第IV部
多電子原子の電子構造

9　原子の1電子準位と周期律表

9.1　水素類似原子の１電子準位構造

ここでまず初めに水素類似原子の一粒子電子構造を求めておこう。まずハミルトニアンと対応するシュレディンガー方程式は

$$h = \frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r}$$
$$h\psi = E\psi$$
$$\alpha = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

である。まず、角運動量演算子

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$
$$L_i = \epsilon_{ijk} r_j p_k$$

に対して[173] [174]

$$[\vec{L}, h] = 0$$

[173] まず、

$$[r_i, p_j]f = r_i p_j f - p_j r_i f = r_i p_j f - (p_j r_i) f - r_i p_j f = +i\hbar\partial_j r_i f = i\hbar\delta_{ij} f \longrightarrow [r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$$
$$[p_i, f]g = p_i f g - f p_i g = (p_i f)g + f p_i g - f p_i g = (p_i f)g = -i\hbar(\partial_i f)g \quad \longrightarrow [p_i, f] = -i\hbar(\partial_i f)$$

$$[p_i, r^{-n}] = -i\hbar\partial_i (r_j r_j)^{-n/2} = i\hbar(n/2)(r_j r_j)^{-n/2-1} 2r_i = i\hbar n r^{-n-2} r_i$$

[174]

$$[L_i, p_a] = \epsilon_{ijk}[r_j p_k, p_a] = \epsilon_{ijk}[r_j, p_a] p_k = i\hbar\epsilon_{iak} p_k$$
$$[L_i, p^2] = \epsilon_{iab}[r_a p_b, p_\ell p_\ell] = \epsilon_{iab}(p_\ell [r_a, p_\ell] + [r_a, p_\ell] p_\ell) p_b = 2i\hbar\epsilon_{i\ell b} p_\ell p_b = 0 \text{ より } [\vec{L}, \frac{p^2}{2m}] = 0$$

$$[L_i, r^{-1}] = \epsilon_{iab}[r_a p_b, r^{-1}] = \epsilon_{iab} r_a [p_b, r^{-1}] = \epsilon_{iab} r_a i\hbar r^{-3} r_i = 0$$
$$\text{同様に} \quad [L_i, r^{-n}] = 0$$

よって

$$[\vec{L}, h] = 0$$

さらに (パウリに従って)

$$\vec{M} = \frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p}) - \frac{\alpha}{r}\vec{r}$$

として[175]

$$[\vec{M}, h] = 0$$

となる。

すなわち $\vec{L}$ と $\vec{M}$ とは保存量となる。

さらに

175

$$\begin{aligned}
[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, p^2] &= \epsilon_{ijk}[p_jL_k - L_jp_k, p_\ell p_\ell] = \epsilon_{ijk}(p_j[L_k, p^2] - [L_j, p^2]p_k) = 0 \\
[(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i, r^{-1}] &= \epsilon_{ijk}[p_jL_k - L_jp_k, r^{-1}] = \epsilon_{ijk}([p_j, r^{-1}]L_k - L_j[p_k, r^{-1}]) = i\hbar r^{-3}\epsilon_{ijk}(r_jL_k - L_jr_k) \\
&= i\hbar r^{-3}\epsilon_{ijk}(r_j\epsilon_{kab}r_ap_b - \epsilon_{jab}r_ap_br_k) \\
&= i\hbar r^{-3}\{(\delta_{ia}\delta_{jb} - \delta_{ib}\delta_{ja})r_jr_ap_b + (\delta_{ia}\delta_{kb} - \delta_{ib}\delta_{ka})r_ap_br_k)\} \\
&= i\hbar r^{-3}\{(r_jr_ip_j - r_jr_jp_i + r_ip_kr_k - r_kp_ir_k) \\
&= i\hbar r^{-3}\{r_jr_ip_j - r^2p_i + r_ip_kr_k - r_k(r_kp_i + [p_i, r_k])\} \\
&= i\hbar r^{-3}(r_jr_ip_j - 2r^2p_i + r_ip_kr_k + i\hbar r_i) \\
[r^{-1}r_i, p^2] &= -[p^2, r^{-1}r_i] = -r^{-1}[p^2, r_i] - [p^2, r^{-1}]r_i = 2i\hbar r^{-1}p_i - [p^2, r^{-1}]r_i \\
&= 2i\hbar r^{-1}p_i - p_\ell[p_\ell, r^{-1}]r_i - [p_\ell, r^{-1}]p_\ell r_i \\
&= 2i\hbar r^{-1}p_i - i\hbar p_\ell r^{-3}r_\ell r_i - i\hbar r^{-3}r_\ell p_\ell r_i \\
&= 2i\hbar r^{-1}p_i - i\hbar(r^{-3}p_\ell + [p_\ell, r^{-3}])r_\ell r_i - i\hbar r^{-3}r_\ell p_\ell r_i \\
&= 2i\hbar r^{-1}p_i - i\hbar r^{-3}p_\ell r_\ell r_i - i\hbar[p_\ell, r^{-3}]r_\ell r_i - i\hbar r^{-3}r_\ell p_\ell r_i \\
&= i\hbar r^{-3}(2r^2p_i - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i) - 3(i\hbar)^2r^{-5}r_\ell r_\ell r_i \\
&= i\hbar r^{-3}(2r^2p_i - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 3i\hbar r_i)
\end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned}
[M_i, h] &= -\frac{\alpha}{2m}i\hbar r^{-3}(r_jr_ip_j + r_ip_kr_k - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 2i\hbar r_i) \\
&= -\frac{\alpha}{2m}i\hbar r^{-3}(r_\ell r_ip_\ell + r_ip_\ell r_\ell - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 2i\hbar r_i) \\
&= -\frac{\alpha}{2m}i\hbar r^{-3}(r_\ell[r_i, p_\ell] + [r_i, p_\ell r_\ell] - 2i\hbar r_i) \\
&= -\frac{\alpha}{2m}i\hbar r^{-3}(r_i[r_i, p_i] + [r_i, p_i]r_i - 2i\hbar r_i) = 0
\end{aligned}$$

176

$$[M_a, M_b] = -i\hbar\frac{2}{m}h\epsilon_{abc}L_c$$

よって束縛状態 $E<0$ に対しては

$$\tilde{M}_a = \sqrt{-\frac{m}{2E}}M_a$$

176

$$\begin{aligned}
(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_i &= \epsilon_{ijk}(p_jL_k - L_jp_k) = \epsilon_{ijk}(p_jL_k - p_kL_j - [L_j, p_k]) \\
&= \epsilon_{ijk}(p_jL_k - p_kL_j - i\hbar\epsilon_{jkl}p_l) = \epsilon_{ijk}(p_jL_k - p_kL_j) - 2i\hbar\delta_{il}p_l \\
&= \epsilon_{ijk}(p_jL_k - p_kL_j) - 2i\hbar p_i \\
&= \epsilon_{ijk}(p_j\epsilon_{kab} - p_k\epsilon_{jab})r_ap_b - 2i\hbar p_i \\
&= \{(\delta_{ia}\delta_{jb} - \delta_{ib}\delta_{ja})p_j + (\delta_{ia}\delta_{kb} - \delta_{ib}\delta_{ka})p_k\}r_ap_b - 2i\hbar p_i \\
&= p_jr_ip_j - p_jr_jp_i + p_kr_ip_k - p_kr_kp_i - 2i\hbar p_i \\
&= 2p_jr_ip_j - 2p_jr_jp_i - 2i\hbar p_i \\
&= 2p_j(p_jr_i + i\hbar\delta_{ij}) - 2p_j(p_ir_j + i\hbar\delta_{ij}) - 2i\hbar p_i \\
&= 2p^2r_i - 2p_jp_ir_j - 2i\hbar p_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4}[(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_a, (\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_b] \\
=&[p^2r_a - p_ip_ar_i - i\hbar p_a, p^2r_b - p_jp_br_j - i\hbar p_b] \\
=&[p^2r_a, p^2r_b - p_jp_br_j - i\hbar p_b] \\
&-[p_ip_ar_i, p^2r_b - p_jp_br_j - i\hbar p_b] \\
&-i\hbar[p_a, p^2r_b - p_jp_br_j - i\hbar p_b] \\
=&[p^2r_a, p^2r_b] - [p^2r_a, p_jp_br_j] - i\hbar[p^2r_a, p_b] \\
&-[p_ip_ar_i, p^2r_b] + [p_ip_ar_i, p_jp_br_j] + i\hbar[p_ip_ar_i, p_b] \\
&-i\hbar[p_a, p^2r_b] + i\hbar[p_a, p_jp_br_j] + (i\hbar)^2[p_a, p_b] \\
=&\{p^2[r_a, p^2]r_b + p^2[p^2, r_b]r_a\} - \{p^2[r_a, p_jp_b]r_j + p_jp_b[p^2, r_j]r_a\} - i\hbar p^2[r_a, p_b] \\
&-\{p_ip_a[r_i, p^2]r_b + p^2[p_ip_a, r_b]r_i\} + \{p_ip_a[r_i, p_jp_b]r_j + p_jp_b[p_ip_a, r_j]r_i\} + i\hbar p_ip_a[r_i, p_b] \\
&-i\hbar p^2[p_a, r_b] + i\hbar p_jp_b[p_a, r_j] \\
=&\{2i\hbar p^2p_ar_b - 2i\hbar p^2p_br_a\} - i\hbar\{p^2(\delta_{aj}p_b + \delta_{ab}p_j)r_j - 2p_jp_bp_jr_a\} - (i\hbar)^2p^2\delta_{ab} \\
&-\{2i\hbar p_ip_ap_ir_b - i\hbar p^2(\delta_{ib}p_a + \delta_{ab}p_i)r_i\} + i\hbar\{p_ip_a(\delta_{ij}p_b + \delta_{ib}p_j)r_j - p_jp_b(\delta_{ij}p_a + \delta_{aj}p_i)r_i\} + (i\hbar)^2p_ip_a\delta_{ib} \\
&+(i\hbar)^2p^2\delta_{ab} - (i\hbar)^2p_jp_b\delta_{aj} \\
=&\{\overbrace{2i\hbar p^2p_ar_b}^{4} - \overbrace{2i\hbar p^2p_br_a}^{5}\} - i\hbar\{p^2(p_br_a + \overbrace{\delta_{ab}p_jr_j}^{1}) - \overbrace{2p_jp_bp_jr_a}^{5}\} - \overbrace{(i\hbar)^2p^2\delta_{ab}}^{2} \\
&-\{\overbrace{2i\hbar p_ip_ap_ir_b}^{4} - i\hbar p^2(p_ar_b + \overbrace{\delta_{ab}p_ir_i}^{1})\} + i\hbar\{\overbrace{p_ip_ap_br_i}^{6} + \overbrace{p_bp_ap_jr_j}^{7} - \overbrace{p_ip_bp_ar_i}^{7} - \overbrace{p_ap_bp_ir_i}^{6}\} + \overbrace{(i\hbar)^2p_bp_a}^{3} \\
&+\overbrace{(i\hbar)^2p^2\delta_{ab}}^{2} - \overbrace{(i\hbar)^2p_ap_b}^{3} \\
=&i\hbar p^2(p_ar_b - p_br_a) = i\hbar p^2(r_bp_a - r_ap_b) = -i\hbar p^2(r_ap_b - r_bp_a)
\end{aligned}$$

として

$$[\tilde{M}_a, \tilde{M}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}L_c$$

と考えてよい。

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}[(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_a, r^{-1}r_b] \\
=&[p^2 r_a - p_i p_a r_i - i\hbar p_a, r^{-1}r_b] = [p^2 r_a, r^{-1}r_b] - [p_i p_a r_i, r^{-1}r_b] - i\hbar[p_a, r^{-1}r_b] \\
=&p_i[p_i, r^{-1}r_b]r_a + [p_i, r^{-1}r_b]p_i r_a - p_i[p_a, r^{-1}r_b]r_i - [p_i, r^{-1}r_b]p_a r_i - i\hbar[p_a, r^{-1}r_b] \\
&\qquad([p_\alpha, r^{-1}r_\beta] = r^{-1}[p_\alpha, r_\beta] + [p_\alpha, r^{-1}]r_\beta = -i\hbar r^{-1}\delta_{\alpha\beta} + i\hbar r^{-3}r_\alpha r_\beta) \\
=&i\hbar p_i(-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b)r_a + i\hbar(-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b)p_i r_a - i\hbar p_i(-r^{-1}\delta_{ab} + r^{-3}r_a r_b)r_i \\
&\ - i\hbar(-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b)p_a r_i - (i\hbar)^2(-r^{-1}\delta_{ab} + r^{-3}r_a r_b) \\
=&i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a + \overbrace{p_i r^{-3}r_i r_b r_a}^{3} - \overbrace{r^{-1}p_b r_a}^{2} + \overbrace{r^{-3}r_i r_b p_i r_a}^{1} + \delta_{ab}p_i r^{-1}r_i - \overbrace{p_i r^{-3}r_a r_b r_i}^{3} \\
&\ + \overbrace{r^{-1}p_a r_b}^{2} - \overbrace{r^{-3}r_i r_b p_a r_i}^{1} + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b\} \\
=&i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a + \overbrace{r^{-1}(p_a r_b - p_b r_a)}^{2} + \overbrace{r^{-3}r_i r_b(p_i r_a - p_a r_i)}^{1} + \delta_{ab}p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b\} \\
=&i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a + \overbrace{r^{-1}(r_b p_a - r_a p_b)}^{2} + \overbrace{r^{-3}r_i r_b(r_a p_i - r_i p_a)}^{1} + \delta_{ab}p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b\} \\
=&i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a + r^{-1}(\overbrace{r_b p_a}^{1} - r_a p_b) + r^{-3}r_i r_b r_a p_i - \overbrace{r^{-1}r_b p_a}^{1} + \delta_{ab}p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b\} \\
=&i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a - r^{-1}r_a p_b + r^{-3}r_i r_b r_a p_i + \delta_{ab}p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b\}
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\{[(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_a, r^{-1}r_b] + [r^{-1}r_a, (\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_b]\} \\
&\quad = i\hbar\{-p_b r^{-1}r_a + p_a r^{-1}r_b - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a)\} \\
&\quad = i\hbar\{-r^{-1}p_b r_a - [p_b, r^{-1}]r_a + r^{-1}p_a r_b + [p_a, r^{-1}]r_b - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a)\} \\
&\quad = i\hbar\{r^{-1}(-p_b r_a + p_a r_b) - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a)\} \\
&\quad = i\hbar\{r^{-1}(-r_a p_b + r_b p_a) - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a)\} \\
&\quad = -2i\hbar r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a)
\end{aligned}$$

