

簡単な例として 2 個の電子を含む原子のエネルギー固有値について考えてみよう。この系のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 + H' \\ H_i &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i), \quad H' = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (73)$$

H_i は原子核の中心力ポテンシャルの下での各電子の運動を表す。 H' は、電子間に働くクーロン反発力を表す。ハミルトニアン H_i についての固有値問題の解として、1 電子の波動関数が次のように得られているものとする。

$$H_i\phi_a(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_a\phi_a(\mathbf{r}_i), \quad H_i\phi_b(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_b\phi_b(\mathbf{r}_i)$$

これらの状態にスピンの自由度を付け加えてできる反対称の 2 電子状態は、全スピン $S = s_1 + s_2$ の固有関数の形に表すことができる。固有値がそれぞれ $S = 1, 0$ の場合に対応する 3 重項、および 1 重項に対応する波動関数の空間部分を Ψ_t, Ψ_s とおくと、それらは次のように表される。

$$\begin{aligned} \Psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2) \} \\ \Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) + \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2) \} \end{aligned} \quad (74)$$

相互作用が存在しない場合、次の固有値方程式が成り立つことからこれら 2 つの状態がエネルギー的に縮退していることがわかる。

$$(H_1 + H_2)\Psi_{t,s} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b)\Psi_{t,s}$$

電子間の相互作用 H' の影響を、摂動論を用いて求めてみよう。そのためにはこれら 2 つの状態に関する H' の行列要素が必要となる。それらを求めると以下ようになる。

$$\begin{aligned} (\Psi_t | H' | \Psi_t) &= J - K, \quad (\Psi_s | H' | \Psi_s) = J + K \\ (\Psi_t | H' | \Psi_s) &= 0 \end{aligned} \quad (75)$$

上の式に現れる積分 J, K はそれぞれクーロン積分、交換積分と呼ばれ次のように表される。

$$\begin{aligned} J &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \cdot |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \\ K &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{r_{12}} \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_b^*(\mathbf{r}_2)\phi_a(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (76)$$

(75) の結果は、摂動項がすでにこれらの状態に関して対角化されていることを示している。また、上の 2 つの積分の値は一般にどちらも正の値をとる。したがって、1 次の摂動の効果により、エネルギー準位の縮退が解け、3 重項の状態 Ψ_t の方が、1 重項の Ψ_s の状態に比べ $2K$ だけ低いエネルギーの値となることがわかる。今の場合、ハミルトニアンがスピン変数と交換するので相互作用によって 3 重項の状態の縮退が解けることはない。

これら 2 つの状態にエネルギー差が生ずる理由は、これらの波動関数の空間依存性の違いによるものである。状態 Ψ_t は粒子の交換に対して反対称の形をしているので関数は $r_1 = r_2$ で必ずゼロになる。つまり、この場合には 2 個の電子が互いに近接しクーロン反発力が大きな値をもつ領域の近傍で波動関数が小さな値をもつ。1 重項の状態と比較したときクーロン反発力によるエネルギーの増加を小さく抑えることができる。

ハミルトニアンがスピン変数を含まないにもかかわらず、状態のスピン値によって固有エネルギーの値に違いが生ずるという結果は少し奇妙である。この理由は次のように説明することができる。いまの例からもわかるように、多粒子系の状態は粒子の空間自由度についての状態とスピン空間についての状態の積の形で表される。また、多粒子系の全体の状態は粒子の入れ換えに対し、必ずある決まった対称性、つまり「完全反対称性」をもつ必要がある。この制約があるために、片方の例えばスピン空間の自由度についての対称性が決まると空間座標についての状態の対称性はそれに応じて自動的に決めてしまう。今考えた問題についての波動関数のそれぞれの空間における対称性の関係を示すと表 4 のようになる。スピンの値によって空間部分の波動関数の対称性が決まり、それによって電荷

