其基矢为 $\{|j_1,j_2,j,m_j\rangle\}$——我们将之叫作“耦合基矢”。容易验证，此完全集中各力学量彼此对易。

重新选取力学量完全集可以在描述两个子系统的整体转动行为的同时，也保持两个子系统之间的相对方位不变。这要求两个子系统的波函数 $|j_1,m_1\rangle$ 和 $|j_2,m_2\rangle$ 之间必须保持特定的关联。显然，简单的直乘 $|j_1,m_1\rangle\otimes|j_2,m_2\rangle$ 无法保证这种特定的关联，但直乘后基矢的某种线性组合一定可以保持整体转动不变。这意味着，简单直乘所得的希尔伯特空间一定可以按照整体运动行为进行约化。

其次，当存在角动量耦合时，每个子系统的角动量量子化的参考轴矢是总角动量 $\vec{J}$ 的方向。换言之，总角动量为每个子系统角动量的量子化提供参考方向。因为 $\vec{J}_1=\vec{J}-\vec{J}_2$，平方后可得

$$\vec{J}_1^2=(\vec{J}-\vec{J}_2)^2=\vec{J}^2+\vec{J}_2^2-2\vec{J}_2\cdot\vec{J}, \tag{8.5.3}$$

也即

$$J_1(J_1+1)=J(J+1)+J_2(J_2+1)-\frac{2\vec{J}_2\cdot\vec{J}}{\hbar^2}, \tag{8.5.4}$$

从中可得

$$\vec{J}_2\cdot\vec{J}=\frac{J(J+1)+J_2(J_2+1)-J_1(J_1+1)}{2}\hbar^2. \tag{8.5.5}$$

因为耦合基矢和因子化基矢可以完全描述相同的希尔伯特空间，所以两者是等价的。整个空间的维度是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$。在因子化基矢中，$\vec{J}_1^2,\vec{J}_{1z},\vec{J}_2^2,\vec{J}_{2z}$ 都是对角化的。下面我们讨论在因子化基矢张开的子空间中 $\vec{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的本征值和本征矢量形式，或者说，讨论两种基矢之间的转化关系。由表象理论可知，

$$|j_1,j_2,j,m_j\rangle=\sum_{m_1,m_2}C^{j,m}_{j_1,m_1,j_2,m_2}|j_1,m_1;j_2,m_2\rangle, \tag{8.5.6}$$

其中 $C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}$ 是两套基矢之间的变换矩阵，名为 Clebsch-Gordon 系数，

$$C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}=\langle j_1m_1;j_2,m_2|j_1j_2jm_j\rangle. \tag{8.5.7}$$

8.5.1 C-G 系数

因为耦合基矢是 J_z 的本征态，而且 $J_z \le J$，所以角动量耦合的总角动量的最大值应该是 J_{1z} 和 J_{2z} 的最大值之和。总角动量在 z 方向分量最大的态和因子化基矢之间具有如下关系：

$$\left|J^{\mathrm{Max}}, J_z^{\mathrm{Max}}\right\rangle \equiv |j,j\rangle = |j_1+j_2, j_1+j_2\rangle = |j_1,j_1\rangle \otimes |j_2,j_2\rangle. \tag{8.5.8}$$

定义总角动量的升降算符是

$$\begin{aligned} J_\pm &\equiv J_x \pm iJ_y = (J_{1x}+J_{2x}) \pm i(J_{1y}+J_{2y}) \\ &= (J_{1x} \pm iJ_{1y}) \otimes I_2 + I_1 \otimes (J_{2x} \pm iJ_{2y}) = J_{1-} \otimes I_2 + I_1 \otimes J_{2-}. \end{aligned} \tag{8.5.9}$$

角动量升降算符具有如下性质：

$$J_\pm |jm\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m+1)}\,|j,m\pm 1\rangle, \tag{8.5.10}$$

将角动量降算符作用在态 $|j,j\rangle$ 上，

$$J_-|j,j\rangle = (J_{1-}+J_{2-})|j_1,j_1\rangle \otimes |j_2,j_2\rangle \tag{8.5.11}$$