これらより

$$\begin{aligned}
[M_a, M_b] &= [\frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_a - \alpha r^{-1}r_a, \frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L}-\vec{L}\times\vec{p})_b - \alpha r^{-1}r_b] \\
&= -\frac{1}{m^2}i\hbar p^2(r_a p_b - r_b p_a) + \frac{\alpha}{m}2i\hbar r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \\
&= -i\hbar\frac{2}{m}\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r}\right)\epsilon_{abc}L_c = -i\hbar\frac{2}{m}h\epsilon_{abc}L_c \\
&\qquad \epsilon_{abc}L_c = \epsilon_{abc}\epsilon_{cij}r_i p_j = (\delta_{ai}\delta_{bj} - \delta_{aj}\delta_{bi})r_i p_j = r_a p_b - r_b p_a
\end{aligned}$$

また[177]

$$\vec{L}\cdot\vec{M} = \vec{M}\cdot\vec{L} = 0$$
$$\vec{L}\cdot\vec{\tilde{M}} = \vec{\tilde{M}}\cdot\vec{L} = 0$$

さらに[178]

$$[M_i, L_j] = \epsilon_{ijk} M_k$$
$$[\tilde{M}_i, L_j] = \epsilon_{ijk}\tilde{M}_k$$

177

$$\begin{aligned}
\vec{M}\cdot\vec{L} &= \frac{1}{2m}(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i L_i - \alpha r^{-1} r_i L_i \\
&= \frac{1}{m}(p^2 r_i - p_j p_i r_j - i\hbar p_i)\epsilon_{iab} r_a p_b - \alpha r^{-1} r_i \epsilon_{iab} r_a p_b \\
&= -\frac{1}{m}\epsilon_{iab}(p_j p_i r_j r_a p_b + i\hbar p_i r_a p_b) \\
&= -\frac{1}{m}\epsilon_{iab}\{p_j p_i (p_b r_j r_a + [r_j r_a, p_b]) + i\hbar p_i (p_b r_a + [r_a, p_b])\} \\
&= -\frac{1}{m}\epsilon_{iab}\{p_j p_i [r_j r_a, p_b] + i\hbar p_i [r_a, p_b]\} \\
&= -\frac{1}{m}\epsilon_{iab}\{p_j p_i (\delta_{ja} p_b + \delta_{ab} r_a) + (i\hbar)^2 p_i \delta_{ab}\} = 0 \\
\vec{L}\cdot\vec{M} &= (\vec{M}\cdot\vec{L})^\dagger = 0
\end{aligned}$$

178

$$\begin{aligned}
[M_i, L_j] = & \frac{2}{m}\epsilon_{jab}[p^2 r_i - p_j p_i r_j - i\hbar p_i, r_a p_b] - \alpha\epsilon_{jab}[r^{-1} r_i, r_a p_b] \\
=& \frac{2}{m}\epsilon_{jab}\{[p^2, r_a] p_b r_i + p^2 r_a [r_i, p_b] \\
& - [p_j p_i, r_a] p_b r_j - p_j p_i r_a [r_j, p_b] \\
& - i\hbar [p_i, r_a] p_b\} \\
& - \alpha\epsilon_{jab} r_a \{r^{-1}[r_i, p_b] + [r^{-1}, p_b] r_i\} \\
=& \frac{2i\hbar}{m}\epsilon_{jab}\{-2 p_a p_b r_i + p^2 r_a \delta_{ib} \\
& + (\delta_{ja} p_i + \delta_{ia} p_j) p_b r_j - p_j p_i r_a \delta_{jb} \\
& + i\hbar \delta_{ia} p_b\} \\
& - \alpha\epsilon_{jab} r_a \{r^{-1}\delta_{ib} - r^{-3} r_b r_i\} \\
=& \frac{2i\hbar}{m}\{\epsilon_{jai} p^2 r_a \\
& + \epsilon_{jib} p_j p_b r_j \\
& + \epsilon_{jib} i\hbar p_b\} \\
& - \alpha\epsilon_{jai} r_a r^{-1} \\
=& i\hbar\epsilon_{ija}\{\frac{2}{m}(p^2 r_a - p_j p_a r_j - i\hbar p_a) - \alpha r^{-1} r_a\} = \epsilon_{ija} M_a
\end{aligned}$$

最後に M^2 を計算してみると[179]

$$M^2 = \frac{2}{m}h(L^2+\hbar^2)+\alpha^2$$

[179]

$$\begin{aligned}M^2 =& \{\frac{1}{2m}\epsilon_{iab}(p_aL_b-L_ap_b)-\alpha r^{-1}r_i\}\{\frac{1}{2m}\epsilon_{icd}(p_cL_d-L_cp_d)-\alpha r^{-1}r_i\}\\ =&\frac{1}{4m^2}(\delta_{ac}\delta_{bd}-\delta_{ad}\delta_{bc})(p_aL_b-L_ap_b)(p_cL_d-L_cp_d)\\ &-\frac{\alpha}{2m}\epsilon_{iab}\{(p_aL_b-L_ap_b)r^{-1}r_i+r^{-1}r_i(p_aL_b-L_ap_b)\}+\alpha^2\\ =&\frac{1}{4m^2}\{(p_aL_b-L_ap_b)(p_aL_b-L_ap_b)-(p_aL_b-L_ap_b)(p_bL_a-L_bp_a)\}\\ &-\frac{\alpha}{2m}\epsilon_{iab}\{(p_aL_b-L_ap_b)r^{-1}r_i+r^{-1}r_i(p_aL_b-L_ap_b)\}+\alpha^2\end{aligned}$$

まず

$$\begin{aligned}&(p_aL_b-L_ap_b)(p_aL_b-L_ap_b)-(p_aL_b-L_ap_b)(p_bL_a-L_bp_a)\\ =&(p_aL_b-L_ap_b)(p_aL_b-L_ap_b-p_bL_a+L_bp_a)\\ =&(p_aL_b-p_bL_a-[L_a,p_b])(p_aL_b-p_bL_a-[L_a,p_b]-p_bL_a+p_aL_b+[L_b,p_a])\\ =&(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abc}p_c)(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abc}p_c-p_bL_a+p_aL_b+i\hbar\epsilon_{bac}p_c)\\ =&2(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abc}p_c)(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_d)\\ =&2\Big\{p_aL_b(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_d)\\ &-p_bL_a(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_d)\\ &-i\hbar\epsilon_{abc}p_c(p_aL_b-p_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_d)\Big\}\\ =&2\Big\{p_aL_bp_aL_b-p_aL_bp_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_aL_bp_d\\ &-p_bL_ap_aL_b+p_bL_ap_bL_a+i\hbar\epsilon_{abd}p_bL_ap_d\\ &-i\hbar\epsilon_{abc}p_cp_aL_b+i\hbar\epsilon_{abc}p_cp_bL_a-\hbar^2\epsilon_{abd}\epsilon_{abc}p_cp_d\Big\}\\ =&2\Big\{p_a(p_aL_b+[L_b,p_a])L_b-p_ap_bL_bL_a-i\hbar\epsilon_{abd}p_a(p_dL_b+[L_b,p_d])\\ &-p_bp_aL_aL_b+p_b(p_bL_a+[L_a,p_b])L_a+i\hbar\epsilon_{abd}p_b(p_dL_a+[L_a,p_d])\\ &-\hbar^22p^2\Big\}\\ =&2\Big\{p^2L^2-p_ap_bL_bL_a+\hbar^2\epsilon_{abd}\epsilon_{bdc}p_ap_c\\ &+p_bp_aL_aL_b+p^2L^2-\hbar^2\epsilon_{abd}\epsilon_{adc}p_bp_c-2\hbar^2p^2\Big\}\\ =&2\Big\{2p^2L^2-p_ap_bL_bL_a+\hbar^22\delta_{ac}p_ap_c\\ &+p_bp_aL_aL_b+\hbar^22\delta_{bc}p_bp_c-2\hbar^2p^2\Big\}\\ =&4p^2L^2+4\hbar^2p^2+2p_ap_b(L_aL_b-L_bL_a)=4p^2(L^2+\hbar^2)\end{aligned}$$

エネルギー $E<0$ の束縛状態に対しては[180]

$$0 = \frac{2E}{m}((L \pm \tilde{M})^2 + \hbar^2) + \alpha^2$$

つぎに

$$\begin{aligned}
\epsilon_{iab}\{(p_a L_b - L_a p_b) r^{-1} r_i &= \epsilon_{iab}\{p_a r^{-1} L_b r_i - L_a(r^{-1}p_b + [p_b, r^{-1}])r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{(r^{-1}p_a + [p_a, r^{-1}])L_b r_i - r^{-1}L_a p_b r_i - i\hbar L_a r^{-3} r_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{(r^{-1}p_a + i\hbar r^{-3} r_a) L_b r_i - r^{-1} L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r^{-1} p_a L_b r_i + i\hbar r^{-3}(L_b r_a + i\hbar \epsilon_{baj} r_j) r_i - r^{-1} L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r^{-1} p_a L_b r_i + i\hbar r^{-3} i\hbar \epsilon_{baj} r_j r_i - r^{-1} L_a p_b r_i\} \\
&\qquad \text{ここで } [r_i, L_j] = \epsilon_{jab}[r_i, r_a p_b] = \epsilon_{jab} r_a [r_i, p_b] = i\hbar \epsilon_{jab} r_a \delta_{ib} = i\hbar \epsilon_{ija} r_a \\
&= r^{-1}\epsilon_{iab}(p_a L_b - L_a p_b) r_i + 2\hbar^2 r^{-1}
\end{aligned}$$

これらをあわせて

$$\begin{aligned}
M^2 =& \frac{p^2}{m^2}(L^2 + \hbar^2) \\
&- \frac{\alpha}{2m} r^{-1}\{\epsilon_{iab}\Big(r_i(p_a L_b - L_a p_b) + (p_a L_b - L_a p_b) r_i\Big) + 2\hbar^2\} + \alpha^2
\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}
\epsilon_{iab}\{r_i(p_a L_b - L_a p_b) + (p_a L_b - L_a p_b) r_i\} &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i L_a p_b + p_a L_b r_i - L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i(p_b L_a + [L_a, p_b]) + (L_b p_a + [p_a, L_b]) r_i - L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i p_b L_a - i\hbar r_i \epsilon_{abc} p_c + L_b p_a r_i + i\hbar \epsilon_{abc} p_c r_i - L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i p_b L_a + L_b p_a r_i - L_a p_b r_i\} \\
&= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_a p_i L_b + L_b p_a r_i - L_b p_i r_a\} \\
&= \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i) L_b + L_b \epsilon_{iab}(p_a r_i - p_i r_a) \\
&= \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i) L_b + L_b \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i) = 2L^2
\end{aligned}$$

以上から

$$\begin{aligned}
M^2 &= \frac{p^2}{m^2}(L^2 + \hbar^2) - \frac{\alpha}{m}\frac{2}{r}(L^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\
&= \frac{2}{m} h (L^2 + \hbar^2) + \alpha^2
\end{aligned}$$

[180]

$$\begin{aligned}
-\frac{2E}{m}\tilde{M}^2 &= \frac{2E}{m}(L^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\
0 &= \frac{2E}{m}(L^2 + \tilde{M}^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\
&= \frac{2E}{m}((L \pm \tilde{M})^2 + \hbar^2) + \alpha^2
\end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned}\vec{I} =& \frac{1}{2}(\vec{L} + \vec{\tilde{M}}) \\ \vec{J} =& \frac{1}{2}(\vec{L} - \vec{\tilde{M}})\end{aligned}$$

は[181]

$$\begin{aligned}[I_i, I_j] =& i\hbar\epsilon_{ijk} I_k \\ [J_i, J_j] =& i\hbar\epsilon_{ijk} J_k\end{aligned}$$

と角運動量の交換関係をみたしお互いに独立である。[182]

$$[I_i, J_j] = 0$$

よって半奇整数 i, j を用いて

$$\begin{aligned}I^2 =& \hbar^2 i(i+1) \\ J^2 =& \hbar^2 j(j+1)\end{aligned}$$

とおけ、$\vec{L} \cdot \tilde{M} = 0$ より n を整数として[183]

