# 6. Clebsch–Gordan 係数と射影演算子

# Clebsch–Gordan 係数と射影演算子

## §0 はじめに

角運動量は量子力学のテキストの中で1つの章を占める重要な物理量であるが，同時に難解な(と思われている)物理量である。軌道角運動量や球面調和関数まではなんとか理解できたものの，スピン角運動量や Pauli 行列あたりで混乱し始め，角運動量のカップリングと Clebsch–Gordan 係数によってついに息の根を止められた，という経験がある方はおられないだろうか。それでもなんとかしたいと奮い立ち，角運動量解説の古典[1]ともいうべき，E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1935)に挑むも，膨大な数の記号や添字に行く手を阻まれ，日本語で読めるものがあったと，M. E. Rose (山内恭彦, 森田正人 訳)「角運動量の基礎理論」(みすず書房, 1971)[2]に手を伸ばすもその格調の高さに脱帽，という展開を経験された方もおられるのではないかと想像する[3]。Clebsch–Gordan 係数の理解にこのような障壁が生じてしまうのは，まるで理論のための理論であるように格調高く Clebsch–Gordan 係数を解説している(という印象を与える)成書が多く，結果的に，Clebsch–Gordan 係数を身近なものとしてとらえる機会が少ないことが一因であると思われる。

初学者向けのテキストにおいても2電子スピン系の議論は扱われており，通常，次のような展開で解説されている。

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

1つの電子スピンは上向き($\alpha$)と下向き($\beta$)の2状態をとりうるので，2電子スピン全体としては合計4つの可能な状態があり，これらを$\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$と書く。$\alpha\alpha$と$\beta\beta$はそれぞれ全スピンに関する角運動量演算子(たとえば，$\boldsymbol{S}^2$)の固有関数になっているが，$\alpha\beta$と$\beta\alpha$はそのままでは固有関数になっていないので(和と差による)線形結合を行うと，全体で4つの固有関数$\alpha\alpha$, $(1/\sqrt{2})(\alpha\beta+\beta\alpha)$, $\beta\beta$, $(1/\sqrt{2})(\alpha\beta-\beta\alpha)$ が得られる。これらの関数に対して電子の交換を行うと，最初の3つ(triplet; 3重項)

$$\alpha\alpha,\ (1/\sqrt{2})(\alpha\beta+\beta\alpha),\ \beta\beta$$

はすべて不変であるから対称関数であり，残りの1つ(singlet; 1重項)

$$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta-\beta\alpha)$$

は電子交換後，逆符号になるので反対称関数である。

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

[1] この「古典」は，古いとか古典力学という意味ではなく，誰もが認める代表的著作という意味である。
[2] 原著は M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1957).
[3] 実は，この“格闘”の軌跡は，(恥ずかしながら)筆者自身が学生時代に経験したものです。

上記の解説に誤りはなく，また，理論のための理論という解説でもないが，この展開では以下の2点：

・2つの電子スピンという角運動量ベクトルのカップリング(結合)[1]を扱っていること
・線形結合に現れた$1/\sqrt{2}$や$-1/\sqrt{2}$という数字がClebsch–Gordan係数であること

を認識できないままになる可能性が高い[2]。角運動量について書かれた成書は多いが，R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1988)およびA. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957)のような良書が和書の中に見あたらないのは残念なことである[3]。本書は，これら良書の展開にもとづいて，電子スピン関数をはじめとする角運動量の結合におけるClebsch–Gordan係数の意味と式表現を理解し，角運動量固有関数の形成にきわめて有効な「射影演算子」の原理と使い方を習得するために書かれたmonographである。

## §1 Step-up operator(上昇演算子)とStep-down operator(下降演算子)

角運動量固有関数のうち，軌道角運動量固有関数は，一般に，球面調和関数(通常，$Y_{lm}(\theta,\phi)$と表記)により表されるが，スピン角運動量も含めた一般的な角運動量の結合を考えるときに重要なのは，以下の(複号を含めた)4つの式であり，関数そのもののあらわな形(数式)は必要ではない。

$$\boldsymbol{J}^2 \mid jm\rangle = j(j+1) \mid jm\rangle \tag{1}$$

$$J_z \mid jm\rangle = m \mid jm\rangle \tag{2}$$

$$J_\pm \mid jm\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)} \mid jm\pm 1\rangle \tag{3}$$

ここで，$\boldsymbol{J}$は角運動量演算子，$J_z$は角運動量の$z$成分[4]の演算子である(本書では，式が複雑になるのを避けるために，角運動量の大きさの単位としての$\hbar$を1として扱い，$\hbar$が式中に見えないようにしている。物理量としての大きさを正確に表すと，式(1)の右辺には$\hbar^2$がかけられ，式(2)と式(3)の右辺には$\hbar$ がかけられた形になる)。$\mid jm\rangle$は，角運動量量子数が$j$，$z$方向成分が$m$の状態を表す固有関数[5]である($m$は射影量子数とも呼ばれる)。$\boldsymbol{J}$は種類が限定された角運動量ではなく，軌道角運動量($\boldsymbol{L}$)やスピン角運動量($\boldsymbol{S}$)，あるいはそれらの和の角運動

---

[1] 2つの角運動量にとっては「結合」であり，2つのベクトルにとっては「合成」である。

[2] 望月和子「量子物理」(オーム社, 1974) 第9章や藤村 陽「気相化学反応の動力学的研究」(第39回分子科学 夏の学校 論文予稿集, 1999, 改訂版, http://www.gen.kanagawa-it.ac.jp/~fujimura/folder/text/natu39.pdf (accessed on 05/20/2007))では，線形結合の係数がClebsch–Gordan係数であることおよびClebsch–Gordan係数の決定法が紹介されている。

[3] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed. (Oxford University Press, Oxford, 2011)やM. Weissbluth, *Atoms and Molecules –Student Edition–*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1978)なども学生向けの教科書であるが，Clebsch–Gordan係数に関する解説が記されている。

[4] 添字の$z$は空間固定座標(実験室座標)を表している($x, y$も同様)。

[5] 厳密には，ブラ・ケット表示は状態ベクトルを表しており，関数を表すものではないが，本書では，特に混乱が生じない限り，ブラやケットで状態を表す関数を表記する。

量などを表している。$J_+$ および $J_-$ はそれぞれ step-up operator(上昇演算子)[1]および step-down operator(下降演算子)[2]と呼ばれる演算子であり，それぞれ

$$J_+ = J_x + iJ_y \tag{4}$$

$$J_- = J_x - iJ_y \tag{5}$$

で定義される。式(3)の関数の $m$ の値を増加させたり減少させたりしていることが名称の由来であり[3]，$J_+$ および $J_-$ を合わせて昇降演算子と呼ぶ。いきなり $J_+$ および $J_-$ が登場すると難解に感じるかもしれないが，これらの演算子を考える理由が理解できれば決して難しい話ではない。なお，式(3)は次の形で書かれることも多い。

$$J_\pm \mid jm\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \mid jm \pm 1\rangle \tag{6}$$

$\mid jm\rangle$ の状態の角運動量 $\boldsymbol{J}$ の $x, y, z$ 方向すべての成分の大きさが同時に決まらないことは，それぞれの方向に関する角運動量演算子間の交換関係

$$[J_x, J_y] = iJ_z,\ [J_y, J_z] = iJ_x,\ [J_z, J_x] = iJ_y \tag{7}$$

から明らかである。一方，

$$[\boldsymbol{J}^2, J_x] = [\boldsymbol{J}^2, J_y] = [\boldsymbol{J}^2, J_z] = 0 \tag{8}$$

であるから，$\boldsymbol{J}^2$ および1つの方向の角運動量の大きさ(固有値)は同時に決定することができる。通常，この1つの方向を $z$ 軸にとる[4]。その結果，$\boldsymbol{J}^2$ と $J_z$ については先に示した固有方程式(1)および(2)が同時に成立するが，$J_x$ と $J_y$ については固有方程式が成立しないことになる。言い換えると，関数 $\mid jm\rangle$ は，演算子 $\boldsymbol{J}^2$ および $J_z$ の固有関数であるが，$J_x$ と $J_y$ の固有関数ではない。それでもあえて $J_x$ と $J_y$ を $\mid jm\rangle$ に作用させると，次のような関係が得られる。

$$J_x \mid jm\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \mid jm+1\rangle \tag{9-a}$$

$$+\frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \mid jm-1\rangle \tag{9-b}$$

$$J_y \mid jm\rangle = -i\frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \mid jm+1\rangle \tag{10-a}$$

$$+i\frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \mid jm-1\rangle \tag{10-b}$$

---

[1] ladder operator, raising operator, creation operator(生成演算子)とも呼ばれる。

[2] shift operator, lowering operator，destruction operator(消滅演算子)とも呼ばれる。

[3] $J_+$, $J_-$と表記するが，$j$ の値ではなく $m$ の値を増減させることに注意する。

[4] $[\boldsymbol{J}^2, J_x] = [\boldsymbol{J}^2, J_y] = [\boldsymbol{J}^2, J_z] = 0$ から，$J_x$，$J_y$，$J_z$ すべてが $\boldsymbol{J}^2$ と共通の固有関数(と固有値)をもつと誤解しがちであるが，$J_x$，$J_y$，$J_z$ は互いに可換ではないから，$\boldsymbol{J}^2$ と共通の固有関数をもつのは $J_x$，$J_y$，$J_z$ のうち 1 つのみである。その 1 つの演算子に関する測定値が $m$ のとき，他の 2 つの演算子の測定値は確定値にはならず，$m, m-1, \cdots, -m+1, -m$ の範囲にばらつく。

これらの式の右辺には2種類の関数が現れており，しかもそれらは演算子が作用した元の関数とは異なる射影量子数をもつ固有関数になっていることから，$|jm\rangle$ が $J_x$ と $J_y$ の固有関数ではないことは明らかである。固有値方程式の形にはならなくても，右辺に1種類の関数が現れるように，(9) + $i$(10)および(9) − $i$(10)を作りたくなる気持ちは理解してもらえるのではないだろうか。まず，(9) + $i$(10)からは，

$$J_+ |jm\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,|jm+1\rangle \tag{11}$$

一方，(9) − $i$(10)からは，

$$J_- |jm\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,|jm-1\rangle \tag{12}$$

が得られる。これら2つの式をまとめたものが式(3)であり，固有方程式にはなっていないが，式(9), (10)よりもすっきりと見通しがよい形になっている。ここでは，そもそもなぜ $J_+$，$J_-$ というような(一見複雑な)演算子を考えるのかということを(式(9)と式(10)にもとづいて)意識的に説明したが，式(3)右辺の係数部分は，本来，$\boldsymbol{J}^2$，$J_z$，$J_\pm$ 間の交換関係

$$[\boldsymbol{J}^2, J_\pm] = 0 \tag{13}$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm J_\pm \tag{14}$$

から導かれるものである。(式(13), (14)の交換関係は，演算子の定義に従って式(7), (8)を使いながら丁寧に式を展開すれば証明することができる。)

以下では，式(3)右辺の係数部分の導出過程を示す。まず，式(13)より $\boldsymbol{J}^2 J_\pm = J_\pm \boldsymbol{J}^2$ であるから次式が成り立つ。

$$\boldsymbol{J}^2 J_\pm |jm\rangle = J_\pm \boldsymbol{J}^2 |jm\rangle = j(j+1) J_\pm |jm\rangle \tag{15}$$

また，式(14)より $J_z J_\pm = J_\pm J_z \pm J_\pm$ であるから次式が成立する。

$$J_z J_\pm |jm\rangle = (J_\pm J_z \pm J_\pm)|jm\rangle = J_\pm (J_z \pm 1)|jm\rangle = (m \pm 1) J_\pm |jm\rangle \tag{16}$$

式(15), (16)は，$J_\pm |jm\rangle$ という関数が演算子 $\boldsymbol{J}^2$ に対しては固有値 $j(j+1)$ をもち，$J_z$ に対しては固有値 $m \pm 1$ をもつ固有関数となっていることを意味している。つまり，$|jm\rangle$ に $J_\pm$ を作用させて得られる関数は，同時に $\boldsymbol{J}^2$ と $J_z$ の固有関数になっている。こうして $J_\pm$ を $|jm\rangle$ に作用した結果 $|jm \pm 1\rangle$ に相当する関数が得られることがわかるが，ただちに $J_\pm |jm\rangle = |jm \pm 1\rangle$ とすることはできない。式(15)と式(16)の $J_\pm |jm\rangle$ の部分に $|jm \pm 1\rangle$ を定数倍したものを代入しても式は満足されるから，

$$J_\pm |jm\rangle = C_\pm |jm \pm 1\rangle \tag{17}$$

とした上で係数 $C_\pm$ を決める必要がある。そこで，式(17)の両辺の共役をとり[1]，

$$\langle jm | J_\pm^\dagger = \langle jm \pm 1 | C_\pm^* \tag{18}$$

[1] 共役をとることの記号論理学的な解説は，A. Messiah(小出昭一郎，田村二郎 訳)「量子力学」(東京図書, 1971) 第 1 巻，第 7 章 II に詳しい。原著は A. Messiah, *Méchanique Quantique* (Dunod, Paris, 1959)。

を得る(添字の†は Hermite(エルミート)共役を意味し，＊は複素共役を意味する)。$J_{\pm}^{\dagger}$ は,

$$J_{\pm}^{\dagger} = (J_x \pm iJ_y)^{\dagger} = J_x^{\dagger} \mp iJ_y^{\dagger} = J_x \mp iJ_y = J_{\mp} \tag{19}$$

と変形できる。ここで，$J_x$ と $J_y$ がそれぞれ Hermite 演算子であること($J_x^{\dagger} = J_x$ および $J_y^{\dagger} = J_y$)を利用した。式(18), (19)より

$$\langle jm | J_{\mp} = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^{*} \tag{20}$$

と書けるから，式(17)と(20)から,

$$\langle jm | J_{\mp} J_{\pm} | jm \rangle = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^{*} C_{\pm} | jm \pm 1 \rangle = |C_{\pm}|^2 \tag{21}$$

が得られる。演算子 $J_{\mp}J_{\pm}$ は

$$J_{\mp}J_{\pm} = (J_x \mp iJ_y)(J_x \pm iJ_y) \tag{22-1}$$

$$= J_x^2 \pm iJ_xJ_y \mp iJ_yJ_x + J_y^2 \tag{22-2}$$

$$= J_x^2 + J_y^2 \pm i[J_x, J_y] \tag{22-3}$$

$$= J_x^2 + J_y^2 \pm i \cdot iJ_z \quad (\because [J_x, J_y] = iJ_z) \tag{22-4}$$

$$= J_x^2 + J_y^2 \mp J_z \tag{22-5}$$

$$= (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) - J_z^2 \mp J_z \tag{22-6}$$

$$= \boldsymbol{J}^2 - J_z(J_z \pm 1) \tag{22-7}$$

と表せるから，式(21)より,

$$|C_{\pm}|^2 = \langle jm | \boldsymbol{J}^2 - J_z(J_z \pm 1) | jm \rangle \tag{23-1}$$

$$= j(j+1) - m(m \pm 1) \tag{23-2}$$

つまり,

$$|C_{\pm}| = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \tag{24}$$

または,

$$|C_{\pm}| = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \tag{25}$$

が得られる。さらに，式(24)から得られる

$$C_{\pm} = e^{i\delta}\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \tag{26}$$

に対して位相$\delta$を決定する必要があるが，習慣に合わせて$e^{i\delta}=1$とおくと[1]，

$$C_{\pm}=\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)} \tag{27}$$

となる。これで，式(3)右辺の係数の素性が理解できた。

## §2 Coupled representation と uncoupled representation

いよいよ2つの角運動量のカップリング(結合)を考えることにしよう[2]。結合前も結合後も角運動量であることに変わりはないが，結合前の“部品”と結合後の“完成品”とをきちんと区別しておく必要がある。本節の標題にある uncoupled representation は結合前の(部品としての)角運動量固有関数を意味し，coupled representation は結合後の(完成品としての)角運動量固有関数を意味している。群論的な表現をすれば，uncoupled representation は直積表現，coupled representation は既約表現ということになる[3]。角運動量はベクトルであるから，その合成は$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$で表されるが，この和は代数和とは違い，合成の結果得られる$\boldsymbol{J}$は1つとは限らない。つまり，次式

$$j=j_1+j_2,\ j_1+j_2-1,\cdots,\ |j_1-j_2|+1,\ |j_1-j_2| \tag{28}$$

で表される個数の合成ベクトルが形成されることになる(いわゆる，ベクトル和の triangle condition)。ここでは，結合する2つの角運動量に同じ文字$\boldsymbol{J}$を用いたが，結合する角運動量は必ずしも同じ種類の角運動量である必要はない。たとえば，スピン-軌道相互作用を考慮する場合($\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\neq 0$)[4]，$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$から$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$が形成されるが，このような場合には，$j_1=L, j_2=S$として考えればよい。

合成ベクトル1つにつき$2j+1$縮重しているから，結合後にできあがる状態の総数は

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) \tag{29}$$

となる。結合前の状態総数は$(2j_1+1)(2j_2+1)$であり，結合前と結合後で状態の数は同じであるから，

---

[1] この位相のとり方は,「Condon-Shortley の位相条件」と呼ばれ，$C_{\pm}$を実数にとることを意味する(これにより，Clebsch–Gordan 係数がすべて実数となる)。位相をどのようにとっても固有関数の物理的な意味(固有関数が表している現象)は変わらない。

[2] 角運動量のカップリングを考えるのは，相互作用を考慮(導入)するからである。相互作用を考慮すると，相互作用考慮前に定義されていた角運動量の意味が曖昧になって(あるいは失われて)しまう。そこで，相互作用考慮前の角運動量を利用して(組み合わせて)，相互作用がある系でも明確に定義できる角運動量を作る。この作業が結合(カップリング)である。たとえば，電子間の相互作用を考えず，各電子が完全に独立であるとすると，各電子($i$)の軌道角運動量$\boldsymbol{l}_i$もスピン角運動量$\boldsymbol{s}_i$も明確な意味をもつ物理量であるが，電子間反発(相互作用)を考慮すると，$\boldsymbol{l}_i$と$\boldsymbol{s}_i$の物理的な意味が曖昧になるので，全軌道角運動量$\boldsymbol{L}=\Sigma\boldsymbol{l}_i$と全スピン角運動量$\boldsymbol{S}=\Sigma\boldsymbol{s}_i$が必要になる。さらに，スピン-軌道相互作用を考慮すると，全角運動量$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$が必要になる。