S の値	空間部分	スピン部分
1	奇関数	偶関数
0	偶関数	奇関数

表 4: 2 粒子系の波動関数の対称性

密度の分布に違いが生じ、これがエネルギー固有値の違いとなって現れる。電子のスピン自由度は量子力学的な実体である。古典力学的な取り扱いには現れない純粋に量子力学的な自由度である。ここで考えた 1 重項と 3 重項へのエネルギー準位の分裂は量子力学的な起源によるものである。

3 個以上の粒子を含む系も基本的には 2 粒子の場合と同様な取り扱いが可能である。つまり、全スピン角運動量の値に応じて状態を分類することができる。ただし、入れ換えに関する波動関数の対称性については少し複雑な状況が生ずる。空間自由度とスピン自由度のそれぞれの状態は完全対称や完全反対称以外の対称性を組み合わせることにより、全体を反対称の状態にできるような可能性が出てくる。そのような場合の状態の分類に、対称群 (群論) の考え方が役に立つ。

5.5 原子の多重項 - 多電子系のエネルギー固有値

前節で得られた結果の現実的な系への応用として、2 個の電子を含む原子を考えてみよう。つまり中心力ポテンシャルが存在する系に複数の電子が存在する場合の多重項について考えよう。スピン空間における対称性以外に、空間的な自由度についても球対称性に起因するエネルギー準位の縮重が存在することが、問題をより複雑にする。ただし、前節と同様にスピン軌道相互作用は無視できるものとする。この相互作用が無視できない場合には、以下の説明は変更が必要となる。

ハミルトニアンが球対称性をもち、またスピン変数を含まないことから、この系のハミルトニアンは全軌道角運動量 L 、全スピン角運動量 S 、および全角運動量 J のすべてと

の成分と交換する。これらは各粒子の角運動量の和として次のように表される。

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$$

これらの大きさ L, S, J の値と z -成分はすべて保存量であり、これらの固有値を用いて系の状態を分類することができる。 L と S の値を指定して決まるエネルギー準位には $(2L+1)(2S+1)$ の縮重が存在する。いま考えている対称性を破るような相互作用を考えない限り、この縮重が解けることはない。

多重項を表す記号 1 電子系の場合と同様に複数の電子を含む原子の多重項を表すために記号がよく用いられる(原子分光で最初に用いられた)。全軌道角運動量の大きさにより、以下の表に示す記号を用いて状態を表す。このそれぞれの状態の S の値を区別する

L	0	1	2	...
記号	S	P	D	...

表 5: L の値と多重項を表す記号

ために、記号の左肩に $2S+1$ の値を添字として付け加える。例えば P 状態の $S=0, 1$ の状態は、それぞれ次のように表される。

$${}^1P, \quad {}^3P$$

簡単な問題の例として、以下では軌道角運動量の大きさ $\ell=1$ の p -状態に 2 個の電子が入ってできる多重項の分裂について考えてみよう。この場合、2 個の電子スピンを合成して得られる全スピン角運動量 S の値は 0 と 1 の値を取り得る。一方 $\ell=1$ の 2 つの軌道角運動量の合成によって得られる全軌道角運動量の大きさは、 $L=2, 1, 0$ の 3 つの可能性がある。これらを組み合わせた全てが可能であるとすると、以下のような記号で表される多重項が得られる。

$${}^1S, \quad {}^3S, \quad {}^1P, \quad {}^3P, \quad {}^1D, \quad {}^3D$$

これらの多重項がすべて可能であると考えたと全部で状態が $(1+3) \times (1+3+5) = 36$ あることになる。一方、すでに説明したように軌道角運動量 ℓ_z の固有値状態として $m = -1, 0, 1$ の 3 通りの可能性にスピン方向について $s_z = -1/2, 1/2$ の 2 通りの可能性を付け加えて得られる 6 通りの波動関数から、異なる 2 つの状態を選びだして 2 電子の状態を作るための「場合の数」は次のように与えられる。