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

181

$$\begin{aligned}[I_i, I_j] =& \frac{1}{4}\left([\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] + [\tilde{M}_i, L_j] + [L_i, \tilde{M}_j] + [L_i, L_j]\right) \\ =& \frac{i\hbar}{4}\epsilon_{ijk}(\tilde{L}_k + \tilde{M}_k + \tilde{M}_k + L_k) = \epsilon_{ijk} I_k\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[J_i, J_j] =& \frac{1}{4}\left([\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] - [\tilde{M}_i, L_j] - [L_i, \tilde{M}_j] + [L_i, L_j]\right) \\ =& \frac{i\hbar}{4}\epsilon_{ijk}(\tilde{L}_k - \tilde{M}_k - \tilde{M}_k + L_k) = \epsilon_{ijk} J_k\end{aligned}$$

182

$$\begin{aligned}[I_i, J_j] =& \frac{1}{4}[L_i + \tilde{M}_i, L_j - \tilde{M}_j] \\ =& \frac{1}{4}([L_i, L_j] - [L_i, \tilde{M}_j] + [\tilde{M}_i, L_j] - [\tilde{M}_i, \tilde{M}_j]) \\ =& i\hbar\epsilon_{ijk}(L_k - \tilde{M}_k + \tilde{M}_k - L_k) = 0\end{aligned}$$

183

$$i = j = \frac{n-1}{2}$$

縮退度は $\vec{I} = \vec{L} + \tilde{\vec{M}}$ より $i = \frac{n-1}{2}$ に対して可能な L は

$$0, 1, \cdots, \frac{n-1}{2}$$

あり全体の縮退度は

$$\sum_{\ell=0}^{\frac{n-1}{2}} (2\ell+1) = n^2$$

となる。

9.2　多電子原子のハミルトニアン

原点に $+Ze$ の電荷を持つ核がある多電子原子系のハミルトニアンとして第二量子化した次のものを考える。

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + H_{int} \\
H_0 &= \int d\tau\, \psi^\dagger(\tau) h(\tau) \psi^\dagger(\tau) \\
&= \sum_\sigma \int d\vec{r}\, \psi^\dagger_\sigma(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
H_{int} &= \frac{1}{2} \int d\tau \int d\tau' \psi^\dagger(\tau) \psi^\dagger(\tau') g(|\tau - \tau'|) \psi(\tau') \psi(\tau) \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi^\dagger_\sigma(\vec{r}) \psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
\int d\tau &= \int d^3 r \sum_\sigma
\end{aligned}$$

ここで第二量子化された演算子

$$\psi(\tau) = \psi_\sigma(\vec{r}), \quad \tau = (\vec{r}, \sigma)$$

つまり

$$\begin{aligned}
0 =& \frac{2E}{m}(4I^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\
=& \frac{2E\hbar^2}{m}(4i(i+1)+1) + \alpha^2 \\
=& \frac{2E\hbar^2}{m}((n-1)(n+1)+1) + \alpha^2 = \frac{2E\hbar^2}{m} n^2 + \alpha^2 \\
E =& -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}
\end{aligned}$$

は

$$\phi_{\alpha\mu}(\tau) = \phi_\alpha(\vec{r})\chi_\mu(\sigma)$$

を中心力場中の束縛状態に関する規格化された完全系であるスピン軌道関数として以下のように定義される。

$$\begin{aligned}
\psi(\tau) &= \psi_\sigma(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\mu} \phi_\alpha(\vec{r})\chi_\mu(\sigma)c_{\alpha\mu} \\
\{c^\dagger_{\alpha\mu}, c_{\alpha'\mu'}\} &= \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\mu\mu'}, \{c_{\alpha,\mu}, c_{\alpha'\mu'}\} = 0, \\
\alpha : nlm &= \{1\mathrm{s},\ 2\mathrm{s},\ 2\mathrm{p}_{\mathrm{m=1}}\cdots\} \\
\left(-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\phi_{nlm}(\vec{r}) &= \epsilon_{nlm}\phi_{nlm}(\vec{r}) \\
\vec{\ell}^2\phi_{nlm}(\vec{r}) &= \hbar^2 l(l+1)\phi_{nlm}(\vec{r}) \\
\ell_z\phi_{nlm}(\vec{r}) &= \hbar m\phi_{nlm}(\vec{r}) \\
\vec{\ell} &= \vec{r}\times\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \\
s_z\chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) &= \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) \\
\vec{s}^2\chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) &= \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2\chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma)
\end{aligned}$$

ここで角運動量およびスピンが保存することを用い分光学の記号

$$s(l=0),\ p(l=1),\ d(l=2),\ f(l=3),\ g(l=4),\ h(l=5),\cdots$$

を用いた。

9.3　元素の周期律と遮蔽効果

もし電子間の相互作用が無視でき、電子が独立に運動するとすれば H_0 の固有状態にエネルギーの低いものから準位あたり 2 個まで粒子を詰めていったものが N 電子系の基底状態となる。そこで H_0 の一粒子固有エネルギー ϵ_{nlm} についてまとめておく。

- n を主量子数, ℓ を軌道角運動量量子数, m を磁気角運動量量子数という。
- $n = 1, 2, 3, \cdots$ であり、$\ell = 0, 1, 2, \cdots, n$ また $\ell = 0(s)$, $\ell = 1(p)$, $\ell = 2(d)$, $\ell = 3(f)$ 等と書く。
- 磁気角運動量量量子数についてはエネルギーは縮退している。(球対称ポテンシャル)

$$\epsilon_{nlm} = \epsilon_{nlm'}$$

- 軌道角運動量量量子数についてもエネルギーは縮退している。(クーロン力の特殊性)

$$\epsilon_{nlm} = \epsilon_{nl'm}$$

- 主量子数 n の小さいものほどエネルギーは小さい。

$$\begin{aligned}\epsilon_{nlm} &< \epsilon_{n'lm}, \quad n < n', \\ &(1s) < (2s) < (3s) < \cdots \\ &(2p) < (3p) < (4p) < \cdots \\ &(3d) < (4d) < \cdots\end{aligned}$$

電子間の相互作用を考えた場合原子核中心は他の電子密度も一般に大きいので核からの中心力が遮蔽される割合が大きくエネルギー的に低いと考えられる。また角運動量の小さい状態ほど原子核付近に存在する確率が大きい。この効果を考えると純粋なクーロン力の場合の軌道角運動量に対する縮退は解ける。これを考えにいれると電子数の少ない方から元素の基底状態が次のような電子配置で与えられることが納得できるであろう。

まず

$$
\begin{array}{rl}
H^1 & (1s)^1 \\
He^2 & (1s)^2 \\
Li^3 & (He)(2s)^1 \\
Be^4 & (He)(2s)^2 \\
B^5 & (He)(2s)^2(2p)^1 \\
C^6 & (He)(2s)^2(2p)^2 \\
N^7 & (He)(2s)^2(2p)^3 \\
O^8 & (He)(2s)^2(2p)^4 \\
F^9 & (He)(2s)^2(2p)^5 \\
Ne^{10} & (He)(2s)^2(2p)^6 \\
Na^{11} & (Ne)(3s) \\
Mg^{12} & (Ne)(3s)^2 \\
Al^{13} & (Ne)(3s)^2(3p)^1 \\
Si^{14} & (Ne)(3s)^2(3p)^2 \\
P^{15} & (Ne)(3s)^2(3p)^3 \\
S^{16} & (Ne)(3s)^2(3p)^4 \\
Cl^{17} & (Ne)(3s)^2(3p)^5 \\
Ar^{18} & (Ne)(3s)^2(3p)^6
\end{array}
$$

ここまではクーロン力の場合で理解できる。クーロン力のみの場合次に $3d$ に入るが前述の遮蔽を考えるとと $(4s)$ の方がエネルギー的に低く

$$
\begin{array}{rl}
K^{19} & (Ar)(4s)^1 \\
Ca^{20} & (Ar)(4s)^2
\end{array}
$$

と $(4s)$ に先に入る。その後はしばらく $(3d)$ に電子がはいり遷移金属元素と呼ばれる。これらは最も中心から遠い電子は $(4s)^2$ と共通であるため化学的に似た性

質がある。

$$\begin{array}{rl}
Sc^{21} & (Ar)(3d)^1(4s)^2 \\
Ti^{22} & (Ar)(3d)^2(4s)^2 \\
V^{23} & (Ar)(3d)^3(4s)^2 \\
Cr^{24} & (Ar)(3d)^5(4s)^1 \quad (\text{例外}) \\
Mn^{25} & (Ar)(3d)^5(4s)^2 \\
Fe^{26} & (Ar)(3d)^6(4s)^2 \\
Co^{27} & (Ar)(3d)^7(4s)^2 \\
Ni^{28} & (Ar)(3d)^8(4s)^2 \\
Cu^{29} & (Ar)(3d)^{10}(4s)^1 \quad (\text{例外}) \\
Zn^{30} & (Ar)(3d)^{10}(4s)^2 \\
\vdots &
\end{array}$$

10　電子配置と多重項構造

10.1　多重項と摂動論

前節では多電子の効果を遮蔽効果として平均して考えたが、ここで、クーロン相互作用を摂動論により考察してみよう。まず相互作用を含めた全ハミルトニアンが全軌道角運動量および全スピンを保存量とすることに注意しよう。これを第二量子化の表示で考察しよう。第二量子化での全軌道角運動量演算子ならびに全スピン演算子は一般論により

$$
\begin{aligned}
\vec{L} &= \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\, \vec{\ell}(\vec{r}) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
\vec{S} &= \int d^3r \sum_{\sigma,\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{s}_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma'}(\vec{r})
\end{aligned}
$$

となる。

上の演算子は特定の表示ではより具体的に次のように書ける。

$$
\begin{aligned}
\vec{\ell}(\vec{r}) &= -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \\
\vec{s} &= \frac{\hbar}{2} [\vec{\sigma}]_{\sigma\sigma'}
\end{aligned}
$$

ここで $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列とよばれる以下の行列である。[184]

$$
\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},
$$

なおこれらは角運動量の交換関係[185]

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \\
[S_i, S_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} S_k
\end{aligned}
$$

[184]

$$
\sigma_\alpha^2 = I,\ \sigma_\alpha \sigma_\beta = -\sigma_\beta \sigma_\alpha\ (\alpha \neq \beta),\ \sigma_x \sigma_y = i\sigma_z, \cdots
$$

[185] 例えば

$$
\begin{aligned}
L_x L_y &= \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_\tau \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})(-i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_\tau^\dagger(\vec{r}')_y (-i\hbar \vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'}) \psi_\tau(\vec{r}') \\
&= \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_\tau \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})(-i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x \{ -\psi_\tau^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma\tau} \} (-i\hbar \vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'})_y \psi_\tau(\vec{r}') \\
&= \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_\tau \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_\tau^\dagger(\vec{r}') (-i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x (-i\hbar \vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'})_y \psi_\tau(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad + \int d^3r \sum_\sigma \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) (-i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x (-i\hbar \vec{r}' \times \vec{\nabla}_r)_y \psi_\sigma(\vec{r})
\end{aligned}
$$

を満たす。

よって

$$
\begin{aligned}
[L_x, L_y] &= \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})[(-i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla}_r)_x, (-i\hbar\vec{r}'\times\vec{\nabla}_r)_y]\psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= i\hbar\int d^3r \sum_{\sigma} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})(-i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla}_r)_z\psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= i\hbar L_z
\end{aligned}
$$

またスピン演算子については例えば

$$
\begin{aligned}
S_xS_y &= \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'}\sum_{\tau\tau'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\frac{\hbar}{2}[\sigma^x]_{\sigma\sigma'}\psi_\sigma(\vec{r})\psi_\tau^\dagger(\vec{r}')_y\frac{\hbar}{2}[\sigma^y]_{\tau\tau'}\psi_\tau(\vec{r}') \\
&= \frac{\hbar^2}{4}\int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'}\sum_{\tau\tau'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\frac{\hbar}{2}[\sigma^x]_{\sigma\sigma'}\{-\psi_\tau^\dagger(\vec{r}')\psi_{\sigma'}(\vec{r}) + \delta(\vec{r}-\vec{r}')\delta_{\sigma'\tau}\}[\sigma^y]_{\tau\tau'}\psi_{\tau'}(\vec{r}') \\
&= \frac{\hbar^2}{4}\int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'}\sum_{\tau\tau'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\psi_\tau^\dagger(\vec{r}')[\sigma^x]_{\sigma\sigma'}[\sigma^y]_{\tau\tau'}\psi_{\tau'}(\vec{r}')\psi_{\sigma'}(\vec{r}) \\
&+ \frac{\hbar^2}{4}\int d^3r \sum_{\sigma\tau'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})[\sigma^x\sigma^y]_{\sigma\tau'}\psi_{\tau'}(\vec{r})
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
[S_x, S_y] &= i\hbar\int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\frac{\hbar}{2}[\sigma^z]_{\sigma\sigma'}\psi_{\sigma'}(\vec{r}) \\
&= i\hbar S_z
\end{aligned}
$$

また $\vec{L}$ および $\vec{S}$ は相互作用を含むハミルトニアンとも可換である。[186] [187] [188]

[186] まず

$$[H_0,\vec{L}]=0$$

については

$$\begin{aligned}
H_0L_\alpha &= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\vec{\nabla}_r{}^2\psi_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\\
&= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\vec{\nabla}_r{}^2(-\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi_\sigma(\vec{r})+\delta(\vec{r}\vec{r}\,')\delta_{\sigma\sigma'})\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\\
&= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\vec{\nabla}_r{}^2\psi_\sigma(\vec{r})\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\\
&\quad -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\sum_\sigma\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r})\vec{\nabla}_r{}^2\big[\ell^r_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r})\big]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_\alpha H_0 &= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\vec{\nabla}_r{}^2\psi_\sigma(\vec{r})\\
&= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^{r'}_\alpha(-\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')+\delta(\vec{r}\vec{r}\,')\delta_{\sigma\sigma'})\vec{\nabla}_r{}^2\psi_\sigma(\vec{r})\\
&= -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r\int d^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}(-)\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\vec{\nabla}_r{}^2\psi_\sigma(\vec{r})\\
&\quad -(\frac{\hbar^2}{2m})\int d^3r'\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^{r'}_\alpha\vec{\nabla}_{r'}{}^2\psi_\sigma(\vec{r}\,')
\end{aligned}$$