[3] Uncoupled representation を unperturbed function と呼び，coupled representation を perturbed function と呼ぶこともある。

[4] これを，Russell–Saunders カップリングあるいは$\boldsymbol{L}$-$\boldsymbol{S}$カップリングと呼ぶ。

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1)=(2j_1+1)(2j_2+1) \tag{30}$$

が成立する。現在の目的は，結合後の(式(29)で表される個数の)状態1つ1つを結合前の$(2j_1+1)(2j_2+1)$個の状態を用いて表すことである。1つの$j$に含まれている$2j+1$個の成分は$\boldsymbol{J}$の$z$成分の大きさ$m$により区別されるから，合成後(coupled representation)の1つの$j$, $m$の組に対応する固有関数を$|jm\rangle$と書くことにする($|j_1j_2jm\rangle$や$|(j_1j_2)jm\rangle$のように表記する成書もあるが，文字が多いと混乱しやすいので，必要最小限の情報を示すことにして，以下では$|jm\rangle$表記を採用する)。一方，結合前(uncoupled representation)の状態は，$\boldsymbol{J}_1$について$j_1$とその$z$成分が$m_1$の大きさをもつ状態を，結合後と同様の表記により$|j_1m_1\rangle$と書き，$\boldsymbol{J}_2$についても$j_2$と$m_2$の1組に対応する状態を$|j_2m_2\rangle$と書く。結合前の2つの$\boldsymbol{J}_1$，$\boldsymbol{J}_2$に対応する1つの固有関数は，それらの積$|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$で表されるが，以下では$|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$を$|j_1m_1, j_2m_2\rangle$と書く。

Coupled representation に対する各種演算子の作用結果は式(1)～(3)で示したものと同じである。一方，Uncoupled representation に対する演算子は，$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$であることに対応して，たとえば，$J_z=J_{1z}+J_{2z}$，$J_\pm=J_{1\pm}+J_{2\pm}$という形になる。ここで，$J_{1z}$や$J_{1\pm}$が$|j_1m_1, j_2m_2\rangle$に作用するとき，$|j_1m_1\rangle$の部分にしか作用しないこと，および，$J_{2z}$や$J_{2\pm}$は$|j_2m_2\rangle$部分にしか作用しないことに注意する(言い換えると，$[\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2]=0$)。したがって，

$$J_z\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle=(J_{1z}+J_{2z})\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{31-1}$$

$$=m_1\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle+m_2\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{31-2}$$

$$=(m_1+m_2)\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{31-3}$$

および，

$$J_\pm\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle=(J_{1\pm}+J_{2\pm})\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{32-1}$$

$$=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1\pm1)}\,|\,j_1m_1\pm1, j_2m_2\rangle \tag{32-2a}$$

$$+\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2\pm1)}\,|\,j_1m_1, j_2m_2\pm1\rangle \tag{32-2b}$$

となる。

## §3 Clebsch–Gordan 係数

### 3.1 Clebsch–Gordan 係数の式表現

1つの coupled representation を uncoupled representation(の線形結合)で表すと，

$$|\,jm\rangle=\sum_{m_1,m_2}C(j_1j_2j;m_1m_2m)\,|\,j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{33}$$

と書ける。右辺の係数$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$が Clebsch–Gordan 係数[1]と呼ばれるものである。この係数は，vector coupling 係数(ベクトル結合係数)，vector addition 係数(ベクトル加え係数)，Wigner 係数などとも呼ばれる。また，表記方法にもいろいろあり，$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$の他に，

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle = \langle jm \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \tag{34}$$

という書き方も多用される(等号で結ばれているからすべて同じ値である)。第2，第3式のようなブラケット表記[2]は，単に記号の問題ではなく，次のように考えれば意味を理解しやすい。式(33)に(左から)$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid$をかけると，

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle = \sum_{m_1', m_2'} C(j_1 j_2 j; m_1' m_2' m) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \tag{35-1}$$

$$= \sum_{m_1', m_2'} C(j_1 j_2 j; m_1' m_2' m) \langle j_1 m_1 \mid j_1 m_1' \rangle \langle j_2 m_2 \mid j_2 m_2' \rangle \tag{35-2}$$

$$= \sum_{m_1', m_2'} C(j_1 j_2 j; m_1' m_2' m) \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \tag{35-3}$$

$$= C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \tag{35-4}$$

となり式(34)の形で書けることがわかる。以下では式(34)のブラケット表記を用いる。式(33)をブラケット表記すれば，

$$\mid jm \rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \tag{36}$$

となる。Clebsch–Gordan 係数の規格直交性として(直後に記すように，Clebsch–Gordan 係数が unitary 行列の成分であることから自然に出てくることであるが)，次式が成立する。

$$\sum_{m_1, m_2} \langle jm \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid j'm' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \tag{37}$$

$$\sum_{j, m} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \langle jm \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \tag{38}$$

式(34)の中辺と右辺の関係の背景にある物理的な意味を理解することは重要である。式(36)は，基底関数群$\{\mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle\}$が張る$(2j_1+1)(2j_2+1)$次元の uncoupled representation の(ベクト

[1] 19 世紀のドイツの数学者 R. F. A. Clebsch と P. A. Gordan による双 1 次形式の変換理論を，E. P. Wigner が角運動量系の量子論に応用したのでこの呼び名がある。

[2] ブラとケットはそれぞれ状態ベクトルを表すから，ブラとケットの積は状態ベクトルの内積に対応する。ブラケット表記に関する詳細は，拙書「量子論におけるブラケット表記」(下記 URL)を参照。
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_bracket.pdf

ル)空間の要素と，固有関数群$\{|jm\rangle\}$が張る同次元の coupled representation の(ベクトル)空間の要素を結びつける unitary(ユニタリー)変換を表しており[1]，その変換行列の要素が Clebsch–Gordan 係数であることを示している。Clebsch–Gordan 係数は，本来，複素数であるが，習慣として実数になるように位相をとるので(式(27))，対応する unitary 行列は直交行列になる。unitary 行列も直交行列も，異なる列同士あるいは行同士の内積は0であり，1つの列自身あるいは行自身の内積は1となることが，固有関数の正規直交性を保証している(式(37)および式(38))。また，unitary 変換は双方向変換であるから，coupled representation を uncoupled representation の線形結合で表すこともできれば，逆に，uncoupled representation を coupled representation の線形結合で表すこともできる。この逆向きの変換に対応する変換行列は逆行列で与えられ，unitary 行列 $A$ の逆行列 $A^{-1}$ はその行列自身の転置複素共役行列[2]であり($A^{-1} = {}^tA^* \equiv A^\dagger$)，直交行列の場合は単に転置行列($A^{-1} = {}^tA$)である(式(34)の中辺と右辺を結ぶ等号は，まさにこの直交行列の性質に対応している)。当然ながら，逆行列 $A^{-1}$ も unitary 行列である。なお，ブラケット表記での，ブラ$\langle\bigcirc|$とケット$|\bigcirc\rangle$は互いに共役の関係にあるから，式(34)の中辺と右辺は互いに複素共役である。複素共役同士が等しいことは，Clebsch–Gordan 係数が実数であることに対応している。

式(36)は，1つの coupled representation が uncoupled representation の線形結合で表現されることを表しているが，$(2j_1+1)(2j_2+1)$個の関数全体を行列表現すると，

$$(\underbrace{\cdots\cdots,|jm\rangle,\cdots\cdots}_{(2j_1+1)(2j_2+1)}) = (\underbrace{\cdots\cdots,|j_1m_1,j_1m_2\rangle,\cdots\cdots}_{(2j_1+1)(2j_2+1)})\underbrace{\begin{pmatrix} \langle\bullet|\circ\rangle & \langle\bullet|\circ\rangle & \cdots & \langle\bullet|\circ\rangle \\ \langle\bullet|\circ\rangle & \langle\bullet|\circ\rangle & \cdots & \langle\bullet|\circ\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\bullet|\circ\rangle & \langle\bullet|\circ\rangle & \cdots & \langle\bullet|\circ\rangle \end{pmatrix}}_{(2j_1+1)(2j_2+1)}\Bigg\}(2j_1+1)(2j_2+1) \tag{39}$$

となる。右辺の正方行列は Clebsch–Gordan 係数($\langle\bullet|\circ\rangle$で表されている)を要素にもつ unitary 行列(直交行列)である。

次に，式(36)の両辺に$J_z$を作用させた場合を考える。式(2)と式(31)を利用して，

$$(\text{左辺}) \to J_z\,|jm\rangle = m\,|jm\rangle \tag{40}$$

$$(\text{右辺}) \to J_z \sum_{m_1,m_2} \langle j_1m_1, j_2m_2 | jm\rangle\, | j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{41-1}$$

$$= \sum_{m_1,m_2} (m_1+m_2)\langle j_1m_1, j_2m_2 | jm\rangle\, | j_1m_1, j_2m_2\rangle \tag{41-2}$$

が得られ，式(40)の$|jm\rangle$に式(36)を代入したものは式(41)-2の右辺と等しいから，

$$\sum_{m_1',m_2'} m\langle j_1m_1', j_2m_2' | jm\rangle\, | j_1m_1', j_2m_2'\rangle \tag{42-1}$$

---

[1] 2 つの正規直交関数群を結びつける 1 次変換が unitary 変換であり，それぞれの正規直交関数群を 1 次元行列で表記すると，変換行列が unitary 行列になる。

[2] 転置複素共役をとることを Hermite 共役あるいは随伴と呼び，転置複素共役行列を随伴行列と呼ぶこともある。${}^tA$ は行列 $A$ の行と列を入れ替えた転置行列，$A^*$ は行列 $A$ の複素共役行列である。

$$= \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \tag{42)-2}$$

両辺の同じ基底関数の項($m_1' = m_1$，$m_2' = m_2$)についてまとめると，

$$\sum_{m_1, m_2} (m - m_1 - m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle = 0 \tag{43}$$

となる。$\mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle$全体が基底関数，つまり1次独立であるから，式(43)が成立するためにはすべての係数が0でなければならない。

$$(m - m_1 - m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle = 0 \tag{44}$$

これより，$m \neq m_1 + m_2$の場合は必ず$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle = 0$であることがわかる。言い換えると，式(36)の係数のうち0でないものは，

$$\boxed{m = m_1 + m_2} \tag{45}$$

を満足するものだけである[1]。

さて，いよいよ Clebsch–Gordan 係数のあらわな形(数式表現)を得ることにしよう[2]。まず，式(36)の左辺に昇降演算子$J_\pm$を作用させると，

$$J_\pm \mid jm \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \mid jm \pm 1 \rangle \tag{46}$$

となり(式(3))，式(46)の$\mid jm \pm 1 \rangle$を式(36)の形で書くと，

$$\mid jm \pm 1 \rangle = \sum_{m_1', m_2'} \langle j_1 m_1', j_2 m_2' \mid jm \pm 1 \rangle \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \tag{47}$$

となる。式(47)を式(46)に代入すると，

$$J_\pm \mid jm \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \sum_{m_1', m_2'} \langle j_1 m_1', j_2 m_2' \mid jm \pm 1 \rangle \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \tag{48}$$

となる。式(45)の条件より，右辺の係数のうち，$m_1' + m_2' = m \pm 1$を満たすものだけが0ではない。一方，式(36)の右辺に昇降演算子$J_\pm = J_{1\pm} + J_{2\pm}$を作用させると，

$$(J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \tag{49)-1}$$

---

[1] 一見単純な関係式であるが，coupled representation と uncoupled representation をつなぐ非常に重要な式である。言い換えると，$m$で指定される 1 つの coupled representation の関数を構成する uncoupled representation の関数(群)をこの式から知ることができる。

[2] Clebsch–Gordan 係数のあらわな形(数式表現)に興味がない場合は，ここ以降を読み飛ばして3.2に進んでください。

$$= \sum_{m_1, m_2} \Big[ \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1 \pm 1, j_2 m_2 \rangle \qquad \text{(49)-2a}$$

$$+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1, j_2 m_2 \pm 1 \rangle \Big] \qquad \text{(49)-2b}$$

が得られる。式(48)と式(49)は等しいので，対応する関数として$\mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle$を選ぶと，式(49)-2a では，$m_1 \pm 1 = m_1'$および$m_2 = m_2'$，つまり$(m_1, m_2) = (m_1' \mp 1, m_2')$が対応し，式(49)-2b では，$m_1 = m_1'$および$m_2 \pm 1 = m_2'$，つまり$(m_1, m_2) = (m_1', m_2' \mp 1)$が対応する。これらを書き下すと，

$$\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1 m_1', j_2 m_2' \mid jm \pm 1 \rangle \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \qquad \text{(50)-1}$$

$$= \sqrt{j_1(j_1+1) - (m_1' \mp 1) m_1'} \langle j_1 m_1' \mp 1, j_2 m_2' \mid jm \rangle \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \qquad \text{(50)-2a}$$

$$+ \sqrt{j_2(j_2+1) - (m_2' \mp 1) m_2'} \langle j_1 m_1', j_2 m_2' \mp 1 \mid jm \rangle \mid j_1 m_1', j_2 m_2' \rangle \qquad \text{(50)-2b}$$

が成立する。$m_1$，$m_2$に付いている記号( ′ )を取り除いて表記しても意味は同じであるから，係数の関係式として

$$\boxed{\begin{aligned} &\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \pm 1 \rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - (m_1 \mp 1) m_1} \langle j_1 m_1 \mp 1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - (m_2 \mp 1) m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mp 1 \mid jm \rangle \end{aligned}} \qquad \text{(51)}$$

を得る。これが，Clebsch–Gordan 係数を計算するための基本漸化式である。ここで，複号の<u>上符号</u>に注目して $m = j$ とおくと，左辺の根号内が0となるから，

$$0 = \sqrt{j_1(j_1+1) - (m_1 - 1) m_1} \langle j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 \mid jj \rangle \qquad \text{(52)-a}$$

$$+ \sqrt{j_2(j_2+1) - (m_2 - 1) m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 - 1 \mid jj \rangle \qquad \text{(52)-b}$$

つまり，

$$0 = \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \langle j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 \mid jj \rangle \qquad \text{(53)-a}$$

$$+ \sqrt{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 - 1 \mid jj \rangle \qquad \text{(53)-b}$$

となる。ここで，$j = m_1 + m_2 - 1$つまり $m_2 = j - m_1 + 1$であるから，

$$0 = \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \langle j_1 m_1 - 1, j_2\, j - m_1 + 1 \mid jj \rangle \qquad \text{(54)-a}$$

$$+ \sqrt{(j_2 + j - m_1 + 1)(j_2 - j + m_1)} \langle j_1 m_1, j_2\, j - m_1 \mid jj \rangle \qquad \text{(54)-b}$$

すなわち

$$\langle j_1 m_1 - 1, j_2\, j - m_1 + 1 \mid jj \rangle$$

$$= -\left[ \frac{(j_2 + j - m_1 + 1)(j_2 - j + m_1)}{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1, j_2\, j - m_1 \mid jj \rangle \tag{55}$$

が得られる。次に，$m_1$ を $m_1 + 1$ に置き換えると，

$$\langle j_1 m_1, j_2\, j - m_1 \mid jj \rangle$$

$$= -\left[ \frac{(j_2 + j - m_1)(j_2 - j + m_1 + 1)}{(j_1 + m_1 + 1)(j_1 - m_1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1 + 1, j_2\, j - m_1 - 1 \mid jj \rangle \tag{56}$$

さらに $m_1$ を1だけ増加させると，

$$\langle j_1 m_1 + 1, j_2\, j - m_1 - 1 \mid jj \rangle$$

$$= -\left[ \frac{(j_2 + j - m_1 - 1)(j_2 - j + m_1 + 2)}{(j_1 + m_1 + 2)(j_1 - m_1 - 1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1 + 2, j_2\, j - m_1 - 2 \mid jj \rangle \tag{57}$$

これを繰り返して式(55)の $m_1$ が $j_1 - 1$ になると，

$$\langle j_1 j_1 - 2, j_2\, j - j_1 + 2 \mid jj \rangle$$

$$= -\left[ \frac{(j_2 + j - j_1 + 2)(j_2 - j + j_1 - 1)}{(2j_1 - 1)2} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1 - 1, j_2\, j - j_1 + 1 \mid jj \rangle \tag{58}$$

最後に，式(55)の $m_1$ が $j_1$ になると，

$$\langle j_1 j_1 - 1, j_2\, j - j_1 + 1 \mid jj \rangle$$

$$= -\left[ \frac{(j_2 + j - j_1 + 1)(j_2 - j + j_1)}{2j_1} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1, j_2\, j - j_1 \mid jj \rangle \tag{59}$$

が得られる。式(56)から式(59)までの $j_1 - m_1$ 本の式の辺々をかけ合わせると，ほとんどの Clebsch–Gordan 係数が消去されて次の形になる。

$$\langle j_1 m_1, j_2\, j - m_1 \mid jj \rangle \tag{60-1}$$

$$= (-1)^{j_1 - m_1} \left[ \frac{(j_2 + j - m_1)!\,(j_1 + j_2 - j)!\,(j_1 + m_1)!}{(2j_1)!\,(-j_1 + j_2 + j)!\,(j_2 - j + m_1)!\,(j_1 - m_1)!} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1, j_2\, j - j_1 \mid jj \rangle \tag{60-2}$$

上式は複雑に見えるが, 式(56)から式(59)までの積をとる際に根号内に現れる多くの項の積を階乗で表せば容易に導くことができる。Clebsch–Gordan 係数の規格直交性(式(37)または式(38))から，式(60)-1は

$$\sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} \left| \langle j_1 m_1, j_2\, j - m_1 \mid jj \rangle \right|^2 = 1 \tag{61}$$

となるから，式(60)-2について

$$\left|\langle j_1 j_1, j_2\, j-j_1 \mid jj\rangle\right|^2 \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_2+j-m_1)!\,(j_1+j_2-j)!\,(j_1+m_1)!}{(2j_1)!\,(-j_1+j_2+j)!\,(j_2-j+m_1)!\,(j_1-m_1)!} \tag{62)-1}$$

$$=\left|\langle j_1 j_1, j_2\, j-j_1 \mid jj\rangle\right|^2 \frac{(j_1+j_2-j)!}{(2j_1)!\,(-j_1+j_2+j)!} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_1+m_1)!\,(j_2+j-m_1)!}{(j_2-j+m_1)!\,(j_1-m_1)!} = 1 \tag{62)-2}$$

