

5.3.2 完全反対称の波動関数

完全反対称の波動関数の作り方を考える前に、3 個の粒子の座標についての 6 個の異なる並べ方の操作を次のように 2 種類に分類してみよう。任意の並べ方の操作は、2 つの粒子の座標の置換操作の積として表せるが、この積が偶数個になる場合と奇数個になる場合とに分けることができる。

$$\begin{aligned} \text{偶} : P_{\{123\}}, P_{\{231\}} &= P_{23}P_{12}, P_{\{312\}} = P_{13}P_{23} \\ \text{奇} : P_{\{132\}} &= P_{23}, P_{\{321\}} = P_{13}, P_{\{213\}} = P_{12} \end{aligned} \quad (64)$$

積が偶数になる場合の操作と奇数の場合の操作の和として次の演算子を定義する。

$$P_E = P_{\{123\}} + P_{\{231\}} + P_{\{312\}}, \quad P_O = P_{\{132\}} + P_{\{321\}} + P_{\{213\}} \quad (65)$$

任意の置換 P_{ij} を P_E, P_O に作用させると、次の結果が成り立つ。

$$P_{ij}P_E = P_O, \quad P_{ij}P_O = P_E \quad (66)$$

例えば P_E に含まれる要素に対する置換を作用させると、すべて奇数個の置換の積で表される並べ方の操作に変換される。これらが互いに異なる操作に対応するので、その和は P_O に等しい。 P_O に作用した場合も同様である。

いま述べた性質を利用して、任意の 3 粒子の座標を含む関数 $f(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ に対して次のように得られる新たな関数を定義してみよう。

$$f_A(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = P_E f(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - P_O f(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$$

(66) が成り立つことから、任意の粒子の入れ換えの操作 P_{ij} を作用させると $P_{ij}f_A = -f_A$ が成り立つことがわかる。つまり、このようにして得られた関数は完全反対称性をもつことがわかる。任意の数の粒子を含む場合の完全反対称な関数も次のように求めることができる。

$$f_A(\xi_1, \dots, \xi_n) = \sum_{\{i_k\}} \varepsilon(P_{\{i_k\}}) P_{\{i_k\}} f(\xi_1, \dots, \xi_n) \quad (67)$$

ここで、 $\varepsilon(P)$ は並べかた P が偶数個の置換の積か奇数個の積になるかに応じてそれぞれ +1 または -1 の符号を与えるものとする。

一般に行列要素が A_{ij} で与えられる n 次の行列 A の行列式 (determinant) は次のように定義される。

$$\det A = \sum_{\{i_k\}} \varepsilon(P_{\{i_k\}}) A_{1i_1} A_{2i_2} \cdots A_{ni_n} \quad (68)$$

この行列式の定義から、1 粒子の座標についての関数 $\phi_i(\xi)$ の n 個の積で与えられる n 変数の関数 $f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ 、

$$f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \phi_{i_1}(\xi_1) \phi_{i_2}(\xi_2) \times \cdots \times \phi_{i_n}(\xi_n)$$

を反対称化得られる関数 f_A は、 $A_{ij} \Leftrightarrow \phi_j(\xi_i)$ の対応が成り立つと考えることにより、行列式として表すことができる。

$$f_A(\xi_1, \dots, \xi_n) = \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\xi_1) & \cdots & \phi_{i_n}(\xi_1) \\ \phi_{i_1}(\xi_2) & \cdots & \phi_{i_n}(\xi_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_{i_1}(\xi_n) & \cdots & \phi_{i_n}(\xi_n) \end{vmatrix} \quad (69)$$

行列式の性質から、行と列とを入れ替えても行列式の値は変わらない。この行列式のことを Slater 行列式 (Slater determinant) と呼ぶ。行列式の性質からどれか 2 つの状態が一致すると、つまり $\phi_i(\xi) = \phi_j(\xi)$ ($i \neq j$) が成り立つ場合に行列式は恒等的にゼロとなり、そのような状態は存在しないことがわかる。これは、同じ量子状態が 2 個以上のフェルミ粒子によって同時に占有されないことを意味し、パウリの禁制律として知られている。状態の違いの区別にはスピンの自由度など内部自由度についても考慮する必要がある。したがって、スピン状態が異なれば、2 個の粒子が空間座標が同じ波動関数をもつ状態を占めることは可能である。禁制律を破ることにはならない。一般的な波動関数は次のような、スレーター行列の線形結合の形と表すことができる。

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \sum_i c_i \Psi_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$$