より従う。

[187] 次に相互作用の項を考えよう。まず

$$\begin{aligned}
(\frac{e^2}{2})^{-1}H_{int}L_\alpha &= \int d^3rd^3r'd^3r''\sum_{\sigma\sigma'\sigma''}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\ell^{r''}_\alpha\psi_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\\
&= \int d^3rd^3r'd^3r''\sum_{\sigma\sigma'\sigma''}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\Big(-\psi^\dagger_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\psi_\sigma(\vec{r})+\delta(\vec{r}-\vec{r}\,'')\delta_{\sigma\sigma''}\Big)\ell^{r''}_\alpha\psi_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\\
&= \int d^3rd^3r'd^3r''\sum_{\sigma\sigma'\sigma''}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')(-)\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi^\dagger_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\psi_\sigma(\vec{r})\ell^{r''}_\alpha\psi_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\\
&\quad +\int d^3rd^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^r_\alpha\psi_\sigma(\vec{r})\\
&= \int d^3rd^3r'd^3r''\sum_{\sigma\sigma'\sigma''}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\Big(\psi^\dagger_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')-\delta(\vec{r}\,'-\vec{r}\,'')\delta_{\sigma'\sigma''}\Big)\psi_\sigma(\vec{r})\ell^{r''}_\alpha\psi_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\\
&\quad +\int d^3rd^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^r_\alpha\psi_\sigma(\vec{r})\\
&= \int d^3rd^3r'd^3r''\sum_{\sigma\sigma'\sigma''}\psi^\dagger_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi_\sigma(\vec{r})\ell^{r''}_\alpha\psi_{\sigma''}(\vec{r}\,'')\\
&\quad -\int d^3rd^3r'\sum_{\sigma\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_\sigma(\vec{r})\ell^{r'}_\alpha\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\\
&\quad +\int d^3rd^3r'\sum_\sigma\sum_{\sigma'}\psi^\dagger_\sigma(\vec{r})\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec{r}\,')g(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\ell^r_\alpha\psi_\sigma(\vec{r})
\end{aligned}$$

[188] また

$$\begin{aligned}
\left(\frac{e^2}{2}\right)^{-1} L_\alpha H_{int} &= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r) \\
&= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\ell^{r''}_\alpha \Big(-\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\psi_{\sigma''}(\vec r'') + \delta(\vec r-\vec r'')\delta_{\sigma\sigma''}\Big)\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r) \\
&= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')(-)\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r) \\
&\quad + \int d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\ell^{r''}_\alpha \Big(\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r''-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'')\Big) \\
&= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\ell^{r''}_\alpha \Big(\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'') - \delta(\vec r'-\vec r'')\delta_{\sigma'\sigma''}\Big)g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r) \\
&\quad + \int d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\ell^{r''}_\alpha \Big(\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r''-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'')\Big) \\
&= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma''}(\vec r'')g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r) \\
&\quad - \int d^3r\, d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\ell^{r''}_\alpha \Big(g(\vec r-\vec r'')\psi_{\sigma'}(\vec r'')\psi_\sigma(\vec r)\Big) \\
&\quad + \int d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\ell^{r''}_\alpha \Big(\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r''-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'')\Big) \\
&= \int d^3r\, d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_\sigma(\vec r)\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma''}(\vec r'') \\
&\quad + \int d^3r\, d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)g(\vec r-\vec r'')\psi_\sigma(\vec r)\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma'}(\vec r'') \\
&\qquad + \int d^3r\, d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_\sigma(\vec r)\Big(\ell^{r''}_\alpha g(\vec r-\vec r'')\Big)\psi_\sigma(\vec r)\psi_{\sigma'}(\vec r'') \\
&\quad + \int d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')g(\vec r''-\vec r')\psi_{\sigma'}(\vec r')\ell^{r''}_\alpha \psi_{\sigma''}(\vec r'') \\
&\qquad + \int d^3r'd^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')\Big(\ell^{r''}_\alpha g(\vec r''-\vec r')\Big)\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'')
\end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned}
\left(\frac{e^2}{2}\right)^{-1}[H_{int}, L_\alpha] &= \int d^3r\, d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi^\dagger_{\sigma''}(\vec r'')\psi^\dagger_{\sigma'}(\vec r')\Big(\Big(\ell^{r'}_\alpha + \ell^{r''}_\alpha\Big)g(\vec r''-\vec r')\Big)\psi_{\sigma'}(\vec r')\psi_{\sigma''}(\vec r'') \\
&= 0
\end{aligned}$$

ここで角運動量が一階の微分演算子であることを用いた。物理的には相互作用が二体力の内力であることが角運動量を保存する理由である。

189 190 191

[189]スピンについては

$$
\begin{aligned}
H_0 S_\alpha &= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') \\
&= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \Big(-\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') \psi_\sigma(\vec{r}) + \delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \delta_{\sigma\sigma'} \Big) [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') \\
&= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') \\
&\quad + \int d^3r \sum_{\sigma\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) [s_\alpha]_{\sigma\sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}) \\
S_\alpha H_0 &= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} \Big(-\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') + \delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \delta_{\sigma\sigma''} \Big) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') [s_\alpha]_{\sigma'\sigma''} h(r) \psi_{\sigma''}(\vec{r}\,') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad + \int d^3r\, d^3r\,' \sum_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}) [s_\alpha]_{\sigma'\sigma} h(r) \psi_\sigma(\vec{r})
\end{aligned}
$$

これから

$$[S_\alpha H_0] = 0$$

[190]

$$
\begin{aligned}
[H_{int}, S_\alpha] &= \frac{1}{2} \int d^3r\, d^3r'\, g(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \int d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''} [\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}\,') \psi_{\sigma'}(\vec{r}\,') \psi_\sigma(\vec{r}), \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}\,'') [s_\alpha]_{\sigma''\sigma'''} \psi_{\sigma'''}(\vec{r}\,'')] \\
&= \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1,2) \int d(3) \int d(4) [\psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2) \psi(2) \psi(1), \psi^\dagger(3) [s]_{34} \psi(4)]
\end{aligned}
$$

ここで

$$
\begin{aligned}
[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)[s]_{34}\psi(4)] &= \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)[s]_{34}\psi(4)] \\
&\quad + [\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi^\dagger(3)[s]_{34}\psi(4)]\psi(2)\psi(1) \\
&= \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)][s]_{34}\psi(4) \\
&\quad + \psi^\dagger(3)[s]_{34}[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(4)]\psi(2)\psi(1)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)] &= \psi(2)\psi(1)\psi^\dagger(3) - \psi^\dagger(3)\psi(2)\psi(1) \\
&= \psi(2)(-\psi^\dagger(3)\psi(1) + \delta(31)) - \psi^\dagger(3)\psi(2)\psi(1) \\
&= \delta(31)\psi(2) - \delta(32)\psi(1) \\
[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(3)] &= -\delta(31)\psi^\dagger(2) + \delta(32)\psi^\dagger(1) \\
[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(4)] &= -\delta(41)\psi^\dagger(2) + \delta(42)\psi^\dagger(1)
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
[H_{int}, S_\alpha] &= \frac{1}{2}\int d(1)\int d(2)g(1,2)\int d(4)\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)(\psi(2)[s]_{14}\psi(4) - \psi(1)[s]_{24}\psi(4)) \\
&+ \frac{1}{2}\int d(1)\int d(2)g(1,2)\int d(3)(-\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi^\dagger(1)\psi(2)\psi(1)) \\
&= \frac{1}{2}\int d(1)\int d(2)g(1,2)\int d(3)\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)(\psi(2)[s]_{13}\psi(3) - \psi(1)[s]_{23}\psi(3)) \\
&+ \frac{1}{2}\int d(1)\int d(2)g(1,2)\int d(3)(-\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi^\dagger(1)\psi(2)\psi(1)) \\
&= \frac{1}{2}\int d(1)\int d(2)g(1,2)\int d(3) \\
&\times \{\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi^\dagger(1)[s]_{13}\psi(3) + \psi^\dagger(1)\psi(1)\psi^\dagger(2)[s]_{23}\psi(3) \\
&- \psi^\dagger(2)\psi(2)\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi(1) - \psi^\dagger(1)\psi(1)\psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi(2)\} = 0
\end{aligned}
$$

この方法で

$$
\begin{aligned}
[H_{int}, L_\alpha] =& \frac{1}{2}\int d(1)d(2)d(3)[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)\psi(3)] \\
=& \frac{1}{2}\int d(1)d(2)d(3) \\
& \times \{\psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi(3)] + [\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)]\ell_\alpha(3)\psi(3)\} \\
=& \frac{1}{2}\int d(1)d(2)d(3) \\
& \times \{\psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(3)]g(12)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)]\ell_\alpha(3)\psi(3)\} \\
=& \frac{1}{2}\int d(1)d(2)d(3) \\
& \times \{\psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)(-\delta(31)\psi^\dagger(2) + \delta(32)\psi^\dagger(1))g(12)\psi(2)\psi(1) \\
& \quad + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)(\delta(31)\psi(2) - \delta(32)\psi(1))\ell_\alpha(3)\psi(3)\} \\
=& \frac{1}{2}\int d(1)d(2) \\
& \times \{\Big(-\psi^\dagger(1)\ell_\alpha(1)\psi^\dagger(2) + \psi^\dagger(2)\ell_\alpha(2)\psi^\dagger(1)\Big)g(12)\psi(2)\psi(1) \\
& \quad + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\Big(\psi(2)\ell_\alpha(1)\psi(1) - \psi(1)\ell_\alpha(2)\psi(2)\Big)\} \\
=& \frac{1}{2}\int d(1)d(2) \\
& \times \{-\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\ell_\alpha(1)g(12)\psi(2)\psi(1) - \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\ell_\alpha(2)g(12)\psi(2)\psi(1) \\
& \quad + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\ell_\alpha(1)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\ell_\alpha(2)\psi(2)\psi(1)\} \\
=& -\frac{1}{2}\int d(1)d(2)\{\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\Big(\ell_\alpha(1)g(12)\Big)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\Big(\ell_\alpha(2)g(12)\Big)\psi(2)\psi(1)\} \\
=& -\frac{1}{2}\int d(1)d(2)\{\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\Big((\ell_\alpha(1) + \ell_\alpha(2))g(12)\Big)\psi(2)\psi(1)\} = 0
\end{aligned}
$$

[191]一般に

$$
\mathcal{A} = \int d(1)\psi^\dagger(1)A(1)\psi(1), \quad \mathcal{B} = \int d(2)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) \quad \text{として}
$$

$$
\begin{aligned}
[\mathcal{A}, \mathcal{B}] &= \int d(1)\int d(2)[\psi^\dagger(1)A(1)\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] \\
&= \int d(1)\int d(2)\Big(\psi^\dagger(1)A(1)[\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] + [\psi^\dagger(1)A(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)]\psi(1) \\
\psi^\dagger(1)A(1)[\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] &= \psi^\dagger(1)A(1)\{\psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)\psi(1)\} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)\{\psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) + \psi^\dagger(2)B(2)\psi(1)\psi(2)\} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)\{\psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) + (-\psi(1)\psi^\dagger(2) + \delta(12))B(2)\psi(2)\} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)B(2)\psi(2)\delta(12) \\
[\psi^\dagger(1)A(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)]\psi(1) &= \{\psi^\dagger(1)A(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)\psi^\dagger(1)A(1)\}\psi(1) \\
&= \{\psi^\dagger(1)A(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)(-\psi^\dagger(1)\psi(2) + \delta(12))A(1)\}\psi(1) \\
&= \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)A(1)B(2)\psi(2)\psi(1) - \psi^\dagger(2)\psi^\dagger(1)B(2)A(1)\psi(1)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)A(1)\psi(1)\delta(\\
[\mathcal{A}, \mathcal{B}] &= \int d(1)\psi^\dagger(1)[A, B]\psi(1)
\end{aligned}
$$

$$[H,\vec{L}]=0,\quad [H,\vec{S}]=0,\quad [\vec{L},\vec{S}]=0$$

よって各エネルギー固有状態を $\vec{S}^2$, S_z, $\vec{L}^2$, $\vec{L}_z$ との同時固有状態にとれる。そのうち $S_z=M_S$, $L_z=M_L$ の異なるものについてはエネルギーが縮退することになる。逆に $\vec{S}^2=S(S+1)$, $\vec{L}^2=L(L+1)$ のことなる準位間にはハミルトニアンの行列要素はなくエネルギーを考えるとき別に考察すればよい。[192]

具体的には電子配置 $\{(n\ell)^{n_\ell}\}$ $(1\le n_\ell\le 2(2\ell+1)$ を与えたとき相互作用項が単なるスピンに関する和ではないことからそのスピンごとに異なるエネルギーをもちうることになる。この結果相互作用の無いときには縮退していた準位が全スピンの値ごとに分裂する。これを多重項と呼ぶ。

以下少し準備したあとでいくつかの例から考えよう。

10.2　角運動量演算子とスピン軌道関数, 第二量子化

その前に具体的な計算の準備として具体的なスピン軌道関数をもちいて角運動量演算子とスピン演算子をつぎのように書き直しておこう。[193]