が成立する。ここで，数学公式

$$\sum_s \frac{(a+s)!\,(b-s)!}{(c+s)!\,(d-s)!} = \frac{(a+b+1)!\,(a-c)!\,(b-d)!}{(c+d)!\,(a+b-c-d+1)!} \tag{63}$$

を利用して，$a = j_1$, $b = j_2 + j$, $c = j_2 - j$, $d = j_1$, $s = m_1$とおけば，式(62)の和の部分を

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_1+m_1)!\,(j_2+j-m_1)!}{(j_2-j+m_1)!\,(j_1-m_1)!} = \frac{(j_1+j_2+j+1)!\,(j_1-j_2+j)!\,(-j_1+j_2+j)!}{(j_1+j_2-j)!\,(2j+1)!} \tag{64}$$

と変形することができるから，式(62)より

$$\left|\langle j_1 j_1, j_2\, j-j_1 \mid jj\rangle\right|^2 = \left[\frac{(2j_1)!\,(2j+1)!}{(j_1+j_2+j+1)!\,(j_1-j_2+j)!}\right] \tag{65}$$

が得られる。通常の位相のとり方に従って(言い換えると，$m = j = j_1 + j_2$のとき+1という実数になるように位相をとる)，

$$\langle j_1 j_1, j_2\, j-j_1 \mid jj\rangle = \left[\frac{(2j_1)!\,(2j+1)!}{(j_1+j_2+j+1)!\,(j_1-j_2+j)!}\right]^{1/2} \tag{66}$$

が得られる。これで(やっと)，$m = j$かつ$m_1 = j_1$の Clebsch–Gordan 係数を決めることができた。次に，式(66)の$\langle j_1 j_1, j_2\, j-j_1 \mid jj\rangle$を式(59)に代入すれば，$\langle j_1\, j_1-1, j_2\, j-j_1+1 \mid jj\rangle$が得られる。続けて，$\langle j_1\, j_1-1, j_2\, j-j_1+1 \mid jj\rangle$から式(58)によって$\langle j_1\, j_1-2, j_2\, j-j_1+2 \mid jj\rangle$が得られる。これを順次繰り返せば，$m = j$をもつ$\langle j_1 m_1, j_2\, j-m_1 \mid jj\rangle$をすべて決定することができる。こうして，$m_1$の可能な値($m_1 = -j_1$，$-j_1+1$,…，$j_1-1$，$j_1$)に対する$\langle j_1 m_1+1, j_2\, j-m_1-1 \mid jj\rangle$および$\langle j_1 m_1, j_2\, j-m_1 \mid jj\rangle$が得られれば，これらを式(51)の右辺(<u>下符号</u>)にある Clebsch–Gordan 係数部分に代入して，$m = j - 1$をもつ係数$\langle j_1 m_1, j_2\, j-m_1-1 \mid j\, j-1\rangle$を決定することが可能になる。$m$の値を変えて順次計算すれば，すべての Clebsch–Gordan 係数が得られる。Clebsch–Gordan 係数をあらわな関数形で書き表すと次式になる。

$$
\begin{aligned}
&\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid jm \rangle \\
&= \delta_{m_1+m_2,m} \left[ \frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!\,(j_1-j_2+j)!\,(-j_1+j_2+j)!}{(j_1+j_2+j+1)!} \right]^{1/2} \\
&\quad \times \left[ (j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!\,(j_2+m_2)!\,(j_2-m_2)!\,(j+m)!\,(j-m)! \right]^{1/2} \\
&\quad \times \sum_z (-1)^z \frac{1}{z!\,(j_1+j_2-j-z)!\,(j_1-m_1-z)!\,(j_2+m_2-z)!\,(j-j_2+m_1+z)!\,(j-j_1-m_2+z)!}
\end{aligned}
\tag{67}
$$

ただし，$z$ は整数であり，$z$ についての和は，階乗をとる数が負にならない範囲でとる。式(67)は1942年に Racah[1]が群論的な方法によらないで導出したものである。Clebsch–Gordan 係数のあらわな式を最初に導出したのは Wigner[2]で，彼は1931年に群論的な方法で導出した。Waerden[3]は1932年に類似ながら少し異なる方法で導出した。その他の導出法としては，Majumdar[4], Schwinger[5], Sharp[6]らによるものがある。

Clebsch–Gordan 係数の間には，

$$
\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_1 -m_1, j_2 -m_2 \mid j_3 -m_3 \rangle \tag{68-1}
$$

$$
= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_2 m_2, j_1 m_1 \mid j_3 m_3 \rangle \tag{68-2}
$$

のような多くのいわゆる対称関係がある。このような Clebsch–Gordan 係数同士の関係や係数自身をすっきりと記述するために欠かせないものとして，「Wigner 3-$j$ symbol」がある。これは，Winger が1940年に導入したもので[7]，Clebsch–Gordan 係数と次のように結ばれる。

$$
\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} \left\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \middle| j_3 -m_3 \right\rangle \tag{69}
$$

または，

$$
\left\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \middle| j_3 m_3 \right\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m_3} (2j_3+1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \tag{70}
$$

---

[1] G. Racah, *Phys. Rev.*, **62**, 438 (1942).

[2] E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic Press, New York, 1959). 原本は E. P. Wigner, *Gruppentheorie* (Frederick Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1931).

[3] B. L. van der Waerden, *Der Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1932).

[4] S. D. Majumdar, *Progr. Theor. Phys.*, **20**, 798 (1958).

[5] J. Schwinger, *On Angular Momentum* (USAEC Report NYO-3071, 1952) reprinted in *Quantum Theory of Angular Momentum*, ed. by L. C. Biedenharn and H. van Dam (Academic Press, New York, 1965).

[6] R. T. Sharp, *Am. J. Phys.*, **28**, 116 (1960).

[7] 1940 年の時点では未出版。正式出版は，E. P. Wigner, *On the matrices which reduce the Kronecker products of representation of Simple Reducible groups*, ed. by L. C. Biedenharn and H. van Dam, *Quantum Theory of Angular Momentum* (Academic Press, New York, 1965).

表 1. $j_1$ と $j_2$ =1/2 の coupling に関する Clebsch–Gordan 係数

| | $m_2 = 1/2$ | $m_2 = -1/2$ |
|---|---|---|
| $j = j_1 + 1/2$ | $\left[\dfrac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2}$ | $\left[\dfrac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2}$ |
| $j = j_1 - 1/2$ | $-\left[\dfrac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2}$ | $\left[\dfrac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2}$ |

先に紹介した Zare や Edmonds の本にも，3-$j$ symbol の性質や計算方法が詳しく論じられているが，本 monograph の目的からはずれるので，これ以上立ち入ることはせず，以降では Clebsch–Gordan 係数の具体的な値と役割を見ていくことにする。

2つの角運動量 $j_1, j_2$ のカップリング(結合)の結果生じる1つの $j$ のうち $z$ 成分(射影量子数)が $m$ である固有関数$|jm\rangle$ を uncoupled representation$|j_1m_1, j_2m_2\rangle$ の線形結合で表そうとするとき，式(67)を使うのは面倒であるから，表1に示すような Clebsch–Gordan 係数の表を利用するとよい[1]。

### 3.2 Clebsch–Gordan 係数の具体例

§0で述べた2電子スピン系を再び考えてみよう。2つのスピンをこれまで用いてきた記号で表すと，$j_1 = 1/2$，$j_2 = 1/2$ となる。ベクトル和の triangle condition により，この2つのスピン角運動量が結合してできあがる全角運動量量子数 $j$ は $j = 1, 0$ である[2]。$j = 1$ に対しては $m = 1, 0, -1$ を，$j = 0$ に対しては $m = 0$ をとることができる。これら4つは coupled representation であり，$|jm\rangle$ 表記をすると，

$$|11\rangle,\ |10\rangle,\ |1-1\rangle,\ |00\rangle \tag{71}$$

となる。一方，それぞれのスピンの $m_1$ および $m_2$ が 1/2 (これを通常，$\alpha$ と書く)または $-1/2$ (これを通常，$\beta$ と書く)である場合に対応して4つの uncoupled representation があり，$|j_1m_1, j_2m_2\rangle$ 表記をすると，

$$\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{72}$$

となる。これら4つは，多くの成書で目にする $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ に対応しているので，以下では適宜，$|\alpha\alpha\rangle$，$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$，$|\beta\beta\rangle$ と記す。ここでの問題は，式(71)のそれぞれの関数を式(72)

[1] たとえば，R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1988)の Table2.4 や A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957)の Table 5.2 など。数表の情報は，L. C. Biedenharn, J. D. Louck, *Angular Momentum in Quantum Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1981)にまとめられている。

[2] 全角運動量を導入するということは，電子間反発を考慮することを意味している。

の4つの関数を用いてどう表すかということである。

たとえば，Clebsch–Gordan 係数の表1には，$j_2 = 1/2$，つまり

$$\left\langle j_1 m_1, \frac{1}{2}\, m_2 \middle| jm \right\rangle \tag{73}$$

に対する式が与えられている。いまは$j_1$も1/2 であるから，

$$\left\langle \frac{1}{2}\, m_1, \frac{1}{2}\, m_2 \middle| jm \right\rangle \tag{74}$$

と書け，$j$は$j = j_1 + 1/2 = 1$，$j = j_1 - 1/2 = 0$の2つの値をとる(それぞれ，表1の第2行と第3行に対応)。

まず，$|jm\rangle = |11\rangle$については，$j = 1$であるから表1の第2行($j = j_1 + 1/2$)が対応する。$m_2 = 1/2$のときには，$m = m_1 + m_2 = 1$より$m_1 = 1/2$である。$m_2 = -1/2$のときには，$m_1$の最大値が1/2 であるため, $m = 1$を実現することができない($j_1 = 1/2$であるから, $m_1$は3/2をとることができない)。したがって，表の第2行第2列の係数のみが必要である。具体的に計算すると，

$$\left\langle \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \middle| 11 \right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 1 + 1/2}{2(1/2) + 1}\right]^{1/2} = \left(\frac{2}{2}\right)^{1/2} = 1 \tag{75}$$

試しに，(0になるとわかっているが)第2行第3列の値を計算してみると，

$$\left\langle \frac{1}{2}\, m_1, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 1\,1 \right\rangle = \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 - 1 + 1/2}{2(1/2) + 1}\right]^{1/2} = \left(\frac{0}{2}\right)^{1/2} = 0 \tag{76}$$

となり，いかなる(可能な)$m_1$に対しても0になることがわかる。したがって，

$$|11\rangle = \left\langle \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \middle| 11 \right\rangle \left| \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \right\rangle \tag{77}$$

つまり，

$$|11\rangle = |\alpha\alpha\rangle \tag{78}$$

となる。

次に，$|jm\rangle = |10\rangle$について考える。この場合も$j = 1$であるから，表1の第2行が対象となるが，$(m_1, m_2) = (-1/2, 1/2)$と$(m_1, m_2) = (1/2, -1/2)$両方の寄与があるから，表1の第2行の第2列と第3列の両方を計算する必要がある。

$$\left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 0 + 1/2}{2(1/2) + 1}\right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{79}$$

$$\left\langle \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle = \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 - 0 + 1/2}{2(1/2) + 1}\right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{80}$$

したがって，

$$|10\rangle = \left\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|10\right\rangle \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\middle|10\right\rangle \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \tag{81-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \tag{81-2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\beta\alpha\rangle \tag{81-3}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \tag{81-4}$$

となる。$|jm\rangle = |1-1\rangle$ に関しては，表1の第2行第3列のみが関係し，

$$\left\langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|1-1\right\rangle = \left[\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2+1+1/2}{2(1/2)+1}\right]^{1/2} = \left(\frac{2}{2}\right)^{1/2} = 1 \tag{82}$$

したがって，

$$|1-1\rangle = \left\langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|1-1\right\rangle \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle = \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{83}$$

つまり，

$$|1-1\rangle = |\beta\beta\rangle \tag{84}$$

となる。以上3つの関数の $j$ はすべて1であり triplet(3重項)を形成している。

最後に，$j = 0$をもつ$|00\rangle$ については，表1の第3行( $j = j_1 - 1/2$ )が関係し，$(m_1, m_2) = (-1/2, 1/2)$ と $(m_1, m_2) = (1/2, -1/2)$ の寄与があるから，それぞれを計算して，

$$\left\langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\middle|00\right\rangle = -\left[\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2} = -\left[\frac{1/2-0+1/2}{2(1/2)+1}\right]^{1/2} = -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{85}$$

$$\left\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|00\right\rangle = \left[\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2} = \left[\frac{1/2+0+1/2}{2(1/2)+1}\right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{86}$$

したがって，

$$|00\rangle = \left\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|00\right\rangle \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\middle|00\right\rangle \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \tag{87-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \tag{87-2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\beta\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\beta\alpha\rangle \tag{87-3}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \tag{87-4}$$

となる。これが singlet(1重項; $j = 0$)である。以上のことから，多くの本で述べられている2電子スピン系の固有関数をその直積表現の線形結合で形成する際の係数が Clebsch–Gordan 係数であることが理解できたであろう。

3.1で示した行列表現(式(39))を2電子スピン系に適用すると，

$$(|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle) = (|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{88}$$

と表される。右辺の正方行列は確かに unitary 行列(直交行列)であり，異なる列同士あるいは行同士の内積は0であるから直交しており，1つの列自身あるいは行自身の内積は1に規格化されている。

## §4 Step-down operator(下降演算子)による固有関数の決定

### 4.1　2電子系のスピン関数

§3では, Clebsch–Gordan 係数の表を利用して uncoupled representation から coupled representation を形成したが，別のやり方として step-down (または step-up) operator を用いる方法がある[1]。Step-down operator や step-up operator は式(3)で見たように，作用した関数の射影量子数を1だけ減少させたり増加させたりする“機能”をもっている。これを利用して，たとえば，$|jj\rangle$ に $J_-$ を作用させれば，(係数は付くとしても) $|j\,j-1\rangle$ を作ることができるはずであり，さらに $|j\,j-1\rangle$ に $J_-$ を作用させると $|j\,j-2\rangle$ が得られるはずである。これを順次行えば, すべての可能な $m$ について $|jm\rangle$ を決めることが可能になる。(当然ながら，$|j\ -j\rangle$ から始めてもよく，その場合は step-up operator で $m$ を順次増加させていけばよい。)以下ではまず，2電子スピン系に対して適用する。

3.2で見たように，2電子スピン系の coupled representation(既約表現) $|jm\rangle$ は,

$$|11\rangle,\ |10\rangle,\ |1-1\rangle,\ |00\rangle \tag{89}$$

である。また，uncoupled representation(直積表現) $|j_1m_1, j_2m_2\rangle$ は,

$$\left|\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right\rangle,\ \left|\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{90}$$

であり，これらは，$|\alpha\alpha\rangle$，$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$，$|\beta\beta\rangle$ である($m$ の値は，$|\alpha\alpha\rangle$，$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$，$|\beta\beta\rangle$

[1] Step-up operator や step-down operator を利用することは，N. M. Gray と L. A. Mills が *Phys. Rev.*, **38**, 248 (1931)で提案した。

の順に1, 0, 0, −1)。Coupled representation でも uncoupled representation でも，$m$ = 1, −1はそれぞれ1回しか現れていないが，$m$ = 0は2回現れている。したがって，次のように考えることができる。4つの uncoupled representation のうち，$m$ = 1, −1に対応する$\alpha\alpha$と$\beta\beta$は，($m = m_1 + m_2$でなければならないから)coupled representation と次のように1対1に対応している。

$$|11\rangle = |\alpha\alpha\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle, \qquad |1-1\rangle = |\beta\beta\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{91}$$

つまり，uncoupled representation がそのまま結合後の固有関数となっている。一方，uncoupled representation の中に2個存在する $m = 0$ の関数$|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ はどのように coupled representation の$|10\rangle$ と$|00\rangle$ に対応させればよいであろうか。この対応を考える前に，そもそも関数$|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ が，それぞれ単独でスピン角運動量演算子$\boldsymbol{S}^2$の固有関数になっているかどうかチェックしておこう[1]。いま，$\boldsymbol{J} \equiv \boldsymbol{S}$とすると，$\boldsymbol{J}^2$は式(22)より，

$$\boxed{\boldsymbol{J}^2 = J_{\mp}J_{\pm} + J_z(J_z \pm 1)} \tag{92}$$

と表すことができ，符号別に記せば，

$$\boldsymbol{J}^2 = J_+J_- + J_z^2 - J_z \tag{93}$$

または，

$$\boldsymbol{J}^2 = J_-J_+ + J_z^2 + J_z \tag{94}$$

である。そこで，$\boldsymbol{J}^2$ (式(93))を関数$|\alpha\beta\rangle$ に作用させてみる。

$$\boldsymbol{J}^2\,|\alpha\beta\rangle = (J_+J_- + J_z^2 - J_z)|\alpha\beta\rangle \tag{95}$$

において，

$$J_-\,|\alpha\beta\rangle = (J_{1-} + J_{2-})|\alpha\beta\rangle = \underbrace{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)}}_{1}\,|\beta\beta\rangle = |\beta\beta\rangle \tag{96}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|\alpha\beta\rangle = J_+\,|\beta\beta\rangle = (J_{1+} + J_{2+})|\beta\beta\rangle \tag{97-1}$$

[1] 関数$|jm\rangle$ は，角運動量演算子$\boldsymbol{J}$ (軌道$\boldsymbol{L}$あるいはスピン$\boldsymbol{S}$)の固有関数ではない(演算子$J_x, J_y, J_z$ のうち 1 つだけ(通常は$J_z$を選択する)が固有値 $m$ をもつ固有関数となる)が，演算子$\boldsymbol{J}^2$ の固有関数である($\boldsymbol{J}^2\,|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle$)。したがって，角運動量演算子の固有関数かどうかの検証には$J_z$および$\boldsymbol{J}^2$ を用いる。$J_z$ の固有関数であれば量子数 $m$ が決まり，$\boldsymbol{J}^2$ の固有関数であれば量子数 $j$ が決まる。

$$= \underbrace{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)}}_{1} |\alpha\beta\rangle + \underbrace{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)+\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)}}_{1} |\beta\alpha\rangle \tag{97-2}$$

$$= |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \tag{97-3}$$

となる[1]。また，

$$J_z |\alpha\beta\rangle = (J_{1z} + J_{2z})|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\beta\rangle - \frac{1}{2}|\alpha\beta\rangle = 0 \tag{98}$$