完全反対称の波動関数の例 実際完全反対称の波動関数をどのように構成するかについての例題を、以下に電子の場合を例にして説明する。スピンの自由度を含めた 1 個の電子の波動関数を次のように表すことにする。

$$\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi(\mathbf{r}) \times \begin{cases} \alpha, & s_z = 1/2 \text{ のとき} \\ \beta, & s_z = -1/2 \text{ のとき} \end{cases}$$

つまり、関数 $\psi(\mathbf{r})$ が空間座標の自由度についての状態を表し、 α, β のそれぞれは、スピンの z 成分 s_z の固有値 $1/2, -1/2$ に対応するスピン空間における固有状態を表すものとする。簡単のため 2 個の電子を含む系の場合について考えることにする。

- 空間の自由度についての同じ状態に 2 個の電子が存在する場合

波動関数が $\phi(\mathbf{r})$ で与えられる同じ空間自由度に関する状態に 2 個の電子が存在するためには、パウリの禁制律からスピン状態だけが異なる 2 個の異なる状態 $\phi_1(\xi) = \phi(\mathbf{r})\alpha, \phi_2(\xi) = \phi(\mathbf{r})\beta$, に電子が入る必要がある。したがってこの場合のスレーター行列は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Psi(\xi_1, \xi_2) &= \begin{vmatrix} \phi(\mathbf{r}_1)\alpha_1 & \phi(\mathbf{r}_1)\beta_1 \\ \phi(\mathbf{r}_2)\alpha_2 & \phi(\mathbf{r}_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\ &= \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (70)$$

得られた 2 電子系の波動関数の空間部分は電子の入れ換えに対して対称であるのに対し、スピン部分は反対称となっている。全体の波動関数は電子の入れ換えに対し反対称性であることがわかる。

- 異なる空間部分の波動関数を用いる場合

空間部分の波動関数として 2 つの異なる状態、 $\phi_a(\mathbf{r})$, $\phi_b(\mathbf{r})$ 、に 2 個の電子が入る場合には、スピンの自由を含めた 1 電子の波動関数として 4 個の可能性、 $\phi_1(\xi) = \phi_a(\mathbf{r})\alpha$, $\phi_2(\xi) = \phi_a(\mathbf{r})\beta$, $\phi_3(\xi) = \phi_b(\mathbf{r})\alpha$, $\phi_4(\xi) = \phi_b(\mathbf{r})\beta$ がある。この中から任意の 2 つの状態を選び、それらに電子が入ることによって得られる 2 電子系の状態として、次の 6 通りの可能性があるが、その中から同じ空間自由度についての状態をもつ ϕ_1 , ϕ_2 に電子が入る場合と ϕ_3 , ϕ_4 に電子が入る 2 つの場合を除くと次の 4 通りの可能性がある。

$$\begin{aligned}
 \Psi_1(\xi_1, \xi_2) &= \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_3(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_3(\xi_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha_1 & \phi_b(\mathbf{r}_1)\alpha_1 \\ \phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha_2 & \phi_b(\mathbf{r}_2)\alpha_2 \end{vmatrix} \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\} \alpha_1\alpha_2 \\
 \Psi_2(\xi_1, \xi_2) &= \begin{vmatrix} \phi_2(\xi_1) & \phi_4(\xi_1) \\ \phi_2(\xi_2) & \phi_4(\xi_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\beta_1 & \phi_b(\mathbf{r}_1)\beta_1 \\ \phi_a(\mathbf{r}_2)\beta_2 & \phi_b(\mathbf{r}_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\} \beta_1\beta_2 \\
 \Psi_3(\xi_1, \xi_2) &= \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_4(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_4(\xi_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha_1 & \phi_b(\mathbf{r}_1)\beta_1 \\ \phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha_2 & \phi_b(\mathbf{r}_2)\beta_2 \end{vmatrix} \quad (71) \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2)\alpha_1\beta_2 - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\beta_1\alpha_2\} \\
 \Psi_4(\xi_1, \xi_2) &= \begin{vmatrix} \phi_2(\xi_1) & \phi_3(\xi_1) \\ \phi_2(\xi_2) & \phi_3(\xi_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1)\beta_1 & \phi_b(\mathbf{r}_1)\alpha_1 \\ \phi_a(\mathbf{r}_2)\beta_2 & \phi_b(\mathbf{r}_2)\alpha_2 \end{vmatrix} \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2)\alpha_1\beta_2 - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\beta_1\alpha_2\}
 \end{aligned}$$