を用いればより簡単に示せる。

[192] あるエルミート演算子 $\mathcal{O}$ が保存量つまりハミルトニアンと可換な時 $\mathcal{O}$ の異なる固有値に属する状態間ではハミルトニアンの行列要素はゼロになる。

$$\begin{aligned}[H,\mathcal{O}] &= H\mathcal{O}-\mathcal{O}H=0\\ \mathcal{O}|1\rangle &= o_1|1\rangle\\ \mathcal{O}|2\rangle &= o_2|2\rangle\\ o_1 &\neq o_2\end{aligned}$$

このとき

$$\begin{aligned}0 &= \langle o_1[H,\mathcal{O}]|o_2\rangle\\ &= \langle o_1 H\mathcal{O}-\mathcal{O}H|o_2\rangle\\ &= (o_1-o_2)\langle o_1|H|o_2\rangle\end{aligned}$$

$o_1\neq o_2$ より

$$\langle o_1|H|o_2\rangle=0$$

[193]

$$\begin{aligned}\ell_\pm\phi_{\ell m} &= \hbar\sqrt{(\ell\mp m)(\ell\pm m+1)}\phi_{\ell m\pm1}\\ \ell_z\phi_{\ell m} &= \hbar m\phi_{\ell m}\\ s_+|\downarrow\rangle &= \hbar|\uparrow\rangle\\ s_-|\uparrow\rangle &= \hbar|\downarrow\rangle\\ s_z|\uparrow\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle\\ s_z|\downarrow\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\rangle\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
L_z &= \sum_{nlm\mu} \hbar m c^\dagger_{nlm\mu} c_{nlm\mu} \\
L_\pm &= L_x \pm i L_y \\
&= \sum_{nlm\mu} \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c^\dagger_{nlm\pm 1\mu} c_{nlm\mu} \\
S_z &= \sum_{nlm} \frac{1}{2} \hbar (c^\dagger_{nlm\uparrow} c_{nlm\uparrow} - c^\dagger_{nlm\downarrow} c_{nlm\downarrow}) \\
S_+ &= \sum_{nlm} \hbar c^\dagger_{nlm\uparrow} c_{nlm\downarrow} \\
S_- &= \sum_{nlm} \hbar c^\dagger_{nlm\downarrow} c_{nlm\uparrow}
\end{aligned}
$$

ここで場の演算子は

$$
\psi_\sigma(\vec{r}) = \sum_{\alpha\mu} \phi_\alpha(\vec{r}) \chi_\mu(\sigma) c_{\alpha,\mu}, \quad \alpha = (nlm)
$$

であり、対応してハミルトニアンのうち一体の項は

$$
H_0 = \sum_{nlm,\mu} \epsilon_{nlm} c^\dagger_{nlm,\mu} c_{nlm,\mu}
$$

$$
\begin{aligned}
L_z &= \int d^3r \sum_\sigma \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_z \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \sum_{\mu\mu'} \chi^*_\mu(\sigma) \chi_{\mu'}(\sigma) \int d^3r \sum_{jj'} \phi^*_j(\vec{r}) \ell_z \phi_{j'}(\vec{r}) c^\dagger_{j\mu} c_{j'\mu'} \\
&= \sum_{nlm} \hbar m c^\dagger_{nlm\mu} c_{nlm\mu}
\end{aligned}
$$

など

となる。さらに相互作用項は[194]

$$H_{int} = \sum_{n_1,l_1;n_2,l_2;n_3,l_3;n_4,l_4} I(n_1,l_1;n_2,l_2;n_3,l_3;n_4,l_4) \sum_{\ell,m} \sum_{\substack{m_1,m_2,m_3,m_4\\ m_1+m=m_4\\ m_3+m=m_2}} \sum_{\mu_1,\mu_2} c^\ell(l_1m_1,l_4m_4)c^\ell(l_2m_2,l_3m_3)$$

$$\times c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_2}c_{\alpha_4,\mu_1}$$

$$c^\ell(lm,l'm') = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\int d\Omega\, Y^*_{lm}(\Omega)Y_{\ell,m-m'}(\Omega)Y_{l,m,}(\Omega) : 実$$

194

$$H_{int} = \sum_{\sigma\sigma'}\int d\vec{r}\,d\vec{r}\,'\,\psi_\sigma(\vec{r})^\dagger\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')^\dagger\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}\,'-\vec{r}|}\psi_{\sigma'}(\vec{r}\,')\psi_\sigma(\vec{r})$$

$$= \sum_{\sigma\sigma'}\int d\vec{r}\,d\vec{r}\,'\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}\,'-\vec{r}|}\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4}\phi^*_{\alpha_1}(\vec{r})\phi^*_{\alpha_2}(\vec{r}\,')\phi_{\alpha_3}(\vec{r}\,')\phi_{\alpha_4}(\vec{r})$$

$$\times\sum_{\mu_1,\mu_2,\mu_3,\mu_4}\chi^*_{\mu_1}(\sigma)\chi^*_{\mu_2}(\sigma')\chi_{\mu_3}(\sigma')\chi_{\mu_4}(\sigma)c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_3}c_{\alpha_4,\mu_4}$$

$$= \int d\vec{r}\,d\vec{r}\,'\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}\,'-\vec{r}|}\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4}\phi^*_{\alpha_1}(\vec{r})\phi^*_{\alpha_2}(\vec{r}\,')\phi_{\alpha_3}(\vec{r}\,')\phi_{\alpha_4}(\vec{r})\sum_{\mu_1,\mu_2}c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_2}c_{\alpha_4,\mu_1}$$

$$= \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4}\int dr\,dr\,'\int d\Omega\int d\Omega'\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}\,'-\vec{r}|}R^*_{n_1l_1}(r)R^*_{n_2l_2}(r\,')R_{n_3l_3}(r\,')R_{n_4l_4}(r)$$

$$\times Y^*_{l_1m_1}(\Omega)Y^*_{l_2m_2}(\Omega\,')Y_{l_3m_3}(\Omega\,')Y_{l_4m_4}(\Omega)\sum_{\mu_1,\mu_2}c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_2}c_{\alpha_4,\mu_1}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4}\sum_{\ell m}\frac{4\pi}{2\ell+1}\int dr\,R^*_{n_1l_1}(r)R_{n_4l_4}(r)\int dr\,'\,R^*_{n_2l_2}(r\,')R_{n_3l_3}(r\,')\cdot\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}}$$

$$\times\int d\Omega Y^*_{l_1m_1}(\Omega)Y^*_{\ell m}(\Omega)Y_{l_4m_4}(\Omega)\int d\Omega'\,Y^*_{l_2m_2}(\Omega\,')Y_{\ell m}(\Omega')Y_{l_3m_3}(\Omega\,')$$

$$\times\sum_{\mu_1,\mu_2}c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_2}c_{\alpha_4,\mu_1}$$

$$= \sum_{n_1,l_1;n_2,l_2;n_3,l_3;n_4,l_4} I(n_1,l_1;n_2,l_2;n_3,l_3;n_4,l_4) \sum_{\ell,m} \sum_{\substack{m_1,m_2,m_3,m_4\\ m_1+m=m_4\\ m_3+m=m_2}} \sum_{\mu_1,\mu_2} c^\ell(l_1m_1,l_4m_4)c^\ell(l_2m_2,l_3m_3)$$

$$\times c^\dagger_{\alpha_1,\mu_1}c^\dagger_{\alpha_2,\mu_2}c_{\alpha_3,\mu_2}c_{\alpha_4,\mu_1}$$

$$c^\ell(lm,l'm') = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\int d\Omega\, Y^*_{lm}(\Omega)Y_{\ell,m-m'}(\Omega)Y_{l,m,}(\Omega) : 実$$

10.3 具体的な多重項の幾つかと対角和の方法

10.3.1 $(1s)(2s)$

この場合非摂動状態としては縮退した次の 4 個の状態が考えられる。

$$
\begin{aligned}
|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle &= c^{\dagger}_{1s\uparrow}c^{\dagger}_{2s\uparrow}|0\rangle \\
|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow}\rangle &= c^{\dagger}_{1s\uparrow}c^{\dagger}_{2s\downarrow}|0\rangle \\
|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow}\rangle &= c^{\dagger}_{1s\downarrow}c^{\dagger}_{2s\uparrow}|0\rangle \\
|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle &= c^{\dagger}_{1s\downarrow}c^{\dagger}_{2s\downarrow}|0\rangle
\end{aligned}
$$

これらを基底にして縮退摂動論による計算をする。つまり 4×4 のハミルトニアン行列を対角化するわけだが、前述したスピンと角運動量の保存則をまず考えてみよう。以下 $\hbar = 1$ としよう。これらの線形結合から全スピンの固有状態をつくってみよう。まず $S_+|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle = 0$, $S_z|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle = \left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle$ [195] であるから, これは $S=1,\ M_S=1$ の固有状態である。つまり

$$
\begin{aligned}
\vec{S}^2|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle &= 1(1+1)|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle \\
S_z|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle &= 1\cdot|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle
\end{aligned}
$$

つまり

$$|S=1, M_S=1\rangle = |(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle$$

同様に

$$
\begin{aligned}
\vec{S}^2|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle &= 1(1+1)|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle \\
S_z|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle &= -1\cdot|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle
\end{aligned}
$$

これは $|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle$ が $S=1,\ M_S=-1$ の固有状態であることを示している。

$$|S=1, M_S=-1\rangle = |(1s)^{\downarrow}(2s)^{\downarrow}\rangle$$

$M_S=0$ の状態は $|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow}\rangle$ と $|(1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow}\rangle$ の線形結合から作られるがそのうち $S=1$ の物は

$$
\begin{aligned}
S_-|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle &= (c^{\dagger}_{1s\downarrow}c_{1s\uparrow} + c^{\dagger}_{1s\downarrow}c_{1s\uparrow} + \cdots)|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\uparrow}\rangle \\
&= |(1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow}\rangle + |(1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow}\rangle
\end{aligned}
$$

に比例し、[196]規格化を考えて

$$
\begin{aligned}
|S=1, M_S=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow}\rangle + |(1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow}\rangle\big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(c^{\dagger}_{1s\uparrow}c^{\dagger}_{2s\uparrow} + c^{\dagger}_{1s\uparrow}c^{\dagger}_{2s\downarrow})|0\rangle
\end{aligned}
$$

---

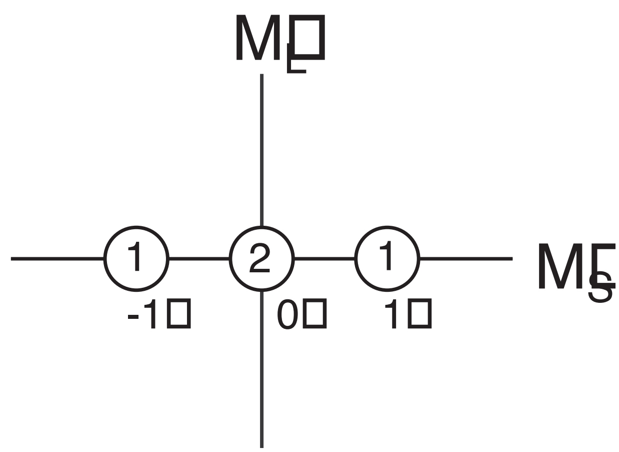
[195]示せ。

[196]示せ

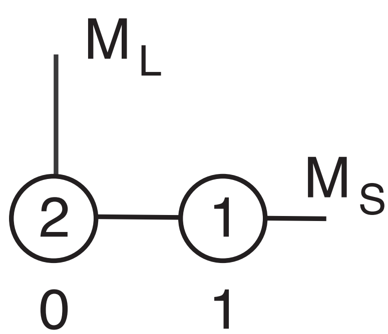
ここで角運動量の一般論からわかる残りの $S=0$ の状態はこのよ状態に直交する

$$
\begin{aligned}
|S=0, M_S=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|(1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow}\rangle - |(1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow}\rangle\Big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(c^{\dagger}_{1s\uparrow}c^{\dagger}_{2s\downarrow} - c^{\dagger}_{1s\downarrow}c^{\dagger}_{2s\uparrow})|0\rangle
\end{aligned}
$$

となる。つまりハミルトニアン行列を対角化することなく固有状態が得られた。これが保存量の重要な意味の一つである。この様子は軌道角運動量 M_L とスピン角運動量 M_S を使った基底の次元を示す次のような図を書くとわかりやすい。



または負の部分を略して



一般に全角運動量 L 全スピン S の状態を ^{2S+1}L ($S(L=0)$, $P(L=1)$, $D(L=2)$, $F(L=3)$) と書く。例えば、上での $S=1$ の 3 重に縮退した状態は ^3S、$S=0$ の状態は ^1S となる。

^3S のエネルギーは[197]

$$\begin{aligned} E(^3S) &= \langle ^3S|H|^3S\rangle = \langle (1s)^\uparrow(2s)^\uparrow|H|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle \\ &= I(1s)+I(2s)+J(1s,2s)-K(1s,2s) \end{aligned}$$

^1S のエネルギーは[198]

$$\begin{aligned} E(^1S) &= \langle ^1S|H|^1S\rangle = I(1s)+I(2s)+J(1s,2s)+K(1s,2s) \\ |^1S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\ |(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle - |(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle\ ) \end{aligned}$$

