＜角運動量の合成＞

§2つのスピンの合成 → もっとも基本的で重要な例

▷ スピン角運動量（復習）

(1) $\hat{S}=(\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z)$ $\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 自己共役演算子

(2) $[\hat{S}_x,\hat{S}_y]=i\hbar\hat{S}_z,\ [\hat{S}_y,\hat{S}_z]=i\hbar\hat{S}_x,\ [\hat{S}_z,\hat{S}_x]=i\hbar\hat{S}_y$

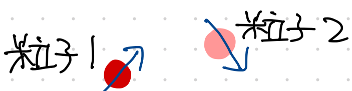
正規直交完全系 $\{|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle\}$ $\left(|\uparrow\rangle=|\psi_{1/2,1/2}\rangle,\ |\downarrow\rangle=|\psi_{1/2,-1/2}\rangle\right)$

(3)
$$\boxed{\begin{array}{lll}\hat{S}_z|\uparrow\rangle=\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle & \hat{S}_+|\uparrow\rangle=0 & \hat{S}_-|\uparrow\rangle=\hbar|\downarrow\rangle\\ \hat{S}_z|\downarrow\rangle=-\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle & \hat{S}_+|\downarrow\rangle=\hbar|\uparrow\rangle & \hat{S}_-|\downarrow\rangle=0\end{array}}$$

(4) $\hat{S}_\pm=\hat{S}_x\pm i\hat{S}_y$

▷ スピン2つの系

スピンをもつ2つの粒子 → まずは区別できるとする



スピンの状態は (4) $|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2,\ |\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2,\ |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2,\ |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

の4つの状態の任意の線形結合

- スピン1の演算子 (5) $\hat{S}^{(1)}=(\hat{S}_x^{(1)},\hat{S}_y^{(1)},\hat{S}_z^{(1)})$
- スピン2の演算子 (6) $\hat{S}^{(2)}=(\hat{S}_x^{(2)},\hat{S}_y^{(2)},\hat{S}_z^{(2)})$

◎全スピン角運動量

(1) $\hat{J} := \hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$　　$\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ は自己共役

交換関係 (2) $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = [\hat{S}_x^{(1)} + \hat{S}_x^{(2)}, \hat{S}_y^{(1)} + \hat{S}_y^{(2)}]$

$$= \underbrace{[\hat{S}_x^{(1)}, \hat{S}_y^{(1)}]}_{= i\hbar \hat{S}_z^{(1)}} + \underbrace{[\hat{S}_x^{(2)}, \hat{S}_y^{(2)}]}_{= i\hbar \hat{S}_z^{(2)}} + \underbrace{[\hat{S}_x^{(1)}, \hat{S}_y^{(2)}]}_{= 0} + \underbrace{[\hat{S}_x^{(2)}, \hat{S}_y^{(1)}]}_{= 0}$$

$= i\hbar \hat{J}_z$ → 他の成分も同様.

$\hat{J}$ は角運動量演算子

一般論より
(3) $\hat{J}^2 |\Phi_{j,m}\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\Phi_{j,m}\rangle$
(4) $\hat{J}_z |\Phi_{j,m}\rangle = m\hbar |\Phi_{j,m}\rangle$
をみたす $|\Phi_{j,m}\rangle$ がある.

角運動量の合成の問題

j, m の値は?
$|\Phi_{j,m}\rangle$ の具体的な形は?

準備

(1) $\hat{J}_z = \hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}$

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

(2) $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}^{(1)} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2 = 2\hat{\mathbf{S}}^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{S}}^{(2)} + \underbrace{(\hat{\mathbf{S}}^{(1)})^2}_{} + \underbrace{(\hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2}_{= \frac{3}{4}\hbar^2}$

$= 2(\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + \hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}) + \frac{3}{2}\hbar^2$

$= \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} + \frac{3}{2}\hbar^2$

$\left(\hat{S}_\pm^{(\alpha)} = \hat{S}_x^{(\alpha)} \pm i\hat{S}_y^{(\alpha)} \quad \alpha = 1, 2\right)$

$|\Phi_{j,m}\rangle$を求める

- $|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$ という状態をみよう

2 ↑ 「めいっぱい上むき」
1 ↑ というかんじ

(3) $\hat{J}_z|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)})|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = \underbrace{(\hat{S}_z^{(1)}|\uparrow\rangle_1)}_{\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle_1}|\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1\underbrace{\hat{S}_z^{(2)}|\uparrow\rangle_2}_{\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle_2} = \boxed{\hbar}|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$

$m\hbar$ で $m=1$

(4) $\hat{\mathbf{J}}^2|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = \{\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} + \frac{3}{2}\hbar^2\}|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$