反対称の状態の線形結合を考えても反対称性が失われることはない。そこで、上の状態 Ψ_3 , Ψ_4 の代りにその線形結合として次の 2 つの状態を定義することにする。

$$\begin{aligned}
 \Psi_0^t(\xi_1, \xi_2) &= \Psi_3(\xi_1, \xi_2) + \Psi_4(\xi_1, \xi_2) \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \\
 \Psi^s(\xi_1, \xi_2) &= \Psi_3(\xi_1, \xi_2) - \Psi_4(\xi_1, \xi_2) \quad (72) \\
 &= \{\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) + \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)\} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)
 \end{aligned}$$

(71) と (72) で得られた状態の内、 Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_0^t の 3 つの状態はすべて空間部分の波動関数がすべて一致することがわかる。また、粒子の互換に対して空間部分の波動関数が反対称であるのに対し、スピン空間の状態は対称である。一方、電子の入れ換えに対して Ψ^s は、空間部分とスピン部分の対称性が逆である。スピン空間の波動関数に注目すると、これらが 2 個の電子のスピンの合成によって得られる全スピン演算子、

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

の固有状態になっていることがわかる。前者の 3 個の状態はスピンの大きさ $S = 1$ の値をもち、 S_z の固有値が $\pm 1, 0$ の固有状態のそれぞれに対応し (triplet と呼ぶことがある)、後者はスピンの大きさが $S = 0$ の場合に対応する (singlet と呼ぶことがある)。

完全反対称の波動関数を作るため、一般には Slater 行列式を用いることができる。ただ、これをそのまま用いるのではなく、これらの適当な線形結合を用いた方が問題を簡単化できることもある。例えば、スピン空間における対称性が存在する系の場合には、その対称性にしたがって状態を分類すれば、取り扱いが容易になる。つまり、いま上で述べたような Slater 行列式の線形結合によって合成されたスピンの大きさ S の値に応じた固有状態を用いるべきである。そのようにして得られる波動関数は、上の例のように空間部分とスピン空間における波動関数の積となるが、粒子の互換に対してそれぞれの自由度の対称性が互いに相補的な対称性を示すことによって全体が反対称性になる。

5.4 原子の多重項と相互作用によるその分裂

複数の粒子が含まれる系の例として原子を取り上げてみよう。静止した原子に含まれる電子の取り扱いには、一般に次のような相互作用を考慮する必要がある。

1. 各電子が正の電荷をもつ原子核から受ける静電ポテンシャル
2. 各電子のスピン・軌道相互作用
3. 電子間に働くクーロンクーロン反発力

原子には原子核の位置を原点とする球対称性が存在するために、1 電子状態のエネルギー準位には縮重が存在する。例えばスピン・軌道相互作用を無視すると、軌道角運動量の大きさ $\ell = 1$ の状態を用いて 2 電子の系の状態を作ると、スピンに関する 2 つの自由度も含め $2(2\ell + 1) = 6$ 個の 1 電子状態がエネルギー的に縮重している。電子間に働くクーロン反発力による相互作用を無視でき、各電子がそれぞれ独立に原子核によるポテンシャル中を運動すると考えた場合、パウリの禁制律にしたがい、適当に選んだ 1 電子の状態を用いて Slater 行列式を作れば原子全体の状態が求まる。この中から異なる 2 状態を選んでできる 15 個の Slater 行列式は、2 電子系のエネルギー準位として縮重している。このような複数の電子が含まれる原子の全電子の縮重したエネルギー準位のことを多重項(Multiplet) と呼ぶ。

原子の多重項は、原子内の相互作用によってその一部の縮退は解けてしまう場合がある。一方、対称性などの原因で最後まで解けずに残る縮退もある。ここでは簡単な例について、摂動論を利用して原子の多重項がどのように分裂するかについて考えてみよう。ただし簡単のため、原子内の相互作用の内、上の 2 番目のスピン・軌道相互作用は無視できるものとする。この近似は、原子数の小さな軽い元素に対して比較的よく当てはまることが知られている。したがって、系の運動を記述するハミルトニアンにスピンの演算子が含まれないことになり、各電子のスピン演算子とハミルトニアンの間には次の交換関係が成り立つ。

$$[s^\alpha, H] = 0, \quad (\alpha = x, y, z)$$

系全体を記述する状態に対して要求される粒子の交換に関する対称性を考えたとき、個々の粒子のスピン演算子に関する対称性を状態の分類に用いることはできない。前節の最後に述べたように、粒子の入れ換え操作と交換する全スピン演算子 S_{tot} の固有状態として状態を分類する必要がある。