および

$$J_z^2 |\alpha\beta\rangle = 0 \tag{99}$$

であるから，式(95)の結果は

$$\boldsymbol{J}^2 |\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \tag{100}$$

となる。したがって，関数$|\alpha\beta\rangle$は演算子$\boldsymbol{J}^2$ (= $\boldsymbol{S}^2$)の固有関数ではない。もう1つの関数$|\beta\alpha\rangle$に$\boldsymbol{J}^2$を作用させても式(100)と同じ結果になり，関数$|\alpha\beta\rangle$と$|\beta\alpha\rangle$はそのままでは coupled representation を表す固有関数になっていないことがわかる。単独で固有関数になれないとすれば，$|\alpha\beta\rangle$と$|\beta\alpha\rangle$を組み合わせて[2]，coupled representation の$m=0$の関数($|10\rangle$と$|00\rangle$)を作る必要がある(つまり，$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$は，$|10\rangle$，$|00\rangle$を作るための“材料”(基底関数)である)。以下では，下降演算子を用いる方法により，$|10\rangle$と$|00\rangle$を$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$の線形結合で表す方法を示す。

まず，固有関数であることがわかっている$|11\rangle$ (式(91))の<u>左辺</u>に下降演算子$J_-$を作用させると，式(3)より

$$J_- |11\rangle = \sqrt{1(1+1)-1(1-1)}\,|10\rangle = \sqrt{2}\,|10\rangle \tag{101}$$

となる。一方，式(91)の<u>中辺</u>($|\alpha\alpha\rangle$)に$J_-$つまり$J_{1-}+J_{2-}$を作用させると，$J_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$であるから，

$$(J_{1-}+J_{2-})|\alpha\alpha\rangle = |\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\rangle \tag{102}$$

となる。これと式(101)が等しいから，

$$\sqrt{2}\,|10\rangle = |\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\rangle \tag{103}$$

すなわち，

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\rangle) \tag{104}$$

---

[1] $J_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$および$J_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$は後述の議論でも頻繁に利用するので，覚えておくと便利がよい。

[2] 根拠を示さないまま，「和と差をとって線形結合すると…」と解説しているテキストもあるが，なぜ和と差が適当であるかを理解することが大切である。

が得られる。$|11\rangle$ と $|1-1\rangle$ はすでに得ているから(式(91))，これで $j = 1$に含まれる関数はすべて決定したことになる(当然ながら，$|10\rangle$ に $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ を作用させても $|1-1\rangle$ が得られるが，そこまでする必要はない)。以上，式(91)と式(104)で与えられる3つの関数が triplet のスピン固有関数である。

まだ固有関数形を決定していない関数は $|00\rangle$ であるが，これは，固有関数同士の直交性にもとづいて決定することができる[1]。$m = 0$の関数の基底である $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の線形結合で $|00\rangle$ が形成されるから，

$$|00\rangle = a\,|\alpha\beta\rangle + b\,|\beta\alpha\rangle \tag{105}$$

とおき，すでに得られた $j = 1$の固有関数 $|10\rangle$ との内積をとる。$|11\rangle$ および $|1-1\rangle$ と $|00\rangle$ の内積は $a$ と $b$ の関係を得ることには使えないが[2]，$|10\rangle$ との内積

$$\langle 10\,|\,00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a\langle\alpha\beta\,|\,\alpha\beta\rangle + b\langle\alpha\beta\,|\,\beta\alpha\rangle + a\langle\beta\alpha\,|\,\alpha\beta\rangle + b\langle\beta\alpha\,|\,\beta\alpha\rangle) \tag{106-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(a + 0 + 0 + b) \tag{106-2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) = 0 \tag{106-3}$$

が $a = -b$ を与え，これと $|00\rangle$ 自身の規格化

$$a^2 + b^2 = 1 \tag{107}$$

から，

$$a = \pm\frac{1}{\sqrt{2}},\quad b = \mp\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{108}$$

が得られる(ここでも，$a$ と $b$ を実数とする位相を採用した)。したがって，

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \tag{109}$$

となる(固有関数全体の符号は，位相を反映しているだけであり，物理的な意味を変えるものではないので，式(108)の符号のいずれの組み合わせを用いてもよい)。以上で，すべての coupled representation を uncoupled representation を用いて表すことができた。

### 4.2　2電子系の軌道関数とスピン関数

ここまでは，一種類の関数(スピン)のみに目を向けた話であったが，現実には，注目してい

---

[1] $J_-$ は $|jm\rangle$ の $m$ の値を 1 減じる演算子であり $j$ の値は変えないから，$J_-$ を用いて $|10\rangle$ から $|00\rangle$ を作ることはできない。

[2] $|11\rangle$ と $|1-1\rangle$ は $a$ と $b$ の値によらず $|00\rangle$ と直交するので，$a$ と $b$ の関係式を得ることができない。

る系(電子配置)に対して軌道関数とスピン関数を同時に考えた[1]固有関数を構築する必要がある。そこで，以下では具体的に軌道に電子を入れて考えていく。電子配置として sp，つまり $l_1 = 0$と $l_2 = 1$の電子2個の系を考える。

まず，coupled representation を作る[2](電子同士の相互作用として，電子間反発相互作用を考慮する)。軌道については，

$$L = 1 \tag{110}$$

のみ，スピンについては，

$$S = 1, 0 \tag{111}$$

であるから($L$ は前期道角運動量量子数，$S$ は全スピン角運動量量子数)，$^3$P と $^1$P 状態が1つずつあることがわかる。全状態数は，$(3\times3)+(1\times3)=12$ 個であり，これらをまとめたものが表

表 2. sp 電子配置の coupled representation とその分類

| Term | Coupled representation | $(M_L, M_S)$ | ※ |
|---|---|---|---|
| $^3$P | $\Psi_1 = \lvert L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle$ | (1, 1) | 単独 |
| | $\Psi_2 = \lvert L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$ | (1, 0) | ○ |
| | $\Psi_3 = \lvert L=1, S=1, M_L=1, M_S=-1\rangle$ | (1, −1) | 単独 |
| | $\Psi_4 = \lvert L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle$ | (0, 1) | 単独 |
| | $\Psi_5 = \lvert L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle$ | (0, 0) | △ |
| | $\Psi_6 = \lvert L=1, S=1, M_L=0, M_S=-1\rangle$ | (0, −1) | 単独 |
| | $\Psi_7 = \lvert L=1, S=1, M_L=-1, M_S=1\rangle$ | (−1, 1) | 単独 |
| | $\Psi_8 = \lvert L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle$ | (−1, 0) | □ |
| | $\Psi_9 = \lvert L=1, S=1, M_L=-1, M_S=-1\rangle$ | (−1, −1) | 単独 |
| $^1$P | $\Psi_{10} = \lvert L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle$ | (1, 0) | ○ |
| | $\Psi_{11} = \lvert L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle$ | (0, 0) | △ |
| | $\Psi_{12} = \lvert L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle$ | (−1, 0) | □ |

※ $(M_L, M_S)$が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には，同じ$(M_L, M_S)$をもつ関数に記号(○，△，□)を付けてある。

[1] 同時に考えるといっても，ここでは，スピン-軌道相互作用(***L***-***S*** カップリング)を考慮するわけではなく，軌道角運動量 ***L*** とスピン角運動量 ***S*** をそれぞれ独立に扱うことに注意する。言い換えると，***L*** · ***S*** = 0 として考えるということである。

[2] 電子同士の相互作用として，電子間反発相互作用を考慮する。

2である。なお，ここでは，$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ のカップリングを考慮するわけではないので，coupled representation の表記としては，本来，$|L\,M_L\rangle|S\,M_S\rangle$ あるいは $|L\,M_L, S\,M_S\rangle$ が適当であるが，これらの表記は uncoupled representation に似ているため混乱する可能性があるので，$|L, S, M_L, M_S\rangle$ 型の表記を用いることにする(例：$|L=1, S=1, M_L=0, M_S=-1\rangle$)。

最初に，coupled representation を $M_L$ および $M_S$ の値で分類する。先の電子スピンの例では, $m$ だけによる分類で十分であったが, ここでは軌道とスピンを同時に考えているので, 2つの量子数 $M_L$, $M_S$ により分類する必要がある。表2からわかるように, $(M_L, M_S)$ = (1, 1), (1, −1), (0, 1), (0, −1), (−1, 1), (−1, −1) の6個，つまり $M_S \neq 0$ の関数は1回しか現れていない。一方，(1, 0), (0, 0), (−1, 0) の3種類は2回現れている。2電子スピン系の場合と同様に, 1回しか現れないものは，uncoupled representation と coupled representation が1対1に対応し，2回(以上)現れるものは，同じ $(M_L, M_S)$ の値をもつ uncoupled representation が線形結合されて coupled representation を形成することになる。

次に，uncoupled representation を作ろう。それぞれの電子の射影量子数は，軌道に関しては,

$$m_{l_1} = 0, \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \tag{112}$$

表 3. sp 電子配置の uncoupled representation とその分類

| Uncoupled representation | | $(M_L, M_S)$ | ※ |
|---|---|---|---|
| $\varphi_1 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=1, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ 1^+\rangle$ | (1, 1) | 単独 |
| $\varphi_2 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=1, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- 1^-\rangle$ | (1, −1) | 単独 |
| $\varphi_3 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=0, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ 0^+\rangle$ | (0, 1) | 単独 |
| $\varphi_4 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=0, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- 0^-\rangle$ | (0, −1) | 単独 |
| $\varphi_5 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=-1, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ -1^+\rangle$ | (−1, 1) | 単独 |
| $\varphi_6 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=-1, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- -1^-\rangle$ | (−1, −1) | 単独 |
| $\varphi_7 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=1, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ 1^-\rangle$ | (1, 0) | ○ |
| $\varphi_8 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=1, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- 1^+\rangle$ | (1, 0) | ○ |
| $\varphi_9 = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=0, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ 0^-\rangle$ | (0, 0) | △ |
| $\varphi_{10} = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=0, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- 0^+\rangle$ | (0, 0) | △ |
| $\varphi_{11} = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=1/2, m_{l_2}=-1, m_{s_2}=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^+ -1^-\rangle$ | (−1, 0) | □ |
| $\varphi_{12} = \lvert m_{l_1}=0, m_{s_1}=-1/2, m_{l_2}=-1, m_{s_2}=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 0^- -1^+\rangle$ | (−1, 0) | □ |

※ $(M_L, M_S)$が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には，同じ$(M_L, M_S)$をもつ関数に記号を付けてある。記号(○，△，□)は表 2 に示した記号に対応している。

スピンに関しては,

$$m_{s_1} = 1/2, -1/2, \quad m_{s_2} = 1/2, -1/2 \tag{113}$$

である。したがって，表3に示した$(1\times 2)\times(3\times 2)=12$個の uncoupled representation がある。表3の12個の関数のうち，$(M_L, M_S)$の値が1回しか現れないものは6個あり(表中に「単独」と記したもの)，表2との対応から，それら6個の関数は$^3$P に含まれる $M_S \neq 0$の固有関数となっていることがわかる($\Psi_1 = \varphi_1$，$\Psi_3 = \varphi_2$，$\Psi_4 = \varphi_3$，$\Psi_6 = \varphi_4$，$\Psi_7 = \varphi_5$，$\Psi_9 = \varphi_6$)。$M_S = 0$をもつ3個の関数($\Psi_2$，$\Psi_5$，$\Psi_8$)が得られれば，$^3$P のすべての関数を決定することができる。なお，uncoupled representation の表記としては，本来，$|l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}\rangle |s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}\rangle$あるいは$|l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}, s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}\rangle$と書くべきであるが，これらは冗長なので，以下では，

$$|m_{l_1}{}^{m_{s_1}}\ m_{l_2}{}^{m_{s_2}}\rangle \qquad (m_{s_1}, m_{s_2}\text{は}1/2, -1/2\text{を}+, -\text{で表記}) \tag{114}$$

型の表記を用いる(例 : $|0^- 1^+\rangle$)。$l_1 = 0$, $l_2 = 1$, $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$ はすべての関数に共通の固定値なので表記しなくても問題はない。

まず，$\Psi_2 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$を得るために，(単独ゆえに)固有関数とわかっている$\Psi_1 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle = |0^+ 1^+\rangle = \varphi_1$にスピン下降演算子$S_-$を作用させる。$S_-\Psi_1$は，$\sqrt{S(S+1)-M_S(M_S-1)} = \sqrt{1(1+1)-1(1-1)} = \sqrt{2}$ より，

$$S_-\Psi_1 = S_- |L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle \tag{115-1}$$

$$= \sqrt{2}\,|L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle = \sqrt{2}\,\Psi_2 \tag{115-2}$$

同時に，$S_-\varphi_1$は，$S_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$，つまり$S_-|{}^+\rangle = |{}^-\rangle$より，

$$S_-\varphi_1 = (S_{1-} + S_{2-})|0^+ 1^+\rangle = |0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \tag{116}$$

したがって,

$$\Psi_2 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle \tag{117-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_8 + \varphi_7) \tag{117-2}$$

となる。

次に$\Psi_5 = |L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle$を得るには2つの方法がある。1つは$\Psi_4 = |L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle$に<u>スピン</u>下降演算子$S_-$を作用させる方法であり，もう1つは，直前に得た式(117)の$\Psi_2 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$に<u>軌道</u>下降演算子$L_-$を作用させる方法である。ここでは念のために，いずれの方法でも同じ関数$\Psi_5$が得られることを確認しよう。まず，$\Psi_4 = |L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle = |0^+ 0^+\rangle = \varphi_3$にスピン下降演算子$S_-$を作用させると,

$$S_-\Psi_4 = S_- |L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle \tag{118-1}$$

$$= \sqrt{2}\,|\,L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle = \sqrt{2}\,\Psi_5 \qquad (118)\text{-}2$$

および

$$S_-\varphi_3 = (S_{1-}+S_{2-})\,|\,0^+0^+\rangle = |\,0^-0^+\rangle + |\,0^+0^-\rangle \qquad (119)$$

したがって，

$$\Psi_5 = |\,L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle \qquad (120)\text{-}1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,0^-0^+\rangle + |\,0^+0^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{10}+\varphi_9) \qquad (120)\text{-}2$$

が得られる。

一方，式(117)の $\Psi_2$ = $|\,L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$ = $(1/\sqrt{2})(|\,0^-1^+\rangle + |\,0^+1^-\rangle)$ = $(1/\sqrt{2})(\varphi_8+\varphi_7)$に軌道下降演算子$L_-$を作用させると，

$$L_-\Psi_2 = L_-\,|\,L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle \qquad (121)\text{-}1$$

$$= \sqrt{2}\,|\,L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle = \sqrt{2}\,\Psi_5 \qquad (121)\text{-}2$$

および

$$L_-\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_8+\varphi_7) = (L_{1-}+L_{2-})\frac{1}{\sqrt{2}}(|\,0^-1^+\rangle + |\,0^+1^-\rangle) \qquad (122)\text{-}1$$

$$= |\,0^-0^+\rangle + |\,0^+0^-\rangle \qquad (122)\text{-}2$$

したがって，

$$\Psi_5 = |\,L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle \qquad (123)\text{-}1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,0^-0^+\rangle + |\,0^+0^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{10}+\varphi_9) \qquad (123)\text{-}2$$

となり，確かに，式(120)とまったく同じものが得られた。

表2に示した$^3$P の9個の関数のうちすでに8個を得たから，未決定の1個は$\Psi_8$ = $|\,L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle$である。$\Psi_8$は，$\Psi_7$ = $|\,L=1, S=1, M_L=-1, M_S=1\rangle$にスピン下降演算子を作用させるか，$\Psi_5$ = $|\,L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle$に軌道下降演算子を作用させれば得られるが，同じ結果になるはずなので，ここでは前者だけを示す。$\Psi_7$ = $\varphi_5$であるから，

$$S_-\Psi_7 = S_-\,|\,L=1, S=1, M_L=-1, M_S=1\rangle \qquad (124)\text{-}1$$

$$= \sqrt{2}\,|\,L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle = \sqrt{2}\,\Psi_8 \qquad (124)\text{-}2$$

および

$$S_-\varphi_5 = (S_{1-}+S_{2-})\,|\,0^+-1^+\rangle = |\,0^--1^+\rangle + |\,0^+-1^-\rangle \qquad (125)$$

したがって，

$$\Psi_8 = |L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle \tag{126)-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- -1^+\rangle + |0^+ -1^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{12} + \varphi_{11}) \tag{126)-2}$$

となる。以上で，$^3$P に含まれる9個の固有関数を得ることができた。

次は，$^1$P の固有関数3個である。これらの関数を得るには，すでに得た$^3$P の関数群との直交性を用いればよい。同じ$(M_L, M_S)$をもつ2個の関数同士は直交するから，まず，$(M_L, M_S)$ = (1, 0) の組について，$^1$P の

$$\Psi_{10} = |L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle \tag{127}$$

と$^3$P の中の$(M_L, M_S)$ = (1, 0) である$\Psi_2$(式(117))

$$\Psi_2 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle) \tag{128}$$

の直交性を利用する。$\Psi_{10}$を

$$\Psi_{10} = a|0^- 1^+\rangle + b|0^+ 1^-\rangle \tag{129}$$

とおくと，$\Psi_2$と$\Psi_{10}$の直交関係$\langle\Psi_2|\Psi_{10}\rangle$ = 0から $a = -b$ となり，規格化条件($a^2 + b^2 = 1$)と合わせて

$$\Psi_{10} = |L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle \tag{130)-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 1^+\rangle - |0^+ 1^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_8 - \varphi_7) \tag{130)-2}$$

が得られる。次に，$^1$P の$(M_L, M_S)$ = (0, 0)，つまり

$$\Psi_{11} = |L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle \tag{131}$$

について，$^3$P の$(M_L, M_S)$ = (0, 0) である$\Psi_5$(式(123))

$$\Psi_5 = |L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle) \tag{132}$$

との直交性を利用して，

$$\Psi_{11} = |L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle \tag{133)-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 0^+\rangle - |0^+ 0^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{10} - \varphi_9) \tag{133)-2}$$

となる。さらに，$\Psi_{12}$ = $|L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle$ についても同様に，$\Psi_8$(式(126))

$$\Psi_8 = |L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- -1^+\rangle + |0^+ -1^-\rangle) \tag{134}$$