ここでは直接 ^1S のエネルギーを求めたが、これを次のように考え直して見よう。ここでいま行ったことは基底のユニタリ変換によりハミルトニアン行列を対角化したことであるが、このユニタリ変換により行列のトレースは不変であることはよく知られている。よって 全角運動量の z 成分 M が保存量であることより、M の異なるブロック間には行列要素はなく対角化の手続きは各 M ごとに行えることに注意すれば対角化前と後で対価和（トレース）は等しい。たとえば今の場合 $M=0$ のブロックは 2×2 行列で対角化前の基底は $(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow$, $(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow$ 対角化後は (このブロックからでる多重項を考えて) ^1S と ^3S であるから

$$\langle (1s)^\uparrow(2s)^\downarrow|H|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle + \langle (1s)^\downarrow(2s)^\uparrow|H|(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle = \langle ^1S|H|^1S\rangle + \langle ^3S|H|^3S\rangle$$

よって

$$\begin{aligned} E(^1S)+E(^3S) &= E((1s)^\uparrow,(2s)^\downarrow)+E((1s)^\downarrow,(2s)^\uparrow) \\ &= 2(I(1s)+I(2s)+J(1s,2s)) \end{aligned}$$

一方 $M=1$ のブロックからは

$$\begin{aligned} E(^3S) &= E((1s)^\uparrow,(2s)^\uparrow) \\ &= I(1s)+I(2s)+J(1s,2s)-K(1s,2s) \end{aligned}$$

---

[197] 縮退を利用して ^3S として $|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle$ をとる。

[198]

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma'}(\vec r\,')\psi_\sigma(\vec r)|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle &= (-1)\Big(\varphi_{1s}(\vec r\,')|\uparrow\rangle_{\sigma'}\varphi_{2s}(\vec r)|\downarrow\rangle_\sigma - \varphi_{2s}(\vec r\,')|\downarrow\rangle_{\sigma'}\varphi_{1s}(\vec r)|\uparrow\rangle_\sigma\Big)|0\rangle \\ \psi_{\sigma'}(\vec r\,')\psi_\sigma(\vec r)|(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle &= (-1)\Big(\varphi_{1s}(\vec r\,')|\downarrow\rangle_{\sigma'}\varphi_{2s}(\vec r)|\uparrow\rangle_\sigma - \varphi_{2s}(\vec r\,')|\uparrow\rangle_{\sigma'}\varphi_{1s}(\vec r)|\downarrow\rangle_\sigma\Big)|0\rangle \end{aligned}$$

よって

$$\langle ^1S|H_{int}|^1S\rangle = \frac{1}{2}(2J(1s,2s)-2K(1s,2s)+4K(1s,2s)) = J(1s,2s)+K(1s,2s)$$

よって

$$E(^1S) = I(1s) + I(2s) + J(1s,2s) + K(1s,2s)$$

となる。これを 対角和の方法 と呼ぶ。
更に座標表示での波動関数を求めておこう。

$$\begin{aligned}
\Psi_{^3S,M_S=1}(\vec r_1,\vec r_2) &= \langle r_1,r_2;\sigma_1,\sigma_2|^3S\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec r_1)\chi_\uparrow(\sigma_1) & \varphi_{1s}(\vec r_2)\chi_\uparrow(\sigma_2) \\ \varphi_{2s}(\vec r_1)\chi_\uparrow(\sigma_1) & \varphi_{2s}(\vec r_2)\chi_\uparrow(\sigma_2) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec r_1) & \varphi_{1s}(\vec r_2) \\ \varphi_{2s}(\vec r_1) & \varphi_{2s}(\vec r_2) \end{vmatrix}\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}(\vec r_1)\varphi_{2s}(\vec r_2) - \varphi_{2s}(\vec r_1)\varphi_{1s}(\vec r_2)\Big)\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}\big)\chi_\uparrow\chi_\uparrow
\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}
\Psi_{^3S,M_S=-1}(\vec r_1,\vec r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}(\vec r_1)\varphi_{2s}(\vec r_2) - \varphi_{2s}(\vec r_1)\varphi_{1s}(\vec r_2)\Big)\chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}\big)\chi_\downarrow\chi_\downarrow
\end{aligned}$$

残る $^3S, M_S = 0$ の波動関数は[199]

$$\begin{aligned}
\Psi_{^3S,M_S=0}(\vec r_1,\vec r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}(\vec r_1)\varphi_{2s}(\vec r_2) - \varphi_{2s}(\vec r_1)\varphi_{1s}(\vec r_2)\Big)\frac{\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) + \chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}\Big)\frac{\chi_\uparrow\chi_\downarrow + \chi_\downarrow\chi_\uparrow}{\sqrt{2}}
\end{aligned}$$

これら ^3S に属する関数は粒子の入れ換え $\vec r_1\sigma_1 \leftrightarrow \vec r_2\sigma_2$ に対して当然反対称であるがその空間成分は反対称スピン成分は対称であることに注意しよう。

199

$$\begin{aligned}
\langle r_1,r_2;\sigma_1,\sigma_2|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec r_1)\chi_\uparrow(\sigma_1) & \varphi_{1s}(\vec r_2)\chi_\uparrow(\sigma_2) \\ \varphi_{2s}(\vec r_1)\chi_\downarrow(\sigma_1) & \varphi_{2s}(\vec r_2)\chi_\downarrow(\sigma_2) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_{1s}(\vec r_1)\varphi_{2s}(\vec r_2)\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) - \varphi_{2s}(\vec r_1)\varphi_{1s}(\vec r_2)\chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)\big)
\end{aligned}$$

$$\langle r_1,r_2;\sigma_1,\sigma_2|(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_{1s}(\vec r_1)\varphi_{2s}(\vec r_2)\chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2) - \varphi_{2s}(\vec r_1)\varphi_{1s}(\vec r_2)\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2)\big)$$

一方の ${}^1S$ の関数は

$$\Psi_{{}^1S,M_S=0}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)+\varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2)\Big)\frac{\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2)-\chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)}{\sqrt{2}}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_{1s}\varphi_{2s}+\varphi_{2s}\varphi_{1s}\Big)\frac{\chi_\uparrow\chi_\downarrow-\chi_\downarrow\chi_\uparrow}{\sqrt{2}}$$

となる。これは空間成分は対称、スピン成分は反対称である。この空間成分の波動関数の違いが物理的にはエネルギーの差を生み出している。

10.3.2　$(1s)(1s)$

この場合は非摂動状態としては次の 1 個の状態が考えられるだけである。

$$|(1s)^\uparrow(1s)^\downarrow\rangle = c^\dagger_{1s\uparrow}c^\dagger_{2s\downarrow}|0\rangle$$

よって $M_S=0$ のみであり当然 $S=0$ となり状態は ${}^1S$ のみとなる。

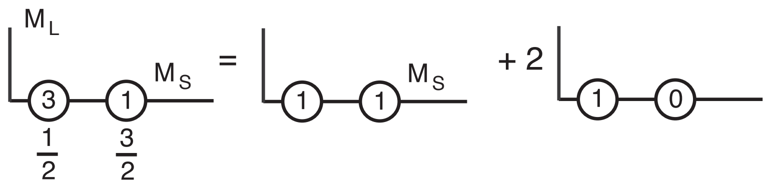
10.3.3　$(1s)(2s)(3s)$

この場合は非摂動状態としては縮退した $2^3=8$ 個の状態が考えられる。その状態を M_S で書き並べると

m_{1s}	m_{2s}	m_{3s}	M_S
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

よって

M_S	状態数
$\frac{3}{2}$	1
$\frac{1}{2}$	3



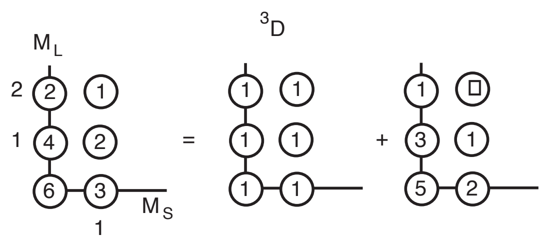
つまり ^4S が 1 つと ^2S が 2 つ生じる事になる。

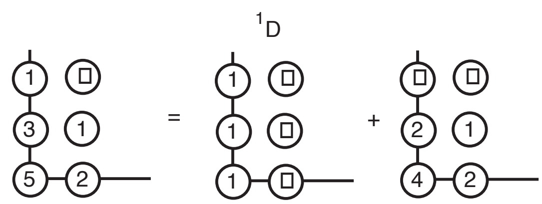
10.3.4　$(2p)(3p)$

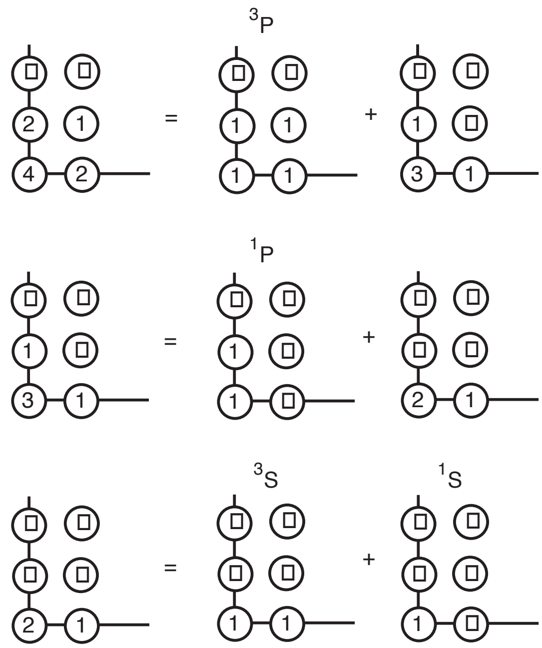
この場合は非摂動状態としては縮退した $(2\times 3)^2 = 36$ 個の状態が考えられる。その可能な基底となる状態を M_S, M_L で書き並べると次のようになる。

M_S	M_L	$(2p_{\ell_z})^{\uparrow,\downarrow}(3p_{\ell_z})^{\uparrow,\downarrow}$
1	2	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	2	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}$, $(2p_1)^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	2	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	1	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	1	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_1)^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}$ $(2p_0)^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	1	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_0)^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	0	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	0	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}$, $(2p_1)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	0	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$, $(2p_0)^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	-1	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
0	-1	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}$, $(2p_0)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$ $(2p_0)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
-1	-1	$(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}$, $(2p_0)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$
1	-2	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
0	-2	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$, $(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
-1	-2	$(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$

よって







つまり ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S が多重項として生じることになる。

そのエネルギーは対角和の方法によれば $E(\alpha,\beta)=\langle\alpha|H|\beta\rangle$ として $^3D=E(^3D)$ などと書いて

$$
\begin{aligned}
{}^3D =& \langle(2p_1)^\uparrow(3p_1)^\uparrow|H|(2p_1)^\uparrow(3p_1)^\uparrow\rangle = E((2p_1)^\uparrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=1, M_L=2)\\
=& I(2p_1)+I(3p_1)+J(2p_1,3p_1)-K(2p_1,3p_1)\\
{}^1D+{}^3D =& E((2p_1)^\uparrow(3p_1)^\downarrow)+E((2p_1)^\downarrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=0, M_L=2)\\
=& 2I(2p_1)+2I(3p_1)+2J(2p_1,3p_1)\\
{}^3P \qquad +{}^3D =& E((2p_1)^\uparrow(3p_0)^\uparrow)+E((2p_0)^\uparrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=1, M_L=1)\\
=& I(2p_1)+I(3p_0)+I(2p_0)+I(3p_1)\\
&+J(2p_1,3p_0)-K(2p_1,3p_0)+J(2p_0,3p_1)-K(2p_0,3p_1)\\
{}^3S \qquad +{}^3P \qquad +{}^3D =& E((2p_1)^\uparrow(3p_{-1})^\uparrow)+E((2p_0)^\uparrow(3p_0)^\uparrow)+E((2p_{-1})^\uparrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=1, M_L=0)\\
=& I(2p_1)+I(3p_{-1})+I(2p_0)+I(3p_0)+I(2p_{-1})+I(3p_1)\\
&+J(2p_1,3p_{-1}))-K(2p_1,3p_{-1})+J(2p_0,3p_0)-K(2p_0,3p_0)\\
&+J(2p_{-1},3p_1)-K(2p_{-1},3p_1)\\
{}^1P+{}^3P+{}^1D+{}^3D =& E((2p_1)^\uparrow(3p_0)^\downarrow)+E((2p_1)^\downarrow(3p_0)^\uparrow)\\
&+E((2p_0)^\uparrow(3p_1)^\downarrow)+E((2p_0)^\downarrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=0, M_L=1)\\
=& I(2p_1)+I(3p_0)+I(2p_1)+I(3p_0)+I(2p_0)+I(3p_1)+I(2p_0)+I(3p_1)\\
&+J(2p_1,3p_0)+J(2p_1,3p_0)+J(2p_0,3p_1)+J(2p_0,3p_1)\\
{}^1S+{}^3S+{}^1P+{}^3P+{}^1D+{}^3D =& E((2p_1)^\uparrow(3p_{-1})^\downarrow)+E((2p_0)^\uparrow(3p_0)^\downarrow)+E((2p_{-1})^\uparrow(3p_1)^\downarrow)+E((2p_1)^\downarrow(3p_{-1})^\uparrow)\\
&+E((2p_0)^\downarrow(3p_0)^\uparrow)+E((2p_{-1})^\downarrow(3p_1)^\uparrow) \quad (M_S=0, M_L=0)\\
&=2I(2p_1)+2I(3p_{-1})+2I(2p_0)+2I(3p_0)+2I(3p_1)+2I(2p_{-1})\\
&+J((2p_1,3p_{-1})+J(2p_0,3p_0))+J(2p_{-1},3p_1)+J(2p_1,3p_{-1})+\\
&+J(2p_0,3p_0)+J(2p_{-1},3p_1)
\end{aligned}
$$