$${}_6C_2 = \frac{6 \cdot 5}{2 \cdot 1} = 15$$

これら 2 つの状態数が一致しない理由は次のように説明される。今の 2 電子の場合、軌道角運動量の固有状態の空間的なパリティの対称性のため、 L が偶数か奇数かに応じて波動関数の軌道部分は、粒子の交換について偶 (even) または、奇 (odd) の対称性をもつ。スピン部分についても同様に S の値に応じて決まった偶奇性をもつ。いまの場合のそれぞれの空間の波動関数の偶奇性をまとめると以下の表のようになる。軌道部分とスピン部

偶奇性	L	S
偶 (even)	0, 2, ...	1
奇 (odd)	1, 3, ...	0

表 6: L, S の値と偶奇性

分の波動関数を組み合わせて全体が反対称の性質を示すのは以下に挙げる多重項だけに限られる。

$${}^1S(1), {}^3P(9), {}^1D(5) \quad (77)$$

上の () 中の数字は、多重項に含まれる縮重度を表す。すべての縮重度を加え合わせた和の値は 15 となり、可能な状態数に一致する。

Hund の規則と多重項の分裂 原子の多重項の中でどれが最低エネルギーを与えるかについて、次の 3 個の経験的に得られたフント (Hund) の規則がよく知られている。

1. エネルギーが最低となるのは、最大の S の値をもつ多重項である。
2. 同じ S の値をもつ多重項は、大きな L の値をもつ多重項の方がエネルギーが低い。
3. 電子の占有数と J の値の大小に応じて最低エネルギー状態が決まる。

この規則はここに示した順序で優先順位が高い。つまり高いエネルギーに関係がある。最初の規則が前節で述べたことに対応する。つまり、大きな S の値をもつ状態は、粒子の入れ換えに対しその符号があまり変化せず、一般に高い対称性を示す。これと対になる空間座標に関する波動関数は、これとは逆に粒子の入れ替えに対し符号を頻繁に変化させ、空間的に多くの節をもつような依存性を示す。つまり、電子が互いに近接し大きな反発力を与える領域での電子の存在確率が低くなり、エネルギーの安定化に寄与する。この規則によれば、(77) の 3 個の多重項のうち、 3P が最低エネルギーとなることがわかる。

スピン-軌道相互作用が存在すると、 L と S の値で決まる多重項はさらに分裂を引き起こす。 L, S のそれぞれがハミルトニアンと交換しなくなり対称性が低下するためである。この場合、分裂後の多重項の分類には全角運動量 J の値が必要になる。多重項の J の値を指定するには、多重項を表す記号の右下にその値を以下のように追加する。

$${}^3P_0(1), {}^3P_1(3), {}^3P_2(5)$$

この () 中の数字はそれぞれの状態の縮重度 ($2J + 1$) の値を表す。 J の値に応じて分裂した多重項の最低エネルギー状態を決めるのが 3 番目のフント則である。

簡単のために 2 粒子系の場合を例にとってこれまで説明してきたが、3 個以上の電子を含む系についても同様に考えることができる。ただし、粒子の入れ換えに関する対称性について、完全対称や、完全反対称以外の部分的な対称性をもつ状態を用いる必要性が生ずるなどの少しばかり面倒な事情がある。

スピン-軌道相互作用の値があまり大きくない場合の多重項の分裂の様子は今のようにして、後からスピン-軌道相互作用の効果を考慮することによってよく理解することができる。このような考え方を Russel-Saunders 結合と呼んでいる。一方、スピン-軌道相

相互作用の方が最初から無視できなような大きな値をもつような状況では、各電子の軌道角運動量とスピン角運動量の合成によって得られる全角運動量の値に応じ、1 電子の状態を分類した方がよい。このようにして得られる状態を用いて全角運動量 J の固有状態として、原子全体の波動関数を構成することができる。このような方法を $j-j$ 結合 と呼ぶ。