上式左方（耦合基矢）等于

$$J_-|j,j\rangle = \sqrt{2j}\,|j,j-1\rangle, \tag{8.5.12}$$

右方等于

$$\begin{aligned} & J_{1-}|j_1,j_2\rangle \otimes |j_2,j_2\rangle + |j_1,j_1\rangle \otimes J_{2-}|j_2,j_2\rangle \\ = & \sqrt{2j_1}\,|j_1,j_1-1\rangle|j_2,j_2\rangle + \sqrt{2j_2}\,|j_1,j_1\rangle|j_2,j_2-1\rangle, \end{aligned} \tag{8.5.13}$$

所以我们得到

$$|j,j-1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j}}\,|j_1,j_1-1\rangle|j_2,j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j}}\,|j_1,j_1\rangle|j_2,j_2-1\rangle. \tag{8.5.14}$$

耦合基矢前面的系数就是所谓的"Clebsch-Gordon" 系数。我们继续用角动量降算符作用在上式两侧就可以得到 $2j+1$ 个态矢量

$$|j,j\rangle \xrightarrow{J_-} |j,j-1\rangle \xrightarrow{J_-} |j,j-2\rangle \cdots |j,-j+1\rangle \xrightarrow{J_-} |j,-j\rangle. \tag{8.5.15}$$

这些态矢量都是 $\hat{J}^2$ 算符对应于同一本征值 j 的本征态矢，

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle. \tag{8.5.16}$$

因为 $j = j_1 + j_2$，所以共有 $(2j_1+2j_2+1)$ 个简并矢量。

下一个子空间的最高态是 $|j-1,j-1\rangle$。因为

$$\hat{J}^2|j-1,j-1\rangle = j(j-1)\hbar^2|j-1,j-1\rangle, \tag{8.5.17}$$

即，$|j-1,j-1\rangle$ 和 $|j,j-1\rangle$ 属于 $\hat{J}^2$ 算符的不同本征值的本征矢，所以 $|j-1,j-1\rangle$ 和 $|j,j-1\rangle$ 正交。从此可得

$$|j-1,j-1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1}}|j_1,j_1-1\rangle|j_2,j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j}}|j_1,j_1\rangle|j_2,j_2-1\rangle. \tag{8.5.18}$$

可验证

$$\langle j,j-1\,|j-1,j-1\rangle = \sqrt{\frac{j_1j_2}{j^2}} - \sqrt{\frac{j_1j_2}{j^2}} = 0. \tag{8.5.19}$$

在利用角动量降算符 $\hat{J}_-$，

$$|j-1,j-1\rangle \xrightarrow{J_-} |j-1,j-2\rangle \xrightarrow{J_-} |j-1,j-3\rangle \cdots |j-1,-j\rangle \xrightarrow{J_-} \big|j-1,-(j-1)\big\rangle. \tag{8.5.20}$$

以此类推，我们可以构造与 $|j-1,j-2\rangle$ 和 $|j,j-2\rangle$ 都正交的态 $|j-2,j-2\rangle$，再利用角动量降算符就可以得到 $j-2$ 对应的全部本征态。持续上述操作，直到得到 $\hat{J}$ 算符本征值 $|j_1-j_2|$ 所对应的全部本征矢为止。

下面我们验证希尔伯特的独立基矢个数。因子化基矢的独立基矢个数是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$，所以耦合基矢的对立基矢个数也一定是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$。在耦合基矢中，设 $j_1>j_2$，我们发现总角动量取值和其独立基矢个数是

$$\begin{array}{ll}
\hat{J}\text{本征值} & \text{独立基矢个数} \\
j_1+j_2, & 2(j_1+j_2)+1 \\
j_1+j_2-1, & 2(j_1+j_2)+1-2 \\
j_1+j_2-2, & 2(j_1+j_2)+1-2\times 2 \\
\vdots & \vdots \\
j_1-j_2, & 2(j_1+j_2)+1-2\times(2j_2)
\end{array} \tag{8.5.21}$$