との直交性から，

$$\Psi_{12} = |\, L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle \qquad (135)\text{-}1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,0^- -1^+\rangle - |\,0^+ -1^-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{12} - \varphi_{11}) \qquad (135)\text{-}2$$

が得られる。以上で得た12個の固有関数をまとめたものが表4である。このように，スピンと軌道に関するそれぞれの下降演算子を用いることで，順次系統的に固有関数表現を得ることができる。

こうして得られた関数は電子配置 sp により生じる電子状態を表す固有関数であるから，電子(Fermi 粒子)の交換に関して反対称化(逆符号になる)されていなければならない。そこで，$\Psi_1 = \varphi_1 = |\,0^+1^+\rangle$ の軌道と電子の番号(名称)を明示して $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ と書き(電子1の軌道 $m_{l_1}=0$ を $\phi_a$，スピン $m_{s_1}=1/2$ を $\alpha$，電子2の軌道 $m_{l_2}=1$ を $\phi_b$，スピン $m_{s_2}=1/2$ を $\alpha$ と記す)，電子1と2を交換すると，$\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)$ となる。これは交換前の $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ に

表 4. sp 電子配置の固有関数

| Term | 固有関数(表 2 の $\Psi_1$～$\Psi_{12}$ に対応) | | $(M_L, M_S)$ | $m$※ |
|---|---|---|---|---|
| $^3$P | $\Psi_1 = \|\, L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle$ | $= \|\,0^+1^+\rangle$ | (1, 1) | 2 |
| | $\Psi_2 = \|\, L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^-1^+\rangle + \|\,0^+1^-\rangle)$ | (1, 0) | 1 |
| | $\Psi_3 = \|\, L=1, S=1, M_L=1, M_S=-1\rangle$ | $= \|\,0^-1^-\rangle$ | (1, −1) | 0 |
| | $\Psi_4 = \|\, L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle$ | $= \|\,0^+0^+\rangle$ | (0, 1) | 1 |
| | $\Psi_5 = \|\, L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^-0^+\rangle + \|\,0^+0^-\rangle)$ | (0, 0) | 0 |
| | $\Psi_6 = \|\, L=1, S=1, M_L=0, M_S=-1\rangle$ | $= \|\,0^-0^-\rangle$ | (0, −1) | −1 |
| | $\Psi_7 = \|\, L=1, S=1, M_L=-1, M_S=1\rangle$ | $= \|\,0^+-1^+\rangle$ | (−1, 1) | 0 |
| | $\Psi_8 = \|\, L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^--1^+\rangle + \|\,0^+-1^-\rangle)$ | (−1, 0) | −1 |
| | $\Psi_9 = \|\, L=1, S=1, M_L=-1, M_S=-1\rangle$ | $= \|\,0^--1^-\rangle$ | (−1, −1) | −2 |
| $^1$P | $\Psi_{10} = \|\, L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^-1^+\rangle - \|\,0^+1^-\rangle)$ | (1, 0) | 1 |
| | $\Psi_{11} = \|\, L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^-0^+\rangle - \|\,0^+0^-\rangle)$ | (0, 0) | 0 |
| | $\Psi_{12} = \|\, L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})(\|\,0^--1^+\rangle - \|\,0^+-1^-\rangle)$ | (−1, 0) | −1 |

※ $m = M_J = M_L + M_S$

負号を付けた形ではないから，$\Psi_1 = |0^+1^+\rangle$ は正しい固有関数ではないと考えるのは誤りである。このような不都合が生じたのは，本来区別できない電子に番号を付けて，あたかも区別できるように扱ってしまったことが原因である。言い換えると，単純に，$|0^+1^+\rangle$ を $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ で置き換えたことが誤りであり，電子が区別できないことを考慮して $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ の電子1と2を入れ替えた配置 $\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)$ もはじめから同じ重みで寄与するように関数を作らなければならない。2つの関数を同じ重みで重ね合わせる方法はいろいろあるが，正しい組み合わせを自動的に与えてくれるのが Slater 行列式である[1]。つまり，

$$\Psi_1 = |0^+1^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \tag{136}$$

と表せば，右辺の展開から

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \tag{137-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\alpha(1)\alpha(2) \tag{137-2}$$

が得られ，この関数の電子1と2を入れ替えると，

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(2)\phi_b(1) - \phi_b(2)\phi_a(1)]\alpha(2)\alpha(1) \tag{138-1}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2) = -\Psi_1 \tag{138-2}$$

となるから，確かに反対称化されている。したがって，表3に書かれている12個の関数はそれぞれが1つの Slater 行列式に対応しているのである。

## §5 射影演算子(projection operator)による固有関数の決定

### 5.1 射影演算子

§4では下降演算子を用いて coupled representation を uncoupled representation の線形結合で表す手順を示したが，まったく別の方法として射影演算子(projection operator)を用いる方法がある[2]。射影演算子は1955年に Löwdin[3]が導入したもので，uncoupled representation に作用させるだけで，希望する coupled representation の固有関数が得られるという(恐ろしく)便利がいいものである[4]。この演算子は，群論(対称性)を応用して分子軌

---

[1] 組み合わせる関数の数が 3 つ以上の場合でも問題は生じない。

[2] 射影演算子を用いる固有関数の形成に関する完璧な解説が，J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960) 第 20, 21 章に記されている。

[3] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955).

[4] しかも，計算手順がシンプルで，直交性を利用する代数計算が不要という素晴らしい方法であるが，解説を記している日本語のテキストは少ない。

道を組み上げる際に，1つの基底(たとえば原子軌道)に作用させる演算子[1]と同様のはたらきをもつものである(正規直交関数群同士が unitary 変換で結ばれるという意味で本質的に同じものである)。Coupled representation が uncoupled representation の線形結合で表された段階で Clebsch–Gordan 係数が得られるから，射影演算子を用いれば，式(67)に示した Racah や Wigner の(複雑な)式を用いることなく，Clebsch–Gordan 係数を知ることができる。

演算子 $\boldsymbol{A}$ に対する $k$ 番目の固有値 $\omega_k$ をもつ固有関数を得るための射影演算子は次式で与えられる。

$$\boxed{P_k = \prod_{l \neq k} \left( \frac{\boldsymbol{A} - \omega_l}{\omega_k - \omega_l} \right)} \tag{139}$$

ここで，$l$ は，注目している固有値($\omega_k$)とは<u>異なる</u>固有値($\omega_l$)を指定する番号であり，積は $k$ 以外のすべての $l$ についてとる。$\boldsymbol{A}$ が演算子 $\boldsymbol{J}^2$ のときは，$\omega_k = j_k(j_k+1)$ であるから，$\boldsymbol{A}$ の $k$ 番目の固有値をもつ固有関数を得るための射影演算子は

$$P_k = \prod_{l \neq k} \left[ \frac{\boldsymbol{J}^2 - j_l(j_l+1)}{j_k(j_k+1) - j_l(j_l+1)} \right] \tag{140}$$

となる。ここで，$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}$ (軌道角運動量)であれば，$j_k$ を $L_k$ に置き換えた射影演算子 $P_k$ を $M_{L_k} = m_{l_1} + m_{l_2} + \ldots$ を満たす基底関数 $|\, l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}, \cdots \rangle$ に作用させれば，$L = L_k$ をもつ固有関数 $|\, L_k\, M_{L_k} \rangle$ が得られる。また，$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{S}$ (スピン角運動量)であれば，射影演算子 $P_k$ の $j_k$ を $S_k$ に置き換えて $M_{S_k} = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots$ を満たす $|\, s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}, \cdots \rangle$ に作用させれば，$S = S_k$ をもつ固有関数 $|\, S_k\, M_{S_k} \rangle$ が得られるのである。また，スピンと軌道を同時に考慮した固有関数 $|\, L_k\, M_{L_k}, S_k\, M_{S_k} \rangle$ を得るには($^1$D や$^3$P という固有関数の意味であり，スピン-軌道相互作用を考慮するという意味ではない)，それぞれの射影演算子部に分けて，$L = L_k$ と $S = S_k$ に対する固有関数を得るための演算子として

$$P_{L=L_k, S=S_k} = \prod_{l \neq k} \left[ \frac{\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)}{L_k(L_k+1) - L_l(L_l+1)} \right] \prod_{n \neq k} \left[ \frac{\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)}{S_k(S_k+1) - S_n(S_n+1)} \right] \tag{141}$$

を $M_{L_k} = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots$ および $M_{S_k} = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots$ を満たす $|\, l_1 m_{l_1}\, s_1 m_{s_1}, l_2 m_{l_2}\, s_2 m_{s_2}, \cdots \rangle$ に作用させればよい。さらにスピン-軌道相互作用を考慮して全角運動量 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ が $j = j_k$ をもつ固有関数を得るための演算子は，

[1] 中崎昌雄「分子の対称と群論」(東京化学同人, 1973)では“van Vleck の generating machine”，F. A. Cotton (中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善, 1980)(原著は，F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1971))では，“対称性適応線形結合(Symmetry Adapted Linear Combination; SALC)”という名称で呼ばれている。

$$P_k = \prod_{l \neq k}^{n} \left[ \frac{(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})^2 - j_l(j_l+1)}{j_k(j_k+1) - j_l(j_l+1)} \right] \tag{142}$$

という形になる。式(142)は，2つのベクトル $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ の合成を行うことを意味しており，この射影演算子により，異種の角運動量の結合に対する Clebsch–Gordan 係数を決定することができる。

### 5.2　2電子系のスピン関数

ここでは，射影演算子が固有関数を形成するためになぜ有効であるのかという原理はさておき[1](原理は§6で解説する)，まず，4.1で扱った2電子スピン系に対して，射影演算子を適用して固有関数を得る過程を眺め，その威力を体験してみることにしよう。

すでに示したように，2電子スピン系の coupled representation としての $j$ は1および0であり，$j = 1$ に対しては $m = 1, 0, -1$，$j = 0$ に対しては $m = 0$ の合計4つの関数($|11\rangle$，$|10\rangle$，$|1-1\rangle$，$|00\rangle$)がある(式(71))。一方，uncoupled representation には $|\alpha\alpha\rangle$，$|\alpha\beta\rangle$，$|\beta\alpha\rangle$，$|\beta\beta\rangle$ の4つがあり(式(72))，これらも $m$ で分類することができて，$m = 1, 0, 0, -1$ となっている。このとき，1つしか発生しない $m$(つまり $m = 1$ と $m = -1$)は coupled representation と coupled representation が1対1に対応しているから，射影演算子を利用する必要はない(射影演算子を作用させても，結局，同じ関数が得られる)。したがって，式(91)同様に

$$|11\rangle = |\alpha\alpha\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle \quad \text{および} \quad |1-1\rangle = |\beta\beta\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{143}$$

である。一方，$m = 0$ には2つの関数($|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$)が含まれているから，$|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ に射影演算子を作用させて，$|10\rangle$ および $|00\rangle$ が得られることを確認してみよう。

まず，$j = 1$ に対する射影演算子を作る。$\boldsymbol{J}^2$ の固有値を与える $j$ は1と0の2つだけなので，式(140)で $j_k = 1, j_l = 0$ とおいて，

$$P_{j=1} = \frac{\boldsymbol{J}^2 - 0(0+1)}{1(1+1) - 0(0+1)} = \frac{\boldsymbol{J}^2}{2} \tag{144}$$

を得る。§6で述べるように，射影演算子の分母の因子は無視して進めてよいから(得られた関数を最後に規格化すればよい)，$P_{j=1} = \boldsymbol{J}^2$ として計算してよい。したがって，$P_{j=1}|\alpha\beta\rangle = \boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\rangle$ となる。$\boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\rangle$ はすでに式(100)で得ており，

$$P_{j=1}|\alpha\beta\rangle = \boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \tag{145}$$

であるから，これを規格化して

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \tag{146}$$

[1] 原理よりもテクニックを優先することは厳禁であるが，まず使ってみて“動作”と“機能”を体験すると，原理の理解が容易になる場合もある。

が(一瞬で)得られる。

4.1では，$|00\rangle$ を得るために規格直交性を利用したが，ここではひきつづき射影演算子を利用する。$j = 0$を得るための射影演算子は式(140)に $j_k = 0, j_l = 1$を代入した

$$P_{j=0} = \frac{\boldsymbol{J}^2 - 1(1+1)}{0(0+1) - 1(1+1)} = \frac{\boldsymbol{J}^2 - 2}{-2} \tag{147}$$

であるが，ここでも分母を無視して $P_{j=0} = \boldsymbol{J}^2 - 2$ としてよい。これを $m = 0$のメンバーの1つである $|\alpha\beta\rangle$ に作用させてみる。すでに $\boldsymbol{J}^2 |\alpha\beta\rangle$ の結果は得られているから(式(100))，これから $2|\alpha\beta\rangle$ を差し引いて，

$$P_{j=0} |\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle - 2|\alpha\beta\rangle = -|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \tag{148}$$

となる。これを規格化して，

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \tag{149}$$

が(やはり一瞬で)得られる。固有関数全体の符号(位相)は変えても構わないので，

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \tag{150}$$

と書いてよい。このように，射影演算子を用いると uncoupled representation の基底から coupled representation の固有関数を非常に容易に得ることができる。

### 5.3　3電子系のスピン関数

射影演算子の別の利点は，3つ以上の角運動量の場合でもその結合の結果を容易に得ることができることである。以下では，3電子スピン系に対して射影演算子を適用してみる。$j_1 = j_2 = j_3 = 1/2$ であるから，3電子スピン系の coupled representation は $j = 3/2, 1/2, 1/2$ をとる(まず，$\boldsymbol{J}_1$ と $\boldsymbol{J}_2$ を合成し，その結果に $\boldsymbol{J}_3$ を合成すればよい)。$m$ で分類するためにそれぞれの $j$ がとりうる $m$ を書き出すと，$(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$，$(1/2, -1/2)$，$(1/2, -1/2)$ となり，これをまとめたものが表5である。表5において1回しか現れない $m$ は，$m = 3/2$ と $-3/2$ であり，$m = 1/2$ と $-1/2$ はそれぞれ3回ずつ現れていることがわかる。一方，uncoupled representation を $m$ (= $m_1 + m_2 + m_3$)の値で分類すると，

$$m = 3/2 \quad : |\alpha\alpha\alpha\rangle \tag{151}$$

$$m = 1/2 \quad : |\alpha\alpha\beta\rangle, |\alpha\beta\alpha\rangle, |\beta\alpha\alpha\rangle \tag{152}$$

$$m = -1/2 \ : |\alpha\beta\beta\rangle, |\beta\alpha\beta\rangle, |\beta\beta\alpha\rangle \tag{153}$$

$$m = -3/2 \ : |\beta\beta\beta\rangle \tag{154}$$

となり，これをまとめたものが表6である。予想通り，$m = 3/2$ と $m = -3/2$ が1個ずつ現れており，それぞれがそのまま固有関数になっているので，わざわざ射影演算子を利用する必要

表 5. 3 電子スピン系の coupled representation とその分類

| $j$ | Coupled representation | | $m$ | ※ |
|---|---|---|---|---|
| $j=3/2$ | $\Psi_1 = \lvert j=3/2\ m=3/2\rangle$ | $\equiv \lvert 3/2\ 3/2\rangle$ | $3/2$ | 単独 |
| | $\Psi_2 = \lvert j=3/2\ m=1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 3/2\ 1/2\rangle$ | $1/2$ | ○ |
| | $\Psi_3 = \lvert j=3/2\ m=-1/2\rangle$ | $\equiv \lvert 3/2\ -1/2\rangle$ | $-1/2$ | △ |
| | $\Psi_4 = \lvert j=3/2\ m=-3/2\rangle$ | $\equiv \lvert 3/2\ -3/2\rangle$ | $-3/2$ | 単独 |
| $j=1/2$ | $\Psi_5 = \lvert j=1/2\ m=1/2\rangle_1$ | $\equiv \lvert 1/2\ 1/2\rangle_1$ | $1/2$ | ○ |
| | $\Psi_6 = \lvert j=1/2\ m=-1/2\rangle_1$ | $\equiv \lvert 1/2\ -1/2\rangle_1$ | $-1/2$ | △ |
| $j=1/2$ | $\Psi_7 = \lvert j=1/2\ m=1/2\rangle_2$ | $\equiv \lvert 1/2\ 1/2\rangle_2$ | $1/2$ | ○ |
| | $\Psi_8 = \lvert j=1/2\ m=-1/2\rangle_2$ | $\equiv \lvert 1/2\ -1/2\rangle_2$ | $-1/2$ | △ |

※ $m$が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には, 同じ $m$をもつ関数に記号(○, △)を付けてある。

表 6. 3 電子スピン系の uncoupled representation とその分類

| Uncoupled representation | $m$ | ※ |
|---|---|---|
| $\varphi_1 = \lvert \alpha\alpha\alpha\rangle$ | $3/2$ | 単独 |
| $\varphi_2 = \lvert \alpha\alpha\beta\rangle$ | $1/2$ | ○ |
| $\varphi_3 = \lvert \alpha\beta\alpha\rangle$ | $1/2$ | ○ |
| $\varphi_4 = \lvert \beta\alpha\alpha\rangle$ | $1/2$ | ○ |
| $\varphi_5 = \lvert \alpha\beta\beta\rangle$ | $-1/2$ | △ |
| $\varphi_6 = \lvert \beta\alpha\beta\rangle$ | $-1/2$ | △ |
| $\varphi_7 = \lvert \beta\beta\alpha\rangle$ | $-1/2$ | △ |
| $\varphi_8 = \lvert \beta\beta\beta\rangle$ | $-3/2$ | 単独 |

※ $m$ が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には同じ $m$ をもつ関数に記号を付けてある。記号(○, △)は表 5 の記号に対応している。

はない。したがって,

$$\Psi_1 = |3/2\ 3/2\rangle = \varphi_1 = |\alpha\alpha\alpha\rangle \quad \text{および} \quad \Psi_4 = |3/2\ -3/2\rangle = \varphi_8 = |\beta\beta\beta\rangle \tag{155}$$

となる。次に, 複数(3個)のメンバーからなる $m = 1/2$ の固有関数について考えることにする。$m = 1/2$ をもつ3つの関数($\varphi_2 = |\alpha\alpha\beta\rangle$, $\varphi_3 = |\alpha\beta\alpha\rangle$, $\varphi_4 = |\beta\alpha\alpha\rangle$)は，3つの coupled representation(表5の○印の関数)

$$\Psi_2 = |3/2\ 1/2\rangle, \quad \Psi_5 = |1/2\ 1/2\rangle_1, \quad \Psi_7 = |1/2\ 1/2\rangle_2 \tag{156}$$