$= \{2(\frac{\hbar}{2})^2 + \frac{3}{2}\hbar^2\}|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = \boxed{2\hbar^2}|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$

$j(j+1)\hbar^2$ で $j=1$

よって (5) $\boxed{|\Phi_{1,1}\rangle = |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2}$

- 同様に (1) $\hat{J}_z|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2=-\hbar|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ (2) $\hat{J}^2|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2=2\hbar^2|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

よって (3) $\boxed{|\Phi_{1,-1}\rangle=|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2}$

- あとは $|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ と $|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$ が残っている

(4) $\hat{J}_z|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2=(\hat{S}_z^{(1)}+\hat{S}_z^{(2)})|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2=\Big(\underbrace{\hat{S}_z^{(1)}|\uparrow\rangle_1}_{\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle_1}\Big)|\downarrow\rangle_2+|\uparrow\rangle_1\underbrace{\hat{S}_z^{(2)}|\downarrow\rangle_2}_{-\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle_2}=\boxed{0}$

(5) $\hat{J}_z|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2=\boxed{0}$

$|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ と $|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$ は $m=0$ の状態

しかし

(6) $\hat{J}^2|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2=\left\{\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)}+\hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)}+2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}+\frac{3}{2}\hbar^2\right\}|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

$=\hbar^2|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2+\left\{2\frac{\hbar}{2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)+\frac{3}{2}\hbar^2\right\}|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

$=\hbar^2\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2+|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

同じ

(7) $\hat{J}^2|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2=\hbar^2\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2+|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

(1) $\hat{J}^2|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 = \hbar^2\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

(2) $\hat{J}^2|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = \hbar^2\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

$j(j+1)\hbar^2$ で $j=1$

(1)+(2)より (3) $\hat{J}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right) = \boxed{2\hbar^2}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right)$

→ $|\Phi_{1,0}\rangle$ だった.

$j=1$ の3つの状態 スピン三重項(spin triplet)　2つのスピンはそろっている

(4) $|\Phi_{1,1}\rangle = |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$, $|\Phi_{1,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right)$, $|\Phi_{1,-1}\rangle = |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$

• 残りのひとつ (1)−(2)より (5) $\hat{J}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right) = 0$

$j=0, m=0$ の状態 スピン一重項(spin singlet) (6) $|\Phi_{0,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right)$

(7) $0 = \langle\Phi_{0,0}|\hat{J}^2|\Phi_{0,0}\rangle = \langle\Phi_{0,0}|(\hat{J}_x)^2|\Phi_{0,0}\rangle + \langle\Phi_{0,0}|(\hat{J}_y)^2|\Phi_{0,0}\rangle + \langle\Phi_{0,0}|(\hat{J}_z)^2|\Phi_{0,0}\rangle$

$\||\hat{A}|\varphi\rangle\|^2 = \langle\varphi|\hat{A}^\dagger\hat{A}|\varphi\rangle$

$= \|\hat{J}_x|\Phi_{0,0}\rangle\|^2 + \|\hat{J}_y|\Phi_{0,0}\rangle\|^2 + \|\hat{J}_z|\Phi_{0,0}\rangle\|^2$

(8) $\hat{J}_x|\Phi_{0,0}\rangle = 0,\ \hat{J}_y|\Phi_{0,0}\rangle = 0,\ \hat{J}_z|\Phi_{0,0}\rangle = 0$

まったく「回転」していない!

§応用

▷ 2電子系のスピン状態

磁場やスピン軌道相互作用のない状況 → エネルギーがスピンに依存しない

• 1電子系

軌道部分のSchrödinger方程式 (1) $\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right\}\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\,\psi_j(\mathbf{r})$ $(j=1,2,\cdots)$

スピンを含めたエネルギーϵ_jのエネルギー固有状態 (2) $|\psi_j\rangle|\uparrow\rangle,\ |\psi_j\rangle|\downarrow\rangle$

縮退している

• 2電子系

軌道部分のSchrödinger方程式

2電子間の相互作用 $V_{int}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=V_{int}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$

(3) $\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + V(\mathbf{r}_1) - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_2) + V_{int}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right\}\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\,\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$

スピンを含めたエネルギー固有状態 (4) $|\Psi\rangle_{12}|\chi\rangle_{12}$ (← 一般にはこの形の重ね合わせ)

$|\Psi\rangle_{12}$：波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$　　$|\chi\rangle_{12}$：スピン状態

電子はfermionなので (5) $|\Psi\rangle_{12}|\chi\rangle_{12} = -|\Psi\rangle_{21}|\chi\rangle_{21}$