上面共计 $(2j_2+1)$ 行，对所有独立基矢求和后看的 $(2j_1+1)(2j_2+1)$。例如

$$\begin{array}{lll}
\hat{J}\text{本征值} & \text{独立基矢个数} & \text{颠倒独立基矢个数} \\
j_1+j_2, & 2(j_1+j_2)+1 & 2(j_1+j_2)+1-4j_2 \\
j_1+j_2-1, & 2(j_1+j_2)+1-2 & 2(j_1+j_2)+1-4j_2+2 \\
j_1+j_2-2, & 2(j_1+j_2)+1-2\times 2 & 2(j_1+j_2)+1-4j_2+4 \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
j_1-j_2, & 2(j_1+j_2)+1-2\times(2j_2) & 2(j_1+j_2)+1
\end{array} \tag{8.5.22}$$

在上面第三列，我们颠倒了独立基矢的个数，第 2 列和第 3 列之和是我们要求解的独立基矢个数的两倍。因为每一行的第 2 列和第 3 列之和都是 $4j_1+2$，所以独立基矢个数是

$$\frac{1}{2}(4j_1+2)(2j_2+1)=(2j_1+1)(2j_2+1). \tag{8.5.23}$$

总角动量量子数为 j' 的独立基矢个数是 $2j'+1$，其在 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 独立基矢中所占份额是

$$f=\frac{2j'+1}{(2j_1+1)(2j_2+1)}\xrightarrow{\text{经典极限}}\frac{j'}{2j_1j_2}. \tag{8.5.24}$$

其中最后一步我们考虑了经典极限 $j'\gg 1$ 和 $j_{1,2}\gg 1$。

量子角动量耦合的经典极限

下面我们讨论角动量耦合的经典图像，并推导上面的量子经典极限。如图8.2所示，红线所示的总角动量 $\vec{J}$ 是由 $\vec{J}_1$ 和 $\vec{J}_2$ 组成，它们满足矢量加法，从而总角动量大小由下式给出：

$$\vec{J}^2=\left(\vec{J}_1+\vec{J}_2\right)^2=J_1^2+J_2^2+2J_1J_2\cos\theta. \tag{8.5.25}$$

我们选取 $\vec{J}_1$ 的方向作为参考方向，那么总角动量矢量位于以 $\vec{J}_1$ 尾端为球心，半径为 $J_2=|\vec{J}_2|$ 的球面上，并且在球面上各点出现几率相同。总角动量出现在 θ – $\theta+d\theta$ 范围（图中所示黑色环形带）内的几率正比于此环形带的面积，

$$dP(\theta)=A2\pi(J_2\sin\theta)d\theta, \tag{8.5.26}$$

其中 A 为待定归一化因子。将上式对 θ 积分后可得

$$1=\int dP(\theta)=A2\pi J_2(-\cos\theta)\Big|_0^{-1}=A4\pi J_2\quad\Longrightarrow\quad A=\frac{1}{4\pi J_2}, \tag{8.5.27}$$

从而给出归一化的几率密度为

$$dP(\theta)=\frac{1}{2}\sin\theta d\theta. \tag{8.5.28}$$

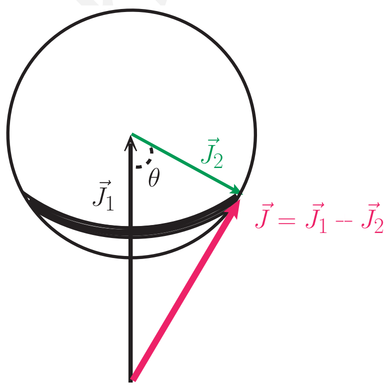

图 8.2: 经典角动量耦合。

对公式8.5.25求导数可得

$$dJ^2 = 2JdJ = -2J_1J_2 \sin\theta d\theta, \tag{8.5.29}$$

即

$$JdJ = -J_1J_2 \sin\theta d\theta. \tag{8.5.30}$$

所以，总角动量在 $(J, J+dJ)$ 范围内的几率是

$$dP = \frac{J}{2J_1J_2} dJ. \tag{8.5.31}$$

8.5.2 示例：两个自旋 1/2 粒子的自旋耦合

考虑两个自旋为 1/2 的粒子组成的系统（例如氢原子中的质子和电子或氦原子中的双电子等）的自旋波函数。设总自旋角动量 $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$。体系的希尔伯特空间是

$$\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}^1_{\text{ext}} \otimes \mathcal{H}^1_{\text{spin}} \otimes \mathcal{H}^2_{\text{ext}} \otimes \mathcal{H}^2_{\text{spin}}. \tag{8.5.32}$$