を構成するメンバー(基底)となる(表6の$\varphi_2$，$\varphi_3$，$\varphi_4$以外の関数は $m$ の値が異なるので基底にはなりえない(式(45))。式(156)のうち $j = 3/2$ をもつ$\Psi_2 = |3/2\ 1/2\rangle$ の関数形を与える射影演算子は，式(140)に $j_l = 1/2$ を代入して

$$P_{j=3/2} = \boldsymbol{J}^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \boldsymbol{J}^2 - \frac{3}{4} \tag{157}$$

となる(ここでは，最初から式(140)の分母を無視した)。この演算子を $m = 1/2$ のメンバーの1つである$\varphi_2 = |\alpha\alpha\beta\rangle$ に作用させるが，そのためにはまず,

$$\boldsymbol{J}^2\varphi_2 = \boldsymbol{J}^2\,|\alpha\alpha\beta\rangle = (J_+J_- + J_z^2 - J_z)\,|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{158}$$

を計算する必要がある。

$$J_-\,|\alpha\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle \tag{159}$$

であるから,

$$J_+J_-\,|\alpha\alpha\beta\rangle = (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})(|\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle) \tag{160-1}$$

$$= J_{1+}\,|\beta\alpha\beta\rangle + J_{2+}\,|\alpha\beta\beta\rangle + J_{3+}\,|\beta\alpha\beta\rangle + J_{3+}\,|\alpha\beta\beta\rangle \tag{160-2}$$

$$= |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle \tag{160-3}$$

$$= 2\,|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \tag{160-4}$$

次に,

$$J_z\,|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)|\alpha\alpha\beta\rangle = \frac{1}{2}\,|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{161}$$

および,

$$J_z^2\,|\alpha\alpha\beta\rangle = \frac{1}{4}\,|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{162}$$

であるから,

$$\boldsymbol{J}^2\,|\alpha\alpha\beta\rangle = 2\,|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + \frac{1}{4}\,|\alpha\alpha\beta\rangle - \frac{1}{2}\,|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{163-1}$$

$$= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \tag{163)-2}$$

したがって，式(157)より，

$$P_{j=3/2}\varphi_2 = P_{j=3/2}|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\boldsymbol{J}^2 - \frac{3}{4}\right)|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{164)-1}$$

$$= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{3}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{164)-2}$$

$$= |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \tag{164)-3}$$

となり，これを規格化して

$$\Psi_2 = |3/2\,1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle) \tag{165}$$

を得る。演算子を作用される関数が $m = 1/2$ の他のメンバー($\varphi_3$あるいは$\varphi_4$)であっても同じ関数が得られる。

次に, 式(156)の3つの関数のうち$j = 1/2$ をもつ固有関数を得るための射影演算子$P_{j=1/2}$ を作ると(ここでも分母の因子は無視して),

$$P_{j=1/2} = \boldsymbol{J}^2 - \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) = \boldsymbol{J}^2 - \frac{15}{4} \tag{166}$$

となるから，これを$\varphi_2 = |\alpha\alpha\beta\rangle$に作用させる。$\boldsymbol{J}^2$ を$|\alpha\alpha\beta\rangle$に作用させた結果はすでに式(163)で得ているから,

$$P_{j=1/2}\varphi_2 = P_{j=1/2}|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\boldsymbol{J}^2 - \frac{15}{4}\right)|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{167)-1}$$

$$= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{15}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \tag{167)-2}$$

$$= -2|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \tag{167)-3}$$

これを規格化して,

$$|1/2\,1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle) \tag{168}$$

を得る(式(168)は$\Psi_2$(式(165))とちゃんと直交している)。現時点では式(156)のうちの$j = 1/2$ をもつ関数が1つ得られただけなので，もう1つの$|1/2\,1/2\rangle$が得られることを期待して，同じ$m = 1/2$ をもつ別の基底である$\varphi_3 = |\alpha\beta\alpha\rangle$に$P_{j=1/2}$ を作用させてみることにする。まず，$\boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\alpha\rangle$の計算から始めよう。

$$J_-|\alpha\beta\alpha\rangle = |\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle \tag{169}$$

であるから,

$$J_+J_-\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle = (J_{1+}+J_{2+}+J_{3+})(|\,\beta\beta\alpha\rangle + |\,\alpha\beta\beta\rangle) \tag{170)-1}$$

$$= J_{1+}\,|\,\beta\beta\alpha\rangle + J_{2+}\,|\,\beta\beta\alpha\rangle + J_{2+}\,|\,\alpha\beta\beta\rangle + J_{3+}\,|\,\alpha\beta\beta\rangle \tag{170)-2}$$

$$= |\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle + |\,\alpha\alpha\beta\rangle + |\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{170)-3}$$

$$= |\,\alpha\alpha\beta\rangle + 2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle \tag{170)-4}$$

次に,

$$J_z\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle = \left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)|\,\alpha\beta\alpha\rangle = \frac{1}{2}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{171}$$

および,

$$J_z^2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle = \frac{1}{4}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{172}$$

であるから,

$$\boldsymbol{J}^2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle = |\,\alpha\alpha\beta\rangle + 2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle + \frac{1}{4}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle - \frac{1}{2}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{173)-1}$$

$$= |\,\alpha\alpha\beta\rangle + \frac{7}{4}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle \tag{173)-2}$$

したがって，式(166)より,

$$P_{j=1/2}\varphi_3 = P_{j=1/2}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle = \left(\boldsymbol{J}^2 - \frac{15}{4}\right)|\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{174)-1}$$

$$= |\,\alpha\alpha\beta\rangle + \frac{7}{4}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{15}{4}\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle \tag{174)-2}$$

$$= |\,\alpha\alpha\beta\rangle - 2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle \tag{174)-3}$$

となり，これを規格化すればもう1つの$|\,1/2\;1/2\rangle$が得られる(はずである)。

$$|\,1/2\;1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\,\alpha\alpha\beta\rangle - 2\,|\,\alpha\beta\alpha\rangle + |\,\beta\alpha\alpha\rangle) \tag{175}$$

ところがこの関数は，先に得た，$m = 1/2$をもつ関数$|\,1/2\;1/2\rangle$(式(168))と直交しておらず，固有関数とするには不適当である。そこで，式(168)と(175)の線形結合(和と差)により新しい関数を作ると[1],

[1] これは，群論を利用して分子軌道を形成する際に，1 次元の指標 2 つで表されている縮重既約表現(separably degenerate species)の指標を用いた場合に施す措置とまったく同じである。F. A. Cotton(中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善, 1980)，第 6 章，第 3 節参照。

$$式(168) + 式(175) = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle + 2|\beta\alpha\alpha\rangle) \tag{176}$$

$$式(168) - 式(175) = \frac{1}{\sqrt{6}}(-3|\alpha\alpha\beta\rangle + 3|\alpha\beta\alpha\rangle) \tag{177}$$

となり，互いに直交する関数が得られる。さらにこれらを規格化して(式(176)はすでに規格化されている),

$$\Psi_5 = |1/2\,1/2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle + 2|\beta\alpha\alpha\rangle) \tag{178}$$

$$\Psi_7 = |1/2\,1/2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle) \tag{179}$$

を得る。$\Psi_5$, $\Psi_7$ともに，先に決めた同じ $m = 1/2$ をもつ($j = 3/2$の) $\Psi_2 = |3/2\,1/2\rangle$ (式(165))とも無事直交している。これで，$m = 1/2$ をもつ3つの関数(式(156))をすべて決定することができた。

残るは，$m = -1/2$ をもつ次の3つの coupled representation(表5の△印の関数)

$$\Psi_3 = |3/2\,-1/2\rangle, \quad \Psi_6 = |1/2\,-1/2\rangle_1, \quad \Psi_8 = |1/2\,-1/2\rangle_2 \tag{180}$$

の決定であるが，これらについては$m = -1/2$ の3つの関数(表6の$\varphi_5 = |\alpha\beta\beta\rangle$，$\varphi_6 = |\beta\alpha\beta\rangle$，$\varphi_7 = |\beta\beta\alpha\rangle$が基底関数となる。そこで，最初に射影演算子$P_{j=3/2}$ (式(157))を$\varphi_5 = |\alpha\beta\beta\rangle$に作用させる。$\boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\beta\rangle$の計算から始めて，

$$J_-|\alpha\beta\beta\rangle = |\beta\beta\beta\rangle \tag{181}$$

であるから，

$$J_+J_-|\alpha\beta\beta\rangle = (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})|\beta\beta\beta\rangle \tag{182-1}$$

$$= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \tag{182-2}$$

次に，

$$J_z|\alpha\beta\beta\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|\alpha\beta\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\alpha\beta\beta\rangle \tag{183}$$

および，

$$J_z^2|\alpha\beta\beta\rangle = \frac{1}{4}|\alpha\beta\beta\rangle \tag{184}$$

であるから，

$$\boldsymbol{J}^2|\alpha\beta\beta\rangle = |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle + \frac{1}{4}|\alpha\beta\beta\rangle + \frac{1}{2}|\alpha\beta\beta\rangle \tag{185-1}$$

$$= \frac{7}{4} | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle \tag{185)-2}$$

を得る。したがって，式(157)より，

$$P_{j=3/2}\varphi_5 = P_{j=3/2} | \alpha\beta\beta\rangle = \left( \boldsymbol{J}^2 - \frac{3}{4} \right) | \alpha\beta\beta\rangle \tag{186)-1}$$

$$= \frac{7}{4} | \alpha\beta\beta\rangle + \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle - \frac{3}{4} | \alpha\beta\beta\rangle \tag{186)-2}$$

$$= | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle \tag{186)-3}$$

となり，これを規格化して，

$$\Psi_3 = | 3/2 - 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} ( | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle) \tag{187}$$

が得られる。$P_{j=3/2}$ を $m = -1/2$ をもつ別の基底($\varphi_6$あるいは$\varphi_7$)に作用させても同じ結果となる。

次に，2つの$| 1/2 - 1/2\rangle$を得るために，射影演算子$P_{j=1/2}$ (式(166))を$\varphi_5 = | \alpha\alpha\beta\rangle$に作用させる。式(185)を利用して，

$$P_{j=1/2}\varphi_5 = P_{j=1/2} | \alpha\beta\beta\rangle = \left( \boldsymbol{J}^2 - \frac{15}{4} \right) | \alpha\beta\beta\rangle \tag{188)-1}$$

$$= \frac{7}{4} | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle - \frac{15}{4} | \alpha\beta\beta\rangle \tag{188)-2}$$

$$= -2 | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle \tag{188)-3}$$

が得られる。また，別のメンバー$\varphi_6 = | \beta\alpha\beta\rangle$に$P_{j=1/2}$を作用させると，

$$J_+ J_- | \beta\alpha\beta\rangle = (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+}) | \beta\beta\beta\rangle \tag{189)-1}$$

$$= | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle \tag{189)-2}$$

および,

$$J_z | \beta\alpha\beta\rangle = \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) | \beta\alpha\beta\rangle = -\frac{1}{2} | \beta\alpha\beta\rangle \tag{190}$$

$$J_z^2 | \beta\alpha\beta\rangle = \frac{1}{4} | \beta\alpha\beta\rangle \tag{191}$$

より，

$$\boldsymbol{J}^2 | \beta\alpha\beta\rangle = | \alpha\beta\beta\rangle + | \beta\alpha\beta\rangle + | \beta\beta\alpha\rangle + \frac{1}{4} | \beta\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2} | \beta\alpha\beta\rangle \tag{192)-1}$$

$$= |\alpha\beta\beta\rangle + \frac{7}{4}|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \tag{192)-2}$$

したがって，式(166)より，

$$P_{j=1/2}\varphi_6 = P_{j=1/2}|\beta\alpha\beta\rangle = \left(\boldsymbol{J}^2 - \frac{15}{4}\right)|\beta\alpha\beta\rangle \tag{193)-1}$$

$$= |\alpha\beta\beta\rangle + \frac{7}{4}|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - \frac{15}{4}|\beta\alpha\beta\rangle \tag{193)-2}$$

$$= |\alpha\beta\beta\rangle - 2|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \tag{193)-3}$$

となるが，式(188)と式(193)は直交していないので，$m = 1/2$ のときと同様に，2つの関数の線形結合(和と差)をとり，

$$\text{式(188)} + \text{式(193)} = -|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\rangle + 2|\beta\beta\alpha\rangle \tag{194}$$

$$\text{式(188)} - \text{式(193)} = -3|\alpha\beta\beta\rangle + 3|\beta\alpha\beta\rangle \tag{195}$$

をそれぞれを規格化すると，

$$\Psi_6 = |1/2\,-1/2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\rangle + 2|\beta\beta\alpha\rangle) \tag{196}$$

$$\Psi_8 = |1/2\,-1/2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle) \tag{197}$$

が得られる。これら2つの関数は，同じ $m = -1/2$ をもつ $\Psi_3 = |3/2\,-1/2\rangle$ (式(187))とも直交しており，$m = -1/2$ をもつ3つの関数すべてが互いに直交している。

射影演算子を用いて得られた3電子スピン系の固有関数を表7に示す。$j = 3/2$ は4重項(quartet)を形成し，2つの $j = 1/2$ はそれぞれ2重項(doublet)を形成している。ここでの注意点は，$j = 1/2$ の関数群が唯一の組ではないことである。上述の計算過程からわかるように，射影演算子をどの uncoupled representation に作用させるかによって結果は異なり，2つの関数の線形結合で固有関数を形成する際にどのように線形結合をとるかに依存して異なる関数の組が得られる[1]。したがって，成書ごとに違う形の固有関数が書かれていても戸惑う必要はない。要は，演算子 $\boldsymbol{S}^2$，$S_z$ に対して固有値 $S(S+1)$，$M_S$ をもち，互いに直交する関数群ができあがればよいのである。

ところで，表7の関数群を下降演算子と直交性を用いて得ようとした場合にはどうなるであろうか。まず，表5の $\Psi_1 = |3/2\,3/2\rangle = \varphi_1$ からスタートして，順次下降演算子 $J_-$ を作用させると，$\Psi_2 = |3/2\,1/2\rangle$，$\Psi_3 = |3/2\,-1/2\rangle$，$\Psi_4 = |3/2\,-3/2\rangle$ が得られる。次に $|1/2\,1/2\rangle$ を決めるには，すでに得られている $\Psi_2 = |3/2\,1/2\rangle$ との直交性および自分自身が規格化されていることを利用することになる($m$ が異なるものは，係数によらず直交しているので係数の値

[1] ある演算子 $A$ に対して同じ固有値 $a$ をもつ２つの固有関数($\psi_1, \psi_2$)の任意の線形結合 $c\psi_1 + d\psi_2$ はすべてその演算子の固有関数になる( $A(c\psi_1 + d\psi_2) = a(c\psi_1 + d\psi_2)$ )。

表 7. 3 電子スピン系の固有関数

| $j$ | 固有関数 |
|---|---|
| $j=3/2$ | $\Psi_1 = \lvert 3/2\ 3/2\rangle = \lvert \alpha\alpha\alpha\rangle$ |
| | $\Psi_2 = \lvert 3/2\ 1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(\lvert \alpha\alpha\beta\rangle + \lvert \alpha\beta\alpha\rangle + \lvert \beta\alpha\alpha\rangle)$ |
| | $\Psi_3 = \lvert 3/2\ -1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(\lvert \alpha\beta\beta\rangle + \lvert \beta\alpha\beta\rangle + \lvert \beta\beta\alpha\rangle)$ |
| | $\Psi_4 = \lvert 3/2\ -3/2\rangle = \lvert \beta\beta\beta\rangle$ |
| $j=1/2$ | $\Psi_5 = \lvert 1/2\ 1/2\rangle_1 = (1/\sqrt{6})(-\lvert \alpha\alpha\beta\rangle - \lvert \alpha\beta\alpha\rangle + 2\lvert \beta\alpha\alpha\rangle)$ |
| | $\Psi_6 = \lvert 1/2\ -1/2\rangle_1 = (1/\sqrt{6})(-\lvert \alpha\beta\beta\rangle - \lvert \beta\alpha\beta\rangle + 2\lvert \beta\beta\alpha\rangle)$ |
| $j=1/2$ | $\Psi_7 = \lvert 1/2\ 1/2\rangle_2 = (1/\sqrt{2})(-\lvert \alpha\alpha\beta\rangle + \lvert \alpha\beta\alpha\rangle)$ |
| | $\Psi_8 = \lvert 1/2\ -1/2\rangle_2 = (1/\sqrt{2})(-\lvert \alpha\beta\beta\rangle + \lvert \beta\alpha\beta\rangle)$ |

を決めることには使えない)。$|1/2\ 1/2\rangle$ を形成する基底は，$|\alpha\alpha\beta\rangle$，$|\alpha\beta\alpha\rangle$，$|\beta\alpha\alpha\rangle$ であるから，これらの線形結合を作り，

$$|1/2\ 1/2\rangle = a\,|\alpha\alpha\beta\rangle + b\,|\alpha\beta\alpha\rangle + c\,|\beta\alpha\alpha\rangle \tag{198}$$

として，この関数と $\Psi_2 = |3/2\ 1/2\rangle$ との直交性から，

$$\langle 3/2\ 1/2\,|\,1/2\ 1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(a+b+c) = 0 \tag{199}$$

が得られる。これと規格化条件とを合わせて，

$$\begin{cases} a+b+c=0 \\ a^2+b^2+c^2=1 \end{cases} \tag{200}$$

の2式が得られるが，この2式だけでは係数の値を決めることができない。射影演算子を用いる場合には，このような問題は生じない(素晴らしい！)。

### 5.4　2電子系の軌道関数とスピン関数

本節(§5)では，ここまで，射影演算子を用いてスピン関数を決定したが，実際系を扱うには軌道関数も同時に考慮しなくてはならない。たとえば，4.2で扱った sp 電子配置の場合，軌道に関しては $l_1 = 0$, $l_2 = 1$であるから $L = 1$であり，スピンに関しては $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$ であるから $S = 1, 0$である。したがって，全体として表2に示した$^3$P と$^1$P の12個の固有関数(coupled representation)ができあがる。4.2では下降演算子を利用して，sp 電子配置の uncoupled representation(表3)から coupled representation(表4)を決定したが，ここでは，射影演算子を利用して uncoupled representation から coupled representation を得てみ