名前を入れかえた

(1) $|\Phi\rangle_{12}|\chi\rangle_{12} = -|\Phi\rangle_{21}|\chi\rangle_{21}$

もし (2) $|\Phi\rangle_{12} = |\Phi\rangle_{21}$ なら（$\Phi(r_1, r_2) = \Phi(r_2, r_1)$ ということ）軌道部分は対称，

(3) $|\chi\rangle_{12} = -|\chi\rangle_{21}$ 反対称，　(4) $|\chi\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

spin singlet $|\Phi_{0,0}\rangle$

もし (5) $|\Phi\rangle_{12} = -|\Phi\rangle_{21}$ なら（$\Phi(r_1, r_2) = -\Phi(r_2, r_1)$ ということ）軌道部分は反対称，

(6) $|\chi\rangle_{12} = |\chi\rangle_{21}$ 対称，$|\chi\rangle_{12}$ は $|\Phi_{1,1}\rangle, |\Phi_{1,0}\rangle, |\Phi_{1,-1}\rangle$ の重ね合わせ

spin triplet

軌道部分の波動関数 $\Phi(r_1, r_2)$ の対称性がスピン状態に強い制限を与える

同じ状態 j に 2つの電子をいれる $V_{int}(r_1, r_2) = 0$ なら エネルギー固有状態

特に　(7) $\Phi(r_1, r_2) = \psi_j(r_1)\psi_j(r_2)$

なら $|\Phi\rangle_{12} = |\Phi\rangle_{21}$ なので (8) $|\chi\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}$

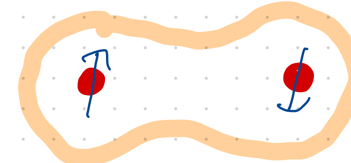
スピン部分はかならず singlet になる → 原子の電子状態

オルソ水素とパラ水素

H_2分子 → 陽子2つが引力で結ばれた系

電子の動きはすばやい

スピンをもつ



全状態 $|\Phi\rangle_{12}|\chi\rangle_{12}$

エネルギー低い ← パラ水素 (1) $|\Phi\rangle_{12}=|\Phi\rangle_{21}$　$|\chi\rangle_{12}$ は spin singlet

オルソ水素 (2) $|\Phi\rangle_{12}=-|\Phi\rangle_{21}$　$|\chi\rangle_{12}$ は spin triplet

H_2は2つの状態の間をうつりかわる → 低温ならパラになる.

水素の貯蔵
ボイルオフ問題

実際には変化は遅い

⇓

2種類のH_2分子　核スピン異性体

§（参考）一般の角運動量2つの合成

□設定　2つの部分からなる量子系　それぞれの角運動量のみに注目

$\hat{J}^{(1)}$ 系1の角運動量　　$\hat{J}^{(2)}$ 系2の角運動量

それぞれの角運動量の大きさは $j_1, j_2 \left(=\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots\right)$ に定まっている

系1の任意の状態 $|\psi\rangle_1$ について (1) $(\hat{J}^{(1)})^2|\psi\rangle_1 = j_1(j_1+1)\hbar^2|\psi\rangle_1$

系2の任意の状態 $|\psi\rangle_2$ について (2) $(\hat{J}^{(2)})^2|\psi\rangle_2 = j_2(j_2+1)\hbar^2|\psi\rangle_2$

(3) $(\hat{J}^{(1)})^2 = j_1(j_1+1)\hbar^2,\ (\hat{J}^{(2)})^2 = j_2(j_2+1)\hbar^2$ と略記

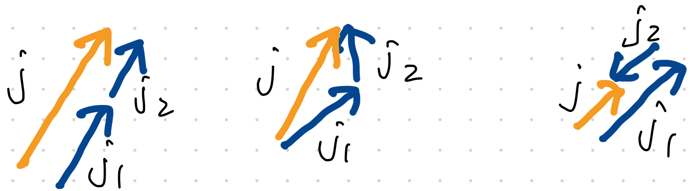
(4) $\hat{J} = \hat{J}^{(1)} + \hat{J}^{(2)}$ は角運動量演算子

(5) $\begin{cases} \hat{J}^2|\Phi_{j,m}\rangle = j(j+1)\hbar^2|\Phi_{j,m}\rangle \\ \hat{J}_z|\Phi_{j,m}\rangle = m\hbar|\Phi_{j,m}\rangle \end{cases}$ をみたす $|\Phi_{j,m}\rangle$ がある。

$\boxed{j\text{の値は？}\quad |\Phi_{j,m}\rangle\text{の具体的な形は？}}$

全角運動量の大きさ j の範囲

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



もちろん各々の j について (2) $m = \underbrace{-j,\ \cdots,\ j}_{2j+1\ 通り}$