順序を少し変えてまとめると

$$
\begin{pmatrix}
1 & & & & & \\
1 & 1 & & & & \\
1 & & 1 & & & \\
1 & 1 & 1 & 1 & & \\
1 & & 1 & & 1 & \\
1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
{}^3D\\ {}^1D\\ {}^3P\\ {}^1P\\ {}^3S\\ {}^1S
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
*\\ *\\ *\\ *\\ *\\ *
\end{pmatrix}
$$

これは左辺の行列式が 1 だから解をもつ。

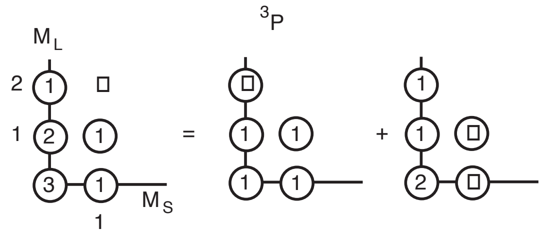
10.3.5　$(2p)^2$

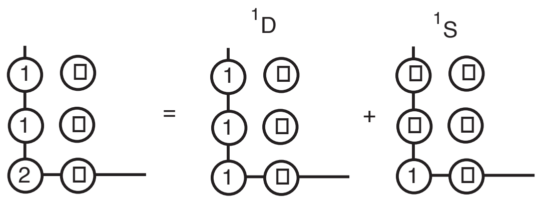
この場合は非摂動状態としては縮退した ${}_6C_2=15$ 個の状態が考えられる。その可能な基底となる状態を M_S, M_L で書き並べると次のようになる。

M_S	M_L	$(2p_{\ell_z})^{\uparrow,\downarrow}$
0	2	$(2p_1)^{\uparrow}(2p_1)^{\downarrow}$
1	1	$(2p_1)^{\uparrow}(2p_0)^{\uparrow}$
0	1	$(2p_1)^{\uparrow}(2p_0)^{\downarrow}$
1	0	$(2p_1)^{\uparrow}(2p_{-1})^{\uparrow}$
0	0	$(2p_1)^{\uparrow}(2p_{-1})^{\downarrow}$
0	1	$(2p_1)^{\downarrow}(2p_0)^{\uparrow}$
-1	1	$(2p_1)^{\downarrow}(2p_0)^{\downarrow}$
0	0	$(2p_1)^{\downarrow}(2p_{-1})^{\uparrow}$
-1	0	$(2p_1)^{\downarrow}(2p_{-1})^{\downarrow}$
0	0	$(2p_0)^{\uparrow}(2p_0)^{\downarrow}$
1	-1	$(2p_0)^{\uparrow}(2p_{-1})^{\uparrow}$
0	-1	$(2p_0)^{\uparrow}(2p_{-1})^{\downarrow}$
0	-1	$(2p_0)^{\downarrow}(2p_{-1})^{\uparrow}$
-1	-1	$(2p_0)^{\downarrow}(2p_{-1})^{\downarrow}$
0	-2	$(2p_{-1})^{\uparrow}(2p_{-1})^{\downarrow}$

M_S	M_L	状態数
0	2	1
0	1	2
0	0	3
0	-1	2
0	-2	1
1	1	1
1	0	1
1	-1	1
-1	1	1
-1	0	1
-1	-1	1

よって





つまり ^3P, ^1D, ^1S が多重項として生じることになる。
　次に対角和の方法でエネルギーを求めると

$$
\begin{aligned}
{}^1D \quad &= E((2p_1)^{\uparrow}(2p_1)^{\downarrow}) \quad (M_S=0, M_L=2) \\
&= 2I(2p_1)+J(2p_1,2p_1) \\
{}^3P &= E(2p_1)^{\uparrow},(2p_0)^{\uparrow}) \quad (M_S=1, M_L=1) \\
&= I(2p_1)+I(2p_0)+J(2p_1,2p_0)-K(2p_1,2p_0) \\
{}^1S+{}^1D+{}^3P &= E((2p_1)^{\uparrow}(2p_{-1})^{\downarrow})+E((2p_1)^{\downarrow}(2p_{-1})^{\uparrow})+E((2p_0)^{\uparrow}(2p_0)^{\downarrow}) \quad (M_S=0, M_L=0) \\
&= 2I(2p_1)+2I(2p_0)+2I(2p_{-1})+2J(2p_1,2p_{-1})+J(2p_0,2p_0)
\end{aligned}
$$

よりエネルギーが決定する。
　他の多重項の例を結果のみをのべると

10.3.6　pd

$$^3F,^3D,^3P,^1F,^1D,^1P$$

10.3.7　pds

$$^4F,^4D,^4P,2(^2F),2(^2D),2(^2P)$$

10.4　電子-正孔変換と多重項 $(nl)^x$

10.4.1　多重項 $(nl)^x$

　このように特定の軌道にのみ電子をつめた多重項についても結果を述べると

- p^1 : ^2P
- p^2 : $^3P,^1D,^1S$

- p^3 : $^4S,^2D,^2P$
- p^4 : $^3P,^1D,^1S$
- p^5 : ^2P
- d^1 : ^2D
- d^2 : $^3F,^3P,^1G,^1D,^1S$
- d^3 : $^4F,^4P,^2H,^2G,^2F,2(^2D),^2P$
- d^4 : $^5D,^3H,^3G,2(^3F),^3D,2(^3P),^1I,2(^1G),^1F,2(^1D),2(^1S)$
- d^5 : $^6S,^4G,^4F,^4D,^4P,^2I,^2H,2(^2G),2(^2F),3(^2D),^2P,^2S$
- d^6 : $^5D,^3H,^3G,2(^3F),^3D,2(^3P),^1I,2(^1G),^1F,2(^1D),2(^1S)$
- d^7 : $^4F,^4P,^2H,^2G,^2F,2(^2D),^2P$
- d^8 : $^3F,^3P,^1G,^1D,^1S$
- d^9 : ^2D

となり $(nl)^x$ と $(nl)^{2(2l+1)-x}$ とが同じ多重項をあたえる。これは電子ー正孔対称性による。これを理解しよう。

10.4.2 電子-正孔変換

まず特定の電子配置 (nl) に限ったとき角運動量とスピン演算子が次のようになることに注意する。

$$
\begin{aligned}
L_z &= \sum_m \sum_\mu \hbar m c^\dagger_{m\mu} c_{m\mu} \\
L_\pm &= \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m+1)} c^\dagger_{m\pm 1\mu} c_{m\mu} \\
S_z &= \frac{1}{2}\hbar \sum_m (c^\dagger_{m\uparrow} c_{m\uparrow} - c^\dagger_{m\downarrow} c_{m\downarrow}) \\
S_+ &= \hbar \sum_m c^\dagger_{m\uparrow} c_{m\downarrow} \\
S_- &= \hbar \sum_m c^\dagger_{m\downarrow} c_{m\uparrow}
\end{aligned}
$$

ここで

$$U = \prod_m \prod_\mu (c_{m\mu} + c^\dagger_{m\mu})$$

とすると

$$U^\dagger U = UU^\dagger = 1$$

と U はユニタリ演算子である。[200] さらに

$$\vec{L}' = U\vec{L}U^\dagger,$$
$$\vec{S}' = U\vec{S}U^\dagger$$

として

$$L'_z = -L_z, \quad L'_\pm = -L_\mp$$
$$S'_z = -S_z, \quad S'_\pm = -S_\mp$$

であるから[201]

$$\vec{L}'^2 = \frac{1}{2}(L'_+L'_- + L'_-L'_+) + {L'_z}^2 = \vec{L}^2$$
$$\vec{S}'^2 = \vec{S}^2$$

よってある多重項 $|G\rangle$ に対して

$$\vec{L}^2|G\rangle = \hbar L(L+1)|G\rangle$$
$$\vec{S}^2|G\rangle = \hbar S(S+1)|G\rangle$$

200

$$(c+c^\dagger)(c^\dagger + c) = cc^\dagger + c^\dagger c = 1$$

201

$$(c+c^\dagger)c(c+c^\dagger) = c^\dagger cc^\dagger = c^\dagger$$
$$(c+c^\dagger)c^\dagger(c+c^\dagger) = c$$

より

$$Uc_{m\mu}U^\dagger = c^\dagger_{m\mu}$$
$$Uc^\dagger_{m\mu}U^\dagger = c_{m\mu}$$

であれば[202]

$$
\begin{aligned}
\vec{L'}^2|G'\rangle &= \hbar L(L+1)|G'\rangle \\
\vec{S'}^2|G'\rangle &= \hbar S(S+1)|G'\rangle \\
|G'\rangle &= U|G'\rangle
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
L'_z &= \sum_m \sum_\mu \hbar m c_{m\mu} c^\dagger_{m\mu} \\
&= \sum_m \sum_\mu \hbar m (1 - c^\dagger_{m\mu} c_{m\mu}) = -L_z \\
L'_\pm &= \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c_{m\pm 1\mu} c^\dagger_{m\mu} \\
&= -\sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c^\dagger_{m\mu} c_{m\pm 1\mu} \\
L'_+ &= -\sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l - m)(l + m + 1)} c^\dagger_{m\mu} c_{m+1\mu} \\
&= -\sum_{m'} \sum_\mu \hbar \sqrt{(l - m' + 1)(l + m')} c^\dagger_{m'-1\mu} c_{m'\mu}, \quad m' = m + 1 \\
&= -L_- \\
L'_- &= -\sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l + m)(l - m + 1)} c^\dagger_{m\mu} c_{m-1\mu} \\
&= -\sum_{m'} \sum_\mu \hbar \sqrt{(l + m' + 1)(l - m')} c^\dagger_{m'+1\mu} c_{m'\mu}, \quad m' = m - 1 \\
&= -L_+ \\
S'_z &= \frac{1}{2}\hbar \sum_m (c_{m\uparrow} c^\dagger_{m\uparrow} - c_{m\downarrow} c^\dagger_{m\downarrow}) = -S_z \\
S'_+ &= \hbar \sum_m c_{m\downarrow} c^\dagger_{m\uparrow} = -S_- \\
S'_- &= \hbar \sum_m c_{m\uparrow} c^\dagger_{m\downarrow} = -S_+
\end{aligned}
$$

202

$$
\begin{aligned}
U\vec{L}^2 U^\dagger U|G\rangle &= \hbar L(L+1)U|G\rangle \\
U\vec{S}^2 U^\dagger U|G\rangle &= \hbar S(S+1)U|G\rangle
\end{aligned}
$$

より

となる。ここですぐ確認できるように[203]

$$|G\rangle \in (nl)^x \leftrightarrow |G'\rangle \in (nl)^{2(2l+1)-x}$$

であるから一般に $(nl)^x$ と $(nl)^{2(2l+1)-x}$ とは同じ多重項を作ることとなる。

10.5　フントの規則

前節において行ったようにして現れる多重項は決定できるが、そのエネルギーを決めるにはより具体的な計算 (積分) をすることが必要である。ただその最低エネルギーを与える状態に関してはフントの規則といわれる次の経験則が知られている。

> **フントの規則** *:*　一つの電子配置から生ずる多重項のうちスピンが最大の準位が最低のエネルギーをもつ。またスピンの最大のものが複数あるときは軌道角運動量がおおきいものが最低のエネルギーをもつ。またそれがいくつかある場合は軌道角運動量 L が最大のものが最低エネルギーを持つ。

これは経験則ではあるが、広く成立しており物理的には, 前に例でみた通りスピンが最大なものはスピン関数が電子の入れ換えに関して対称であり、パウリの原理から空間部分の波動関数は反対称となる。つまり任意の 2 つの電子座標が一致するとき波動関数はゼロとなる。これより電子間のクーロン相互作用エネルギーを得することになると考えれば良い。またスピンが同じ場合の軌道角運動量については軌道角運動量のおおきものほど遠心力で遠くを運動しているためお互いに近づく確率が小さいためと理解することもできよう。最後の L に関しての部分は平行スピンを詰めていく場合 m の大きいもの程近くにくる確率がクーロン反発が小さいためであると理解できる。

10.6　スピン軌道相互作用

原子内の電子も原子番号が大きなものになると相対論的な補正が重要となる。そのうち最も重要な項がスピン軌道相互作用といわれるものであるが、前述の手続

[203]例えば d^x の場合

$$|t\rangle = c^\dagger_{1\uparrow} c^\dagger_{1\downarrow} c^\dagger_{2\downarrow} |0\rangle$$

なら

$$|t'\rangle = U|t\rangle = c^\dagger_{-2\uparrow} c^\dagger_{-2\downarrow} c^\dagger_{-1\uparrow} c^\dagger_{-1\downarrow} c^\dagger_{0\uparrow} c^\dagger_{0\downarrow} c^\dagger_{2\uparrow} |0\rangle$$