よう。

表2でも表3でも，$(M_L, M_S)$ による分類を見ると，$(M_L, M_S)$ が1個しかないもの(表中に「単独」と表記)と，同じ $(M_L, M_S)$ が2個(以上)現れるもの(表中に○，△，□の記号を付けた)がある。1個しかないものはそれだけですでに固有関数になっているので，射影演算子を利用する必要はない。射影演算子が活躍するのは，同じ $(M_L, M_S)$ に複数の関数が含まれている場合である。どれからスタートしても構わないが，最初に，表2で△印を付けた $(M_L, M_S) = (0, 0)$ をもつ $\Psi_5$ と $\Psi_{11}$ を表3で同じ $(M_L, M_S) = (0, 0)$ をもつ

$$\varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle \quad \text{および} \quad \varphi_{10} = |0^- 0^+\rangle \tag{201}$$

で表す作業から始めよう[1]。式(201)の2つの関数に対して，$\boldsymbol{L}$ および $\boldsymbol{S}$ をその固有値で限定する射影演算子を作る必要がある。ただし，$L$ がとりうる値は1のみであるから，$L$ を指定するための射影演算子は不要で，$S$ が1か0かを指定するための演算子を作るだけでよい。まず，$S = 1$ をもつ固有関数 $\Psi_5$ を得るための射影演算子は，

$$P_{S=1} = \boldsymbol{S}^2 - 0(0+1) = \boldsymbol{S}^2 \tag{202}$$

である。一方，$S = 0$ をもつ固有関数 $\Psi_{11}$ を得るための射影演算子は，

$$P_{S=0} = \boldsymbol{S}^2 - 1(1+1) = \boldsymbol{S}^2 - 2 \tag{203}$$

となり，これらの演算子を $\varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle$ に作用させる。まず，

$$\boldsymbol{S}^2 = S_+ S_- + S_z^2 - S_z \tag{204}$$

であるから(式(93))，

$$S_- \varphi_9 = (S_{1-} + S_{2-})|0^+ 0^-\rangle = |0^- 0^-\rangle \tag{205}$$

$$S_+ S_- \varphi_9 = (S_{1+} + S_{2+})|0^- 0^-\rangle = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \tag{206}$$

$$S_z \varphi_9 = (S_{1z} + S_{2z})|0^+ 0^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|0^+ 0^-\rangle = 0 \tag{207}$$

$$S_z^2 \varphi_9 = S_z^2 |0^+ 0^-\rangle = 0 \tag{208}$$

したがって，

$$\boldsymbol{S}^2 \varphi_9 = \boldsymbol{S}^2 |0^+ 0^-\rangle = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \tag{209}$$

となる。つまり，

$$P_{S=1} \varphi_9 = \boldsymbol{S}^2 \varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \tag{210}$$

が得られる($\varphi_{10}$ に作用させても結果は同じ)。これを規格化した

[1] 実は，演算子を作用させるのは $\varphi_9$ または $\varphi_{10}$ のいずれか一方だけでよい(ことがあとでわかる)。

$$|L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^+0^-\rangle + |0^-0^+\rangle) \tag{211}$$

は，確かに表4の $S$ = 1($^3$P)の中の関数$\Psi_5$と同じものである。一方，$P_{S=0}$ を$\varphi_9$に作用させると，

$$P_{S=0}\varphi_9 = (\boldsymbol{S}^2 - 2)\varphi_9 = |0^+0^-\rangle + |0^-0^+\rangle - 2|0^+0^-\rangle \tag{212-1}$$

$$= -|0^+0^-\rangle + |0^-0^+\rangle \tag{212-2}$$

であり，これを規格化して

$$|L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^-0^+\rangle - |0^+0^-\rangle) \tag{213}$$

を得る。これは表4の $S$ = 0($^1$P)の中の関数$\Psi_{11}$である。

つづいて，$(M_L, M_S)$ = $(-1, 0)$をもつ関数$\Psi_8$ と$\Psi_{12}$(表2で□印を付けた関数)を

$$\varphi_{11} = |0^+-1^-\rangle \quad \text{および} \quad \varphi_{12} = |0^--1^+\rangle \tag{214}$$

で表そう[1]。$\varphi_{11}$に対して射影演算子$P_{S=1}$と$P_{S=0}$を作用させる。

$$S_-\varphi_{11} = (S_{1-} + S_{2-})|0^+-1^-\rangle = |0^--1^-\rangle \tag{215}$$

$$S_+S_-\varphi_{11} = (S_{1+} + S_{2+})|0^--1^-\rangle = |0^+-1^-\rangle + |0^--1^+\rangle \tag{216}$$

$$S_z\varphi_{11} = (S_{1z} + S_{2z})|0^+-1^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|0^+-1^-\rangle = 0 \tag{217}$$

$$S_z^2\varphi_{11} = S_z^2|0^+-1^-\rangle = 0 \tag{218}$$

したがって，

$$P_{S=1}\varphi_{11} = \boldsymbol{S}^2|0^+-1^-\rangle = |0^+-1^-\rangle + |0^--1^+\rangle \tag{219}$$

となり，これを規格化して得られる

$$|L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^--1^+\rangle + |0^+-1^-\rangle) \tag{220}$$

は表4の $S$ = 1($^3$P)の中の関数$\Psi_8$と同じものである。一方，

$$P_{S=0}\varphi_{11} = (\boldsymbol{S}^2 - 2)|0^+-1^-\rangle = |0^+-1^-\rangle + |0^--1^+\rangle - 2|0^+-1^-\rangle \tag{221-1}$$

$$= -|0^+-1^-\rangle + |0^--1^+\rangle \tag{221-2}$$

であるから，これを規格化して得られる

[1] ここでも，演算子を作用させるのは$\varphi_{11}$か$\varphi_{12}$のいずれか一方だけでよい。

$$|L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- -1^+\rangle - |0^+ -1^-\rangle) \tag{222}$$

は，表4の S = 0($^1$P)の中の$\Psi_{12}$と同じものである。

最後に，$(M_L, M_S)$ = (1, 0) をもつ関数$\Psi_2$と$\Psi_{10}$(表2で○印を付けた関数)について考える。対応する uncoupled representation は

$$\varphi_7 = |0^+ 1^-\rangle \quad \text{および} \quad \varphi_8 = |0^- 1^+\rangle \tag{223}$$

である。

$$S_-\varphi_7 = (S_{1-} + S_{2-})|0^+ 1^-\rangle = |0^- 1^-\rangle \tag{224}$$

$$S_+S_-\varphi_7 = (S_{1+} + S_{2+})|0^- 1^-\rangle = |0^+ 1^-\rangle + |0^- 1^+\rangle \tag{225}$$

$$S_z\varphi_7 = (S_{1z} + S_{2z})|0^+ 1^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|0^+ 1^-\rangle = 0 \tag{226}$$

$$S_z^2\varphi_7 = S_z^2\,|0^+ 1^-\rangle = 0 \tag{227}$$

より，

$$P_{S=1}\varphi_7 = \boldsymbol{S}^2\,|0^+ 1^-\rangle = |0^+ 1^-\rangle + |0^- 1^+\rangle \tag{228}$$

となり，また，$P_{S=0} = \boldsymbol{S}^2 - 2$ より，

$$P_{S=0}\varphi_7 = (\boldsymbol{S}^2 - 2)|0^+ 1^-\rangle = |0^+ 1^-\rangle + |0^- 1^+\rangle - 2|0^+ 1^-\rangle \tag{229-1}$$

$$= -|0^+ 1^-\rangle + |0^- 1^+\rangle \tag{229-2}$$

が得られる。式(228), (229)を規格化してまとめると，

$$|L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle) \tag{230}$$

$$|L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^- 1^+\rangle - |0^+ 1^-\rangle) \tag{231}$$

となり，それぞれ表4の$\Psi_2$と$\Psi_{10}$に対応している。このように，射影演算子を利用すれば系統的かつ確実に固有関数を得ることができる(素晴らしい！)。

### 5.5　スピン-軌道相互作用

以前，式(142)に関連して異なる種類の角運動量の結合について述べたが，スピン-軌道相互作用を考慮すると表4の関数群はどうなるであろうか。スピン-軌道相互作用を考慮すると

いうことは，$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \neq 0$，つまり $\boldsymbol{L}$-$\boldsymbol{S}$ カップリングを考慮するということである[1]。以下では具体的に，表4の$^3$P に含まれている9個の固有関数にスピン-軌道相互作用を考慮してみよう($^1$P はスピン角運動量が0であるからスピン-軌道相互作用は生じない)。最初に coupled representation を作る。$^3$P に対してスピン-軌道相互作用を考慮すると，$L = 1$, $S = 1$であるから$J = 2, 1, 0$が得られる。スピン-軌道相互作用を考慮した term 記号は$^{2S+1}L_J$であるから，それぞれの $J$に対応する状態は$^3\mathrm{P}_2$, $^3\mathrm{P}_1$, $^3\mathrm{P}_0$と表される。$M_J$として，$^3\mathrm{P}_2$は 2, 1, 0, –1, –2 を，$^3\mathrm{P}_1$は1, 0, –1を，$^3\mathrm{P}_0$は0をとるから，スピン-軌道相互作用を考慮した固有関数が最終的に(5 + 3 + 1 =)9個できあがることになる。一方，uncoupled representation は，(実は)すでに入手済みである。スピンと軌道の相互作用を無視して得られた固有関数を基底関数として，スピン-軌道相互作用を考慮した(新しい)固有関数を作ることがこれから行う作業であるから，表4に示されている$^3$P の9個の関数が，いまの目的にとっての基底関数であり uncoupled representation である。

ここでの角運動量の結合の問題は，$\boldsymbol{J}_1 = \boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{J}_2 = \boldsymbol{S}$とおいて合成角運動量演算子 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2$の固有関数を決定する問題に置き換えることができるから[2], 軌道やスピンという角運動量の種類を意識することなく，2つの角運動量$j_1 = 1$, $j_2 = 1$の結合という一般的な問題として扱えばよい。Coupled representation と uncoupled representation をまとめて表8に示す。$\boldsymbol{J}_1 = \boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{J}_2 = \boldsymbol{S}$ および $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ とおくから，$j_1 = L$, $m_1 = M_L$, $j_2 = S$, $m_2 = M_S$, $j = J$, $m = M_J$となり，$m$ と $m_1$, $m_2$の関係 $m = m_1 + m_2$から

$$M_J = M_L + M_S \tag{232}$$

が成立する。したがって，両方の表現を $m(\equiv M_J)$で分類した結果，共通の $m$ をもつ表現同士が結ばれることになる。表8において1回しか現れていない $m = 2$と–2は，uncoupled representation がそのまま固有関数となるから，

$$\Phi_1 = \Psi_1 = |1\,1, 1\,1\rangle = |0^+\,1^+\rangle \tag{233}$$

$$\Phi_5 = \Psi_9 = |1\,{-1}, 1\,{-1}\rangle = |0^-\,{-1}^-\rangle \tag{234}$$

である。

同じ $m$ をもつ関数が複数ある場合は，その $m$ をもつ uncoupled representation に射影演算子を作用させて coupled representation を決定すればよい。まず，固有値 $j = 2, 1, 0$

---

[1] さらに別の表現をすると，角運動量演算子 $\boldsymbol{L}$ および $\boldsymbol{S}$ がスピン-軌道相互作用 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ を含む系の Hamiltonian と可換ではなくなり，量子数 $M_L$, $M_S$が系(固有関数)を記述するために適した量子数(「よい量子数」(good quantum number))ではなくなる。しかし，$\boldsymbol{L}^2$，$\boldsymbol{S}^2$，$\boldsymbol{J}(=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})$，および$\boldsymbol{J}^2$ は Hamiltonian と可換である。したがって，スピン関数と軌道関数が直交しているという前提で得られた固有関数を基底関数として，量子数 $L, S, J, M_J$ によって表される新しい固有関数系を組み上げるということである。

[2] $^3$P($L = 1$, $S = 1$)のスピン-軌道相互作用によって $J = 2, 1, 0$ が生じ，3 つの状態 $^3\mathrm{P}_2$($J = 2, 1, 0, -1, -2$ の 5 状態), $^3\mathrm{P}_1$($J = 1, 0, -1$ の 3 状態), $^3\mathrm{P}_0$($J = 0$ の 1 状態)が形成されることと，2 個の p 電子(pp 系)の軌道角運動量($l_1 = 1$, $l_2 = 1$)の結合により $L = 2, 1, 0$ が生じ, 3 つの電子状態 D($M_J = 2, 1, 0, -1, -2$ の 5 状態), P($M_J = 1, 0, -1$ の 3 状態), S($M_J = 0$ の 1 状態)が形成されることは，それぞれの系の基底関数は異なるものの，量子数 1 をもつ 2 つの角運動量の結合という観点では同じことを意味している。

表 8. 角運動量 $j_1 = 1, j_2 = 1$ 系の coupled representation と uncoupled representation の分類

| Term ($j$) | Coupled representation $\lvert jm\rangle$ | $m$ | ※ |
|---|---|---|---|
| $^3\mathrm{P}_2$ ($j$=2) | $\Phi_1 = \lvert 2\,2\rangle$ | 2 | 単独 |
| | $\Phi_2 = \lvert 2\,1\rangle$ | 1 | ○ |
| | $\Phi_3 = \lvert 2\,0\rangle$ | 0 | △ |
| | $\Phi_4 = \lvert 2\,-1\rangle$ | −1 | □ |
| | $\Phi_5 = \lvert 2\,-2\rangle$ | −2 | 単独 |
| $^3\mathrm{P}_1$ ($j$=1) | $\Phi_6 = \lvert 1\,1\rangle$ | 1 | ○ |
| | $\Phi_7 = \lvert 1\,0\rangle$ | 0 | △ |
| | $\Phi_8 = \lvert 1\,-1\rangle$ | −1 | □ |
| $^3\mathrm{P}_0$ ($j$=0) | $\Phi_9 = \lvert 0\,0\rangle$ | 0 | △ |

| Uncoupled representation $\lvert j_1m_1, j_2m_2\rangle$ | $m$ | ※ |
|---|---|---|
| $\Psi_1 = \lvert 1\,1, 1\,1\rangle$ | 2 | 単独 |
| $\Psi_2 = \lvert 1\,1, 1\,0\rangle$ | 1 | ○ |
| $\Psi_3 = \lvert 1\,1, 1\,-1\rangle$ | 0 | △ |
| $\Psi_4 = \lvert 1\,0, 1\,1\rangle$ | 1 | ○ |
| $\Psi_5 = \lvert 1\,0, 1\,0\rangle$ | 0 | △ |
| $\Psi_6 = \lvert 1\,0, 1\,-1\rangle$ | −1 | □ |
| $\Psi_7 = \lvert 1\,-1, 1\,1\rangle$ | 0 | △ |
| $\Psi_8 = \lvert 1\,-1, 1\,0\rangle$ | −1 | □ |
| $\Psi_9 = \lvert 1\,-1, 1\,-1\rangle$ | −2 | 単独 |

※ $m$ が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には，同じ $m$ をもつ関数に記号(○，△，□)を付けてある。

注意 1. 本表の uncoupled representation の関数 $\Psi_i$ は表 4 の関数 $\Psi_i$ に対応している(ただし，量子数の表記順は異なる)。

注意 2. $\Phi_i$ と $\Psi_i$ が対応するとは限らない(本文参照)。

をもつ固有関数を得るための射影演算子を作ると(式(142)の分母を無視して),

$$P_{j=2} = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2 - 2) \tag{235}$$

$$P_{j=1} = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2 - 6) \tag{236}$$

$$P_{j=0} = (\boldsymbol{J}^2 - 2)(\boldsymbol{J}^2 - 6) \tag{237}$$

となる。表8で2回現れている $m = 1$の固有関数$\Phi_2$と$\Phi_6$(○印を付けた関数)は，それぞれ $j = 2$ と1に属しているから，射影演算子 $P_{j=2}$ と $P_{j=1}$ を $\Psi_2$(または$\Psi_4$)に作用させれば得られるはずである。最初に，$\boldsymbol{J}^2 - 2$ を $\Psi_2$に作用させて得られた結果に$\boldsymbol{J}^2$ を作用させるという手順で $P_{j=2}\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2 - 2)\Psi_2$ の計算を進めよう。$\Psi_2 = \lvert 1\,1, 1\,0\rangle$ に対して,

$$J_- \lvert 1\,1, 1\,0\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) \lvert 1\,1, 1\,0\rangle \tag{238-1}$$

$$= \sqrt{2}(\lvert 1\,0, 1\,0\rangle + \lvert 1\,1, 1\,-1\rangle) \tag{238-2}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|1\,1,1\,0\rangle = J_+\sqrt{2}(|1\,0,1\,0\rangle + |1\,1,1\,-1\rangle) \tag{239-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,1,1\,0\rangle + \sqrt{2}\,|1\,0,1\,1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,1,1\,0\rangle) \tag{239-2}$$

$$= 4\,|1\,1,1\,0\rangle + 2\,|1\,0,1\,1\rangle \tag{239-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,1,1\,0\rangle = (J_{1z} + J_{2z})\,|1\,1,1\,0\rangle = |1\,1,1\,0\rangle \tag{240}$$

であるから，

$$J_z^2\,|1\,1,1\,0\rangle = |1\,1,1\,0\rangle \tag{241}$$

これらをまとめると，$\boldsymbol{J}^2 = J_+J_- + J_z^2 - J_z$ を $\Psi_2$ に作用させた結果として

$$\boldsymbol{J}^2\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2\,|1\,1,1\,0\rangle = 4\,|1\,1,1\,0\rangle + 2\,|1\,0,1\,1\rangle \tag{242}$$

が得られる。これより，

$$(\boldsymbol{J}^2 - 2)\Psi_2 = (\boldsymbol{J}^2 - 2)\,|1\,1,1\,0\rangle = 2\,|1\,1,1\,0\rangle + 2\,|1\,0,1\,1\rangle \tag{243}$$

