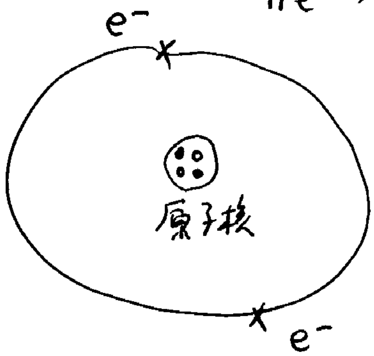
8-3-2 2電子系のスピン

He-原子



原子核の回りを
2個の電子が回っている

● 2電子系のスピン波動関数

$$\boxed{S = S_1 + S_2}$$

S_1 と S_2 を単に加えている

(注) $S_x = S_{1x} + S_{2x}$

$S_{1x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_1$, $S_{2x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_2$

S_x は $S_x = \frac{\hbar}{2}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_1 + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_2\right]$

この時, $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$ が成立つ

(証) $[S_x, S_y] = [S_{1x} + S_{2x}, S_{1y} + S_{2y}]$

$= [S_{1x}, S_{1y}] + [S_{2x}, S_{2y}]$

$= i\hbar S_{1z} + i\hbar S_{2z} = i\hbar S_z$ //

よって $\underline{\underline{[S^2, S_z] = 0}}$ が証明できる

$\Downarrow$

[S^2, S_z の同時固有関数が作れる]

$\downarrow$

この固有関数を $\chi_m^{(1)}, \chi_m^{(2)}$ で区別したい

但し
$$\begin{cases} S_1^2 \chi_m^{(1)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \chi_m^{(1)} \\ S_{1z} \chi_m^{(1)} = \hbar m \chi_m^{(1)} \end{cases}$$
$$\begin{cases} S_2^2 \chi_m^{(2)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \chi_m^{(2)} \\ S_{2z} \chi_m^{(2)} = \hbar m \chi_m^{(2)} \end{cases}$$

((注) S_1^2, S_{1z} は $\chi_m^{(1)}$ にのみ作用する
S_2^2, S_{2z} は $\chi_m^{(2)}$ 〃)

(a) $\Psi^{(1)} = \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}$ の状態

(1 の電子が $m=\frac{1}{2}$
2 〃 $m=\frac{1}{2}$)

(1) $S_z \Psi^{(1)} = (S_{1z}+S_{2z}) \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\hbar}{2}+\frac{\hbar}{2}\right) \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}$

$\therefore \boxed{S_z \Psi^{(1)} = \hbar \Psi^{(1)}}$

(2) $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$

一方
$$\begin{cases} S_1^2 \Psi^{(1)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \Psi^{(1)} \\ S_2^2 \Psi^{(1)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \Psi^{(1)} \end{cases}$$
が示せる.

また $S_1 \cdot S_2 \Psi^{(1)} = \frac{\hbar^2}{4}\left[\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}\right] \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}$

$= \frac{\hbar^2}{4}\left[\chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} - \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} + \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}\right]$

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

よって

$S^2 \Psi^{(1)} = \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\frac{\hbar^2}{4}\right) \Psi^{(1)} = 2\hbar^2 \Psi^{(1)}$

$= \hbar^2 S(S+1) \Psi^{(1)}$

これより $\boxed{S=1}$ すなわち $\Psi^{(1)}$ は $S=1,\ S_z=1$

No.

Date

(b) $\Psi^{(2)} = \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}}$ の状態.

全く同様に計算すると

$$\boxed{\begin{aligned} S^2 \Psi^{(2)} &= 2\hbar^2 \Psi^{(2)} \\ S_z \Psi^{(2)} &= -\hbar \Psi^{2} \end{aligned}}$$

となる. よって $S=1$, $S_z = -1$

(c) $\Psi^{(3)} = \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}}$ の状態.

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$$

$$S_1^2 \Psi^{(3)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \Psi^{(3)}, \quad S_2^2 \Psi^{(3)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \Psi^{(3)}$$

$\boxed{(\text{b})\text{ℓ}}$

$$S_1 \cdot S_2 \Psi^{(3)} = \frac{\hbar^2}{4}\left[S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}\right]\chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{\hbar^2}{4}\left[2\chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}} - \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}}\right] \neq \Psi^{(3)}$$

となり, $\Psi^{(3)}$ は S^2 の固有関数ではない!!

(d) $\Psi^{(4)} = \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}} \chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}$ の状態

同様にして

S^2 の固有関数ではない!!

● S^2 の固有関数の作り方：

$$\Psi^{(2)} = \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} \ , \quad \Psi^{(4)} = \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}$$ から

$\left[\begin{array}{l}\text{対称な関数}\\ \text{反対称な関数}\end{array}\right]$ を作る.

$\left\{\begin{array}{ll}\text{対称：} & \text{1と2の入れかえで符号はかわらない}\\ \text{反対称：} & \text{1と2の入れかえで符号がかわる}\end{array}\right.$

$$\left\{\begin{array}{ll}\text{対称：} & \Psi^{(1,0)} \equiv \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} + \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}\right]\\ \text{反対称：} & \Psi^{(0,0)} \equiv \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} - \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}\right]\end{array}\right.$$

この2つは S^2, S_z の固有関数である.

$$\left\{\begin{array}{l} S^2\,\Psi^{(1,0)} = 2\hbar^2\,\Psi^{(1,0)},\\ S_z\,\Psi^{(1,0)} = 0\end{array}\right. \qquad (S=1,\ S_z=0)$$

$$\left\{\begin{array}{l} S^2\,\Psi^{(0,0)} = 0\\ S_z\,\Psi^{(0,0)} = 0\end{array}\right. , \qquad (S=0,\ S_z=0)$$

【対称性のまとめ】

$$
\begin{cases}
\Psi^{(1,1)} \equiv \Psi^{(1)} = \chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\,\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}} \\
\Psi^{(1,-1)} \equiv \Psi^{(2)} = \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\,\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} \\
\Psi^{(1,0)} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} + \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}\right]
\end{cases}
$$

は 対称

$$
\Psi^{(0,0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^{(1)}_{\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{-\frac{1}{2}} - \chi^{(1)}_{-\frac{1}{2}}\chi^{(2)}_{\frac{1}{2}}\right]
$$

は 反対称.

◎ 対称 オペレータ P_{12}

$$
\boxed{P_{12}\, f(1,2) \equiv f(2,1)}
$$

この時：

$$
\begin{cases}
P_{12}\,\Psi^{(1,1)} = \Psi^{(1,1)} \\
P_{12}\,\Psi^{(1,-1)} = \Psi^{(1,-1)} \\
P_{12}\,\Psi^{(1,0)} = \Psi^{(1,0)} \\
P_{12}\,\Psi^{(0,0)} = -\Psi^{(0,0)}
\end{cases}
$$