定义自旋空间的张量积是

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mathcal{H}^1_{\text{spin}} \otimes \mathcal{H}^1_{\text{spin}}. \tag{8.5.33}$$

因为每个自旋 1/2 粒子的自旋空间维度是 2，所以两个粒子的自旋空间维度是 4。因子化基矢为

$$|\sigma_1; \sigma_2\rangle \equiv |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle, \tag{8.5.34}$$

具体形式如下：

$$\Big\{ |+;+\rangle,\ \ |+;-\rangle,\ \ |-;+\rangle,\ \ |-;-\rangle \Big\}. \tag{8.5.35}$$

在 $\sigma_z^1 \otimes \sigma_z^2$ 表象中，

$$|+;+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ \ |+;-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ \ |-;+\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},\ \ |-;-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{8.5.36}$$

一般波函数的混合表示为

$$\begin{aligned} \big|\psi\rangle &= \psi_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|+;+\rangle + \psi_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|+;-\rangle \\ &+ \psi_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|-;+\rangle + \psi_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|-;-\rangle \end{aligned} \tag{8.5.37}$$

在上述的因子化基矢中，自旋角动量算符的矩阵表示是

$$\hat{S}_{1x} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \hat{I} \\ \hat{I} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{2x} = \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{1y} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i\hat{I} \\ i\hat{I} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{2y} = \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_y & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_y \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{1z} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \hat{I}_2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_{2z} = \hat{I}_2 \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

所以，总自旋角动量算符在 $\sigma_z^1 \otimes \sigma_z^2$ 表象中的矩阵表示是

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i & -i & 0 \\ i & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & -i \\ 0 & i & i & 0 \end{pmatrix}$$
$$\hat{S}_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \hat{S}^2 = \hbar^2\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \tag{8.5.38}$$

明显，我们有两个 $S_z = 0$ 的本征态。总角动量的升降算符 $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ 是

$$\hat{S}_+ = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{8.5.39}$$

选取力学量完备集是 $\{\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z\}$。令 $|S,M\rangle$ 是 $\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z$ 的共同本征态，

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}^2|S,M\rangle &= S(S+1)\hbar^2|S,M\rangle \\ \hat{S}_z|S,M\rangle &= M\hbar|S,M\rangle.\end{aligned} \tag{8.5.40}$$

因为

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}, \tag{8.5.41}$$

所以 $\hat{S}_z$ 算符的最大（最小）本征值和相应本征态是

$$\begin{aligned}M_{\max} &= +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +1, &\quad& \text{本征态: } |+;+\rangle \\ M_{\min} &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1, &\quad& \text{本征态: } |-;-\rangle\end{aligned} \tag{8.5.42}$$

将 $\hat{\vec{S}}^2$ 作用在 $|+;+\rangle$ 上就可得到本征值 S,

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}^2|+;+\rangle &= \left(\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2\right)|+;+\rangle \\ &= \left[\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2}\left(\hat{\sigma}_{1x}\hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y}\hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z}\hat{\sigma}_{2z}\right)\right]|+;+\rangle \\ &= \left[\frac{3}{2}\hbar^2 + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2}\right]|+;+\rangle \\ &= 2\hbar^2|+;+\rangle.\end{aligned} \tag{8.5.43}$$

同理，

$$\hat{\vec{S}}^2|-;-\rangle = 2\hbar^2|-;-\rangle, \tag{8.5.44}$$

这说明，$|+;+\rangle$ 和 $|-;-\rangle$ 都是 $\hat{\vec{S}}^2$ 算符的本征值 $S=1$ 的本征态。在耦合基矢中可以表示为

$$\begin{aligned}\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,1\right\rangle_{\text{耦合基矢}} &= \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_{\text{因子化基矢}}, \\ \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,-1\right\rangle_{\text{耦合基矢}} &= \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2};\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_{\text{因子化基矢}}.\end{aligned} \tag{8.5.45}$$

上面的本征方程的矩阵表示是

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|+;+\rangle &= \hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix} = 2\hbar^2\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}, \\ \hat{S}^2|-;-\rangle &= \hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} = 2\hbar^2\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}.\end{aligned} \tag{8.5.46}$$