となる。$P_{j=2}\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2 - 2)\Psi_2$ を計算するためには，式(243)に $\boldsymbol{J}^2$ を作用させればよいが，その際必要となる $\boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,1\rangle$ をあらかじめ計算しておこう($\boldsymbol{J}^2\,|1\,1,1\,0\rangle$ は式(242)で計算済)。

$$J_-\,|1\,0,1\,1\rangle = \sqrt{2}(|1\,-1,1\,1\rangle + |1\,0,1\,0\rangle) \tag{244}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|1\,0,1\,1\rangle = J_+\sqrt{2}(|1\,-1,1\,1\rangle + |1\,0,1\,0\rangle) \tag{245-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,0,1\,1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,1,1\,0\rangle + \sqrt{2}\,|1\,0,1\,1\rangle) \tag{245-2}$$

$$= 4\,|1\,0,1\,1\rangle + 2\,|1\,1,1\,0\rangle \tag{245-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,0,1\,1\rangle = |1\,0,1\,1\rangle \tag{246}$$

であるから，

$$J_z^2|1\,0,1\,1\rangle = |1\,0,1\,1\rangle \tag{247}$$

これらをまとめると，

$$\boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,1\rangle = 4\,|1\,0,1\,1\rangle + 2\,|1\,1,1\,0\rangle \tag{248}$$

と書ける。以上で準備ができたので，$P_{j=2}\Psi_2$ を計算すると，

$$P_{j=2}\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\,|\,1\,1,1\,0\rangle = \boldsymbol{J}^2(2\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 2\,|\,1\,0,1\,1\rangle) \tag{249-1}$$

$$= 8\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,0,1\,1\rangle + 8\,|\,1\,0,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,0\rangle \tag{249-2}$$

$$= 12\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 12\,|\,1\,0,1\,1\rangle \tag{249-3}$$

となり，これを規格化すると，

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\,|\,1\,1,1\,0\rangle + |\,1\,0,1\,1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2 + \Psi_4) \tag{250-1}$$

$$= \frac{1}{2}(\,|\,0^-1^+\rangle + |\,0^+1^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^+0^+\rangle \tag{250-2}$$

が得られる(スピン-軌道相互作用を考慮した結果，$\Psi_2$と$\Psi_4$が混じり合った)。

次に，$\Phi_6$を決定するために$P_{j=1}\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_2$を計算するには，$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_2$の計算結果に$\boldsymbol{J}^2$を作用させればよい。すでに得た$\boldsymbol{J}^2\Psi_2$(式(242))を利用すると，

$$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_2 = (\boldsymbol{J}^2-6)\,|\,1\,1,1\,0\rangle = -2\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 2\,|\,1\,0,1\,1\rangle \tag{251}$$

であり，これに$\boldsymbol{J}^2$を作用させると(式(242), (248)を利用)，

$$P_{j=1}\Psi_2 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\,|\,1\,1,1\,0\rangle = \boldsymbol{J}^2(-2\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 2\,|\,1\,0,1\,1\rangle) \tag{252-1}$$

$$= -8\,|\,1\,1,1\,0\rangle - 4\,|\,1\,0,1\,1\rangle + 8\,|\,1\,0,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,0\rangle \tag{252-2}$$

$$= -4\,|\,1\,1,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,0,1\,1\rangle \tag{252-3}$$

となり，これを規格化して，

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\,|\,1\,1,1\,0\rangle + |\,1\,0,1\,1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_2 + \Psi_4) \tag{253-1}$$

$$= -\frac{1}{2}(\,|\,0^-1^+\rangle + |\,0^+1^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^+0^+\rangle \tag{253-2}$$

を得る。

表8で2回現れている$m=-1$についても同様の手順で進める。$m=-1$をもつ固有関数$\Phi_4$と$\Phi_8$(□印を付けた関数)は，射影演算子$P_{j=2}$と$P_{j=1}$を$\Psi_6$(または$\Psi_8$)に作用させれば得られる。まず，$(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_6$を計算し，その結果に$\boldsymbol{J}^2$を作用させるという手順で$P_{j=2}\Psi_6 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_6$を計算しよう。$\Psi_6 = |\,1\,0,1-1\rangle$に対して，

$$J_-\,|\,1\,0,1-1\rangle = \sqrt{2}\,|\,1-1,1-1\rangle \tag{254}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|\,1\,0,1-1\rangle = J_+\sqrt{2}\,|\,1-1,1-1\rangle \tag{255-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,0,1\,-1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,-1,1\,0\rangle) \tag{255)-2}$$

$$= 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{255)-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,0,1\,-1\rangle = -\,|1\,0,1\,-1\rangle \tag{256}$$

であるから，

$$J_z^2\,|1\,0,1\,-1\rangle = |1\,0,1\,-1\rangle \tag{257}$$

これらをまとめると，

$$\boldsymbol{J}^2\Psi_6 = \boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,-1\rangle \tag{258)-1}$$

$$= 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle + |1\,0,1\,-1\rangle + |1\,0,1\,-1\rangle \tag{258)-2}$$

$$= 4\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{258)-3}$$

と書ける。これより，

$$(\boldsymbol{J}^2 - 2)\Psi_6 = (\boldsymbol{J}^2 - 2)\,|1\,0,1\,-1\rangle = 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{259}$$

が得られる。$P_{j=2}\Psi_6 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2 - 2)\Psi_6$ を計算するためには，式(259)に $\boldsymbol{J}^2$ を作用させればよいが，その際必要となる $\boldsymbol{J}^2\,|1\,-1,1\,0\rangle$ をあらかじめ計算しておくことにする($\boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,-1\rangle$ は式(258)で計算済)。

$$J_-\,|1\,-1,1\,0\rangle = \sqrt{2}\,|1\,-1,1\,-1\rangle \tag{260}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|1\,-1,1\,0\rangle = J_+\sqrt{2}\,|1\,-1,1\,-1\rangle \tag{261)-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,0,1\,-1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,-1,1\,0\rangle) \tag{261)-2}$$

$$= 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{261)-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,-1,1\,0\rangle = -\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{262}$$

であるから，

$$J_z^2\,|1\,-1,1\,0\rangle = |1\,-1,1\,0\rangle \tag{263}$$

これらをまとめると，

$$\boldsymbol{J}^2\,|1\,-1,1\,0\rangle = 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|1\,-1,1\,0\rangle + |1\,-1,1\,0\rangle + |1\,-1,1\,0\rangle \tag{264)-1}$$

$$= 2\,|1\,0,1\,-1\rangle + 4\,|1\,-1,1\,0\rangle \tag{264)-2}$$

と書ける。以上で準備ができたので，$P_{j=2}\Psi_6$ を計算すると，

$$P_{j=2}\Psi_6 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\,|\,1\,0,1\,-1\rangle = \boldsymbol{J}^2(2\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|\,1\,-1,1\,0\rangle) \tag{265-1}$$

$$= 8\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 8\,|\,1\,-1,1\,0\rangle \tag{265-2}$$

$$= 12\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 12\,|\,1\,-1,1\,0\rangle \tag{265-3}$$

となり，これを規格化すると，

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + |\,1\,-1,1\,0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 + \Psi_8) \tag{266-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^-0^-\rangle + \frac{1}{2}(\,|\,0^-\,-1^+\rangle + |\,0^+\,-1^-\rangle \tag{266-2}$$

$$= \frac{1}{2}(\,|\,0^-\,-1^+\rangle + |\,0^+\,-1^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^-0^-\rangle \tag{266-3}$$

が得られる(スピン-軌道相互作用を考慮した結果，$\Psi_6$と$\Psi_8$が混じり合った)。

次に，$\Phi_8$を決定するために$P_{j=1}\Psi_6$ = $\boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_6$ を計算する。これまでの計算と同様に，$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_6$ の計算結果に$\boldsymbol{J}^2$ を作用させるという手順で進める。すでに式(258)で得た$\boldsymbol{J}^2\Psi_6$を利用すると，

$$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_6 = (\boldsymbol{J}^2-6)\,|\,1\,0,1\,-1\rangle \tag{267-1}$$

$$= -2\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|\,1\,-1,1\,0\rangle \tag{267-2}$$

であり，これに$\boldsymbol{J}^2$ を作用させて(式(258), (264)を利用)，

$$P_{j=1}\Psi_6 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\,|\,1\,0,1\,-1\rangle = \boldsymbol{J}^2(-2\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 2\,|\,1\,-1,1\,0\rangle) \tag{268-1}$$

$$= -8\,|\,1\,0,1\,-1\rangle - 4\,|\,1\,-1,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 8\,|\,1\,-1,1\,0\rangle \tag{268-2}$$

$$= -4\,|\,1\,0,1\,-1\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,0\rangle \tag{268-3}$$

となり，これを規格化して，

$$\Phi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|1\,0,1\,-1\rangle + |1\,-1,1\,0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_6 + \Psi_8) \tag{269-1}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^-0^-\rangle + \frac{1}{2}(\,|\,0^-\,-1^+\rangle + |\,0^+\,-1^-\rangle) \tag{269-2}$$

$$= \frac{1}{2}(\,|\,0^-\,-1^+\rangle + |\,0^+\,-1^-\rangle) - \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\,0^-0^-\rangle \tag{269-3}$$

を得る。

最後に，表8で3回現れている $m = 0$の固有関数を決定する。$m = 0$をもつ固有関数$\Phi_3$, $\Phi_7$, $\Phi_9$(△印を付けた関数)は，それぞれ射影演算子$P_{j=2}$，$P_{j=1}$，$P_{j=0}$を$\Psi_3$(または，$\Psi_5$か$\Psi_7$)に作用させれば得られる。まず，$\Phi_3$を得るために，$(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3$の結果に$\boldsymbol{J}^2$を作用させるという手順で$P_{j=2}\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3$を計算する。$\Psi_3 = |1\,1,1\,-1\rangle$に対して，

$$J_-\,|1\,1,1\,-1\rangle = \sqrt{2}\,|1\,0,1\,-1\rangle \tag{270}$$

であるから，

$$J_+J_-\,|1\,1,1\,-1\rangle = J_+\sqrt{2}\,|1\,0,1\,-1\rangle \tag{271-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,1,1\,-1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,0,1\,0\rangle) \tag{271-2}$$

$$= 2\,|1\,1,1\,-1\rangle + 2\,|1\,0,1\,0\rangle \tag{271-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,1,1\,-1\rangle = |1\,1,1\,-1\rangle - |1\,1,1\,-1\rangle = 0 \tag{272}$$

であるから，

$$J_z^2\,|1\,1,1\,-1\rangle = 0 \tag{273}$$

これらをまとめると，

$$\boldsymbol{J}^2\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2\,|1\,1,1\,-1\rangle = 2\,|1\,1,1\,-1\rangle + 2\,|1\,0,1\,0\rangle) \tag{274}$$

と書ける。これより，

$$(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3 = (\boldsymbol{J}^2-2)\big|1\,1,1\,-1\big\rangle = 2\big|1\,0,1\,0\big\rangle \tag{275}$$

が得られる。$P_{j=2}\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3$を計算するためには，式(275)に$\boldsymbol{J}^2$を作用させればよいが。$\boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2 2\,|1\,0,1\,0\rangle$であるから，必要なものは$\boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,0\rangle$だけである。

$$J_-\,|1\,0,1\,0\rangle = \sqrt{2}(|1\,-1,1\,0\rangle + |1\,0,1\,-1\rangle) \tag{276}$$

より，

$$J_+J_-\,|1\,0,1\,0\rangle = J_+\sqrt{2}(|1\,-1,1\,0\rangle + |1\,0,1\,-1\rangle) \tag{277-1}$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2}\,|1\,0,1\,0\rangle + \sqrt{2}\,|1\,-1,1\,1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,1,1\,-1\rangle + \sqrt{2}\,|1\,0,1\,0\rangle) \tag{277-2}$$

$$= 4\,|1\,0,1\,0\rangle + 2\,|1\,-1,1\,1\rangle + 2\,|1\,1,1\,-1\rangle \tag{277-3}$$

となる。また，

$$J_z\,|1\,0,1\,0\rangle = 0 \tag{278}$$

および，

$$J_z^2\,|1\,0,1\,0\rangle = 0 \tag{279}$$

であり，これらをまとめると，

$$\boldsymbol{J}^2\,|1\,0,1\,0\rangle = 4\,|1\,0,1\,0\rangle + 2\,|1\,-1,1\,1\rangle + 2\,|1\,1,1\,-1\rangle \tag{280}$$

と書ける。以上で準備ができたので，$P_{j=2}\Psi_3$ を計算すると，

$$P_{j=2}\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-2)\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2 2\,|1\,0,1\,0\rangle \tag{281-1}$$

$$= 8\,|1\,0,1\,0\rangle + 4\,|1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|1\,1,1\,-1\rangle \tag{281-2}$$

となり，これを規格化して，

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\,|1\,0,1\,0\rangle + |1\,-1,1\,1\rangle + |1\,1,1\,-1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) \tag{282-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{2}{\sqrt{2}}(|0^-\,0^+\rangle + |0^+\,0^-\rangle) + |0^+\,-1^+\rangle + |0^-\,1^-\rangle\right] \tag{282-2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}(|0^-\,0^+\rangle + |0^+\,0^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{6}}(|0^+\,-1^+\rangle + |0^-\,1^-\rangle) \tag{282-3}$$

が得られる(スピン-軌道相互作用を考慮した結果，$\Psi_3$と$\Psi_5$と$\Psi_7$が混じり合った)。

次に，$\Phi_7$を決定するために$P_{j=1}\Psi_3$ = $\boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3$ を計算する。これまでと同様に，$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3$ の計算結果に$\boldsymbol{J}^2$ を作用させるという手順で進める。すでに式(274)で得た$\boldsymbol{J}^2\Psi_3$ を利用すると，

$$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3 = (\boldsymbol{J}^2-6)\,|1\,1,1\,-1\rangle \tag{283-1}$$

$$= -4\,|1\,1,1\,-1\rangle + 2\,|1\,0,1\,0\rangle \tag{283-2}$$

であり，これに$\boldsymbol{J}^2$ を作用させて(式(274), (280)を利用)，

$$P_{j=1}\Psi_3 = \boldsymbol{J}^2(\boldsymbol{J}^2-6)\,|1\,1,1\,-1\rangle = \boldsymbol{J}^2(-4\,|1\,1,1\,-1\rangle + 2\,|1\,0,1\,0\rangle) \tag{284-1}$$

$$= -8\,|1\,1,1\,-1\rangle - 8\,|1\,0,1\,0\rangle + 8\,|1\,0,1\,0\rangle + 4\,|1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|1\,1,1\,-1\rangle \tag{284-2}$$

$$= -4\,|1\,1,1\,-1\rangle + 4\,|1\,-1,1\,1\rangle \tag{284-3}$$

と書ける。これを規格化して，

$$\Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\,|1\,1,1\,-1\rangle + |1\,-1,1\,1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_3 + \Psi_7) \tag{285-1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\,|0^-\,1^-\rangle + |0^+\,-1^+\rangle) \tag{285-2}$$

が得られる。

いよいよ最後の$\Phi_9$を決定するために$P_{j=0}\Psi_3 = (\boldsymbol{J}^2-2)(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3$を計算する。これまでと同様に，$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3$の計算結果に$(\boldsymbol{J}^2-2)$を作用させるという手順で進める。$(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3$はすでに式(283)で得ているから，

$$(\boldsymbol{J}^2-2)(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3 = (\boldsymbol{J}^2-2)(-4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle + 2\,|\,1\,0,1\,0\rangle) \tag{286-1}$$

$$= (\boldsymbol{J}^2-2)(-4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle) + (\boldsymbol{J}^2-2)(2\,|\,1\,0,1\,0\rangle) \tag{286-2}$$

となる。式(275)より，

$$(\boldsymbol{J}^2-2)(-4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle) = -8\,|\,1\,0,1\,0\rangle \tag{287}$$

また，式(280)より

$$(\boldsymbol{J}^2-2)(2\,|\,1\,0,1\,0\rangle) = 2\boldsymbol{J}^2\,|\,1\,0,1\,0\rangle - 4\,|\,1\,0,1\,0\rangle \tag{288-1}$$

$$= 8\,|\,1\,0,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle - 4\,|\,1\,0,1\,0\rangle \tag{288-2}$$

$$= 4\,|\,1\,0,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle \tag{288-3}$$

であるから，

$$P_{j=0}\Psi_3 = (\boldsymbol{J}^2-2)(\boldsymbol{J}^2-6)\Psi_3 \tag{289-1}$$

$$= -8\,|\,1\,0,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,0,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle \tag{289-2}$$

$$= -4\,|\,1\,0,1\,0\rangle + 4\,|\,1\,-1,1\,1\rangle + 4\,|\,1\,1,1\,-1\rangle \tag{289-3}$$

と書ける。これを規格化して，

$$\Phi_9 = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\,|\,1\,0,1\,0\rangle + |\,1\,-1,1\,1\rangle + |\,1\,1,1\,-1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) \tag{290-1}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{6}}(|\,0^-\,0^+\rangle + |\,0^+\,0^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{3}}(|\,0^+\,-1^+\rangle + |\,0^-\,1^-\rangle) \tag{290-2}$$

が得られる。以上で，3つの term $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$に含まれるすべての固有関数を決定することができた。得られた関数をまとめたものが表9である。表9の固有関数を表4の$^3P$の固有関数と比較すると，表4では固有関数として互いに直交していた関数のうち，同じ値の $m \equiv M_J = M_L + M_S$ をもつ関数同士が線形結合で結ばれて表9の新しい固有関数を形成していることがわかる。つまり，スピン-軌道相互作用という摂動によって，摂動がないとき直交していた関数が混じり合ったのである[1]。

---

[1] 別の表現をすると，「電子間反発は考慮するが，スピン-軌道相互作用は考慮しない Hamiltonian に対する表4の関数($\Psi_1$～$\Psi_9$)による演算子行列の非対角要素はすべてゼロであるが，スピン-軌道相互作用を考慮した Hamiltonian に対しては，関数($\Psi_1$～$\Psi_9$)による演算子行列の非対角要素にゼロでないものが生じる。その演算子行列を対角化する unitary 行列で表4の関数($\Psi_1$～$\Psi_9$)を1次変換した結果が表9の固有関数($\Phi_1$～$\Phi_9$)である」

以上，表4の$^3$P 状態についてスピン-軌道相互作用を考慮した場合を扱ったが，次に，表4に示されている$^1$P 状態について考えてみる。$^1$P 状態に含まれている3つの関数($\Psi_{10}$，$\Psi_{11}$，$\Psi_{12}$)を表8(右)と同様に$m(= M_J = M_L + M_S)$で分類すると，$m$ = 1, 0, −1となるが，ここで次のような