きに従えば第二量子化して次のような項が付加される。[204]

$$
\begin{aligned}
H_{SO} &= C\int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\vec{s}_{\sigma\sigma'}\cdot\vec{\ell}\,\psi_{\sigma'}(\vec{r}), \quad C=\frac{\hbar}{4m^2c^2} \\
&= C\sum_{nl}\sum_{n'l'}\int dr\, r^2\phi_{nl}^*(r)\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\phi_{n'l'}(r) \longrightarrow \xi(nl,n'l') \\
&\times \sum_{\sigma\sigma'}\sum_{\mu\mu'}\chi_\mu^*(\sigma)\vec{s}_{\sigma\sigma'}\chi_{\mu'}(\sigma)\cdot\int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega)\,\vec{\ell}\,Y_{l'm'}(\Omega)c_{nlm\mu}^\dagger c_{n'l'm'\mu'} \\
&= \sum_{nn'l}\xi(nl,n'l)\sum_m\sum_{\mu\mu'}\langle Y_{lm}\chi_\mu|\,(\vec{s}\cdot\vec{\ell})\,|Y_{lm'}\chi_{\mu'}\rangle\, c_{nlm\mu}^\dagger c_{n'lm'\mu'}
\end{aligned}
$$

この項の効果を L,S の固有状態である多重項に対して議論する限りハミルトニアンに次のような項が実効的に付加すれば議論できることが知られている。

$$
H_{SO}^{eff} = A\vec{S}\cdot\vec{L}
$$

この事実を認めれば、すぐわかるようにこの項を取り入れるとスピンと軌道角運動量は保存しなくなる。しかし

$$
\begin{aligned}
H_{SO}^{eff} &= A\frac{1}{2}(\vec{J}^2-\vec{S}^2-\vec{L}^2) \\
\vec{J} &= \vec{S}+\vec{L}
\end{aligned}
$$

[204]

$$
\begin{aligned}
H_{SO} &= C\int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\vec{s}_{\sigma\sigma'}\cdot\vec{\ell}\,\psi_{\sigma'}(\vec{r}), \quad C=\frac{\hbar}{4m^2c^2} \\
&= C\sum_{nl}\sum_{n'l'}\int dr\, r^2\phi_{nl}^*(r)\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\phi_{n'l'}(r) \longrightarrow \xi(nl,n'l') \\
&\times \sum_{\sigma\sigma'}\sum_{\mu\mu'}\chi_\mu^*(\sigma)\vec{s}_{\sigma\sigma'}\chi_{\mu'}(\sigma)\cdot\int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega)\,\vec{\ell}\,Y_{l'm'}(\Omega)c_{nlm\mu}^\dagger c_{n'l'm'\mu'} \\
&= \sum_{nn'l}\xi(nl,n'l)\sum_m \\
&\times\Bigg[\frac{1}{2}\bigg\{\langle\chi_\uparrow|s_+|\chi_\downarrow\rangle\int d\Omega Y_{lm-1}^*(\Omega)\,\ell_-\,Y_{lm}(\Omega)c_{nlm-1\uparrow}^\dagger c_{n'lm\downarrow} \\
&\qquad +\langle\chi_\downarrow|s_-|\chi_\uparrow\rangle\int d\Omega Y_{lm+1}^*(\Omega)\,\ell_-\,Y_{lm}(\Omega)c_{nlm-1\uparrow}^\dagger c_{n'lm\downarrow}\bigg\} \\
&\qquad +\sum_\mu\langle\chi_\mu|s_z|\chi_\mu\rangle\int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega)\,\ell_z\,Y_{lm}(\Omega)c_{nlm\mu}^\dagger c_{n'lm\mu}\Bigg] \\
&= \sum_{nn'l}\xi(nl,n'l)\sum_m\frac{\hbar^2}{2}\bigg\{\sqrt{(l+m)(l-m+1)}c_{nlm-1\uparrow}^\dagger c_{n'lm\downarrow}+\sqrt{(l-m)(l+m+1)}c_{nlm+1\uparrow}^\dagger c_{n'lm\downarrow} \\
&\qquad +m(c_{nlm\uparrow}^\dagger c_{n'lm\uparrow}-c_{nlm\downarrow}^\dagger c_{n'lm\downarrow})\bigg\}
\end{aligned}
$$

と書くとわかるように スピンと軌道角運動量を合成した $\vec{J}$ は保存量となる。

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 &= J(J+1) \\ J &= |L-S|, |L-S|+1, \cdots, L+S \end{aligned}$$

すなわち前節で議論した多重項の内 ^1S 以外の縮退のある準位はさらにこのスピン軌道相互作用により分裂することになる。この多重項がさらに分裂した構造を**微細構造**という。この微細構造は

$$E_{SO}^J = A\frac{1}{2}\big[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\big]$$

で与えられその準位間隔は

$$\Delta E_{SO}^J = E_{SO}^J - E_{SO}^{J-1} = AJ$$

と一つの多重項内では J に比例する。これを**ランデの間隔則** と言う。[205]

H_{SO} と H_{SO}^{eff} の同値性

$$\begin{aligned} H_{am} =& \int d\tau\, \psi^\dagger(\tau)\xi(r)s_a\ell_m\psi(\tau), \quad a, m = x, y, z \\ H_{SO} =& H_{xx} + H_{yy} + H_{zz} \end{aligned}$$

とする。まず、$[s_a, s_b] = i\hbar\epsilon_{abc}s_c$ より $\vec{S} = \int d\tau\psi(\tau)\vec{s}\psi(\tau)$ に対して

$$[S_a, H_{bm}] = \int d\tau\, \psi^\dagger(\tau)\xi(r)[s_a, s_b]\ell_m\psi(\tau) = i\hbar\epsilon_{abc}H_{cm}$$

よって $H_{\pm m} = H_{xm} \pm iH_{ym}$ として

$$(H_{xm}, H_{ym}, H_{zm})$$

は S について既約ベクトル演算子となる。また同様に

$$(H_{ax}, H_{ay}, H_{az})$$

も L について既約ベクトル演算子となる。

[205] ここではクーロン相互作用による多重項分裂をまず考えその後でスピン軌道相互作用による微細構造を考えた。これを RS 結合の理論と呼ぶが、原子番号が大きい場合 J のみが本質的に保存量となる。J により分類される準位を直接扱わなければならない。これを JJ 結合の理論という。

ここで

$$(T_x, T_y, T_z)$$

が、ある角運動量演算子 $\vec{J}$ に対して

$$[J_\alpha, T_\beta] = i\hbar\epsilon_{\alpha\beta\gamma}T_\gamma$$

を満たすとき J について既約ベクトル演算子であるという。[206] まず、ゼロにならない交換関係は次のとおりである。

$$\begin{aligned}
[J_z, T_\pm] &= \pm\hbar T_\pm \\
[J_+, T_-] &= 2\hbar T_z \\
[J_-, T_+] &= -2\hbar T_z
\end{aligned}$$

次に J^2, J_z の固有関数 $|jm\rangle$ について

$$\begin{aligned}
\langle jm|[J_z, T_\pm]|jm'\rangle &= \pm\,\hbar\langle jm|T_\pm|jm'\rangle \\
&= \hbar(m - m')\langle jm|T_\pm|jm'\rangle
\end{aligned}$$

よって

$$\langle jm|T_\pm|jm'\rangle \neq 0, \qquad m - m' = \pm 1$$

また

$$\begin{aligned}
J_+|jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|jm+1\rangle \\
J_-|jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|jm-1\rangle
\end{aligned}$$

より

$$0 = \langle jm|[J_-, T_-]|jm'\rangle$$
$$= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|T_-|jm'\rangle - \hbar\sqrt{(j+m')(j-m'+1)}\langle jm|T_-|jm'-1\rangle$$

[206]

$$\begin{aligned}
[J_a, T_a] &= 0 \\
[J_z, T_x] &= i\hbar T_y \\
[J_z, T_y] &= -i\hbar T_x \text{より}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[J_z, T_\pm] &= \pm\hbar T_\pm \\
[J_+, T_+] &= (i[J_x, T_y] + i[J_y, T_x]) = 0 \\
[J_+, T_-] &= (-i[J_x, T_y] + i[J_y, T_x]) = 2\hbar T_z \\
[J_-, T_+] &= (i[J_x, T_y] - i[J_y, T_x]) = -2\hbar T_z \\
[J_-, T_-] &= (-i[J_x, T_y] - i[J_y, T_x]) = 0
\end{aligned}$$

$m' = m + 2$ として

$$\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|T_-|jm+2\rangle = \sqrt{(j+m+2)(j-m-1)}\langle jm|T_-|jm+1\rangle$$
$$\frac{\langle jm+1|T_-|jm+2\rangle}{\sqrt{(j+m+2)(j-m-1)}} = \frac{\langle jm|T_-|jm+1\rangle}{\sqrt{(j+m+1)(j-m)}} = m \text{ によらない}$$

ここで

$$\langle jm|J_-|jm+1\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\hbar$$

より

$$\langle jm|T_-|jm+1\rangle = c_-\langle jm|J_-|jm+1\rangle$$

また

$$0 = \langle jm|[J_+, T_+]|jm'\rangle$$
$$= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_+|jm'\rangle - \hbar\sqrt{(j-m')(j+m'+1)}\langle jm|T_+|jm'+1\rangle$$

$m' = m - 2$ として

$$\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_+|jm-2\rangle = \sqrt{(j-m+2)(j+m-1)}\langle jm|T_+|jm-1\rangle$$
$$\frac{\langle jm-1|T_+|jm-2\rangle}{\sqrt{(j-m+2)(j+m-1)}} = \frac{\langle jm|T_+|jm-1\rangle}{\sqrt{(j+m)(j-m+1)}} = m \text{ によらない}$$

ここで

$$\langle jm|J_+|jm-1\rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)}\hbar$$

より

$$\langle jm|T_+|jm-1\rangle = c_+\langle jm|J_+|jm-1\rangle$$

続いて

$$0 = \langle jm|[J_z, T_z]|jm'\rangle = \hbar(m-m')\langle jm|T_z|jm'\rangle$$
$$\langle jm|T_z|jm'\rangle \neq 0, \quad m = m'$$

さらに

$$\begin{aligned}
0 =& \langle jm|[J_+, T_-]|jm\rangle = 2\hbar\langle jm|T_z|jm\rangle \\
=& \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_-|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm|T_-|jm+1\rangle \\
=& c_-\hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|J_-|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm|J_-|jm+1\rangle \\
=& c_- 2\hbar\langle jm|J_z|jm\rangle
\end{aligned}$$

これから

$$\langle jm|T_z|jm\rangle = c_-\langle jm|J_z|jm\rangle$$

最後に

$$\begin{aligned}0 =&\langle jm|[J_-, T_+]|jm\rangle = -2\hbar\langle jm|T_z|jm\rangle\\ =&\hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|T_+|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm|T_+|jm-1\rangle\\ =&c_+\hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|J_+|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm|J_+|jm-1\rangle\\ =&c_+2\hbar\langle jm|J_z|jm\rangle\end{aligned}$$

これから

$$\langle jm|T_z|jm\rangle = c_+\langle jm|J_z|jm\rangle$$

つまり

$$c_- = c_+$$

以上より

$$\begin{aligned}\langle jm|\vec{T}|jm'\rangle =& c\langle jm|\vec{J}|jm'\rangle\\ c \equiv& \frac{\langle j||T||j\rangle}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}\end{aligned}$$

と m によらない還元行列要素 $\langle j||T||j\rangle$ を定義することができる。
よって

$$\begin{aligned}\langle LSM_LM_S|H_{SO}|LSM_LM_S\rangle =& c\langle LSM_LM_S|\vec{L}\cdot\vec{S}|LSM_LM_S\rangle\\ c =& \frac{\langle LS||H_{SO}||LS\rangle}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)}}\end{aligned}$$

具体的には例えば $d^n, (n \le 5)$ のときフントの規則から基底状態はスピン最大

$${}^SL, \quad S = \frac{n}{2}$$

軌道角運動最大の状態となり、

$$L = 3n - (1+2+\cdots+n) = 3n - \frac{n(n+1)}{2} = \frac{5n-n^2}{2} = \frac{(5-n)n}{2}$$

よって $M_S = S, M_L = L$ の状態

$$|M_S = S, M_L = L\rangle = c^\dagger_{3-1\uparrow}c^\dagger_{3-2\uparrow}\cdots c^\dagger_{3-n\uparrow}|0\rangle$$

で両辺を計算して

$$
\begin{aligned}
\zeta_d \hbar^2 \frac{1}{2} L =& cSL \text{ より} \\
c =& \hbar^2 \frac{\zeta_d}{2S} \\
\zeta_d =& \int dr\, r^2 |\phi_{nl=2}(r)|^2 > 0
\end{aligned}
$$

また $n \geq 6$ のときは

$$
\begin{aligned}
S =& \frac{10-n}{2} \\
L =& -\{3(10-n) - (1+2+\cdots+(10-n)\} \\
&= -3(10-n) + \frac{(10-n)(11-n)}{2} = \frac{(10-n)(n-5)}{2}
\end{aligned}
$$

状態は

$$
|M_S = S, M_L = L\rangle = c^\dagger_{2\uparrow} c^\dagger_{1\uparrow} c^\dagger_{0\uparrow} c^\dagger_{-1\uparrow} c^\dagger_{-2\uparrow} c^\dagger_{3-1\downarrow} c^\dagger_{3-2\downarrow} \cdots c^\dagger_{3-(n-5)\downarrow} |0\rangle
$$

この状態で両辺を計算して

$$
\begin{aligned}
\zeta_d \hbar^2 (-) \frac{1}{2} (2+1+\cdots+(3-(n-5))) =& \zeta_d \hbar^2 (-) \frac{(10-n)(n-5)}{2} = cSL \text{ より} \\
c =& -\hbar^2 \frac{\zeta_d}{2S}
\end{aligned}
$$

$d^{1,2,3,4,5}$ のとき $c > 0$ で常位、$d^{6,7,8,9}$ のとき $c < 0$ で逆位とよぶ。なお d^0, d^{10} のときは $c = 0$ である。