因为总计有 $2S+1=3$ 个态，还有第 3 个态 $\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle$，我们可以通过降算符作用在 $\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,1\right\rangle \equiv |+;+\rangle$ 上得到。在耦合基矢中，

$$\hat{S}_-\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,1\right\rangle = \sqrt{2}\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle, \tag{8.5.47}$$

而在因子化基矢中

$$\begin{aligned}
& \left(\hat{S}_{1-}+\hat{S}_{2-}\right)|+;+\rangle = \left(\hat{S}_{1-}+\hat{S}_{2-}\right)|1+\rangle\otimes|2+\rangle \\
= \;& \hat{S}_{1-}|1+\rangle\otimes|2+\rangle + |1+\rangle\otimes\hat{S}_{2-}|2+\rangle \\
= \;& |1-\rangle\otimes|2+\rangle \;+\; |1+\rangle\otimes|2-\rangle \\
= \;& |-;+\rangle \;+\; |+;-\rangle.
\end{aligned} \tag{8.5.48}$$

所以我们有

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|-;+\rangle \;+\; |+;-\rangle\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\\0\end{pmatrix}. \tag{8.5.49}$$

上述降算符操作也可以用矩阵表示给出

$$\hat{S}_-\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,1\right\rangle = \sqrt{2}\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle = \hat{S}_-|+;+\rangle = \hbar\begin{pmatrix}0&0&0&0\\1&0&0&0\\1&0&0&0\\0&1&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix}0\\1\\1\\0\end{pmatrix},$$

从而可得

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\\0\end{pmatrix}. \tag{8.5.50}$$

最后一个态矢量 $|?\rangle$ 可以利用和 $\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,0\right\rangle$ 的正交性得到

$$|?\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|-;+\rangle \;-\; |+;-\rangle\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\\0\end{pmatrix}. \tag{8.5.51}$$

容易验证 $|?\rangle$ 是 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 算符的本征值 $S=0$ 和 $S_z=0$ 的本征态

$$\hat{S}^2|?\rangle \;=\; \hbar^2\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\\0\end{pmatrix} = 0,$$

$$\hat{S}_z|?\rangle \quad = \quad \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \tag{8.5.52}$$

因此，

$$|?\rangle = \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{8.5.53}$$

综上所述，按照总角动量算符的本征值，我们可以将两个自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的自旋角动量耦合分为两部分

$$\begin{aligned} S=1 \quad &: \quad \begin{pmatrix} |+;+\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+;-\rangle + |-;+\rangle) \\ |-;-\rangle \end{pmatrix} \\ S=0 \quad &: \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+;-\rangle - |-;+\rangle). \end{aligned} \tag{8.5.54}$$

注意：$S=1$ 对应一个三重态，其中粒子 1 和 2 的地位是对称的，而 $S=0$ 对应一个单态，粒子 1 和 2 的地位是反对称。

由表象理论可知，

$$\left|j_1,j_2,j,m_j\right\rangle = \sum_{m_1,m_2} C^{j,m}_{j_1,m_1,j_2,m_2} |j_1,m_1;j_2,m_2\rangle, \tag{8.5.55}$$

其中 CG 系数——$C^{jm}_{j_1m_1j_2m_2}$——是两套基矢之间的变换矩阵。通过上面求解的耦合基矢下总自旋角动量的本征函数可知，从耦合基矢到因子化基矢之间的变换矩阵是

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.5.56}$$

所以，从因子化基矢到耦合基矢的变换矩阵为

$$\mathcal{S}' = \mathcal{S}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.5.57}$$

因此总自旋角动量算符在耦合基矢空间的矩阵形式是

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{S}}^2_{\text{耦合基矢}} &= \langle SM|\hat{\vec{S}}^2|S'M'\rangle \\
&= \langle SM\,|s_{1z};s_{2z}\rangle\left\langle s_{1z};s_{2z}\middle|\hat{\vec{S}}^2\middle|s'_{1z};s'_{2z}\right\rangle\langle s'_{1z};s'_{2z}\,|S'M'\rangle \\
&= \mathcal{S}'\hat{\vec{S}}^2_{\text{因子化基矢}}\mathcal{S}'^{\dagger} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}\hbar^2\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \\
&= \hbar^2\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{8.5.58}$$

并且

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \\
&= \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{8.5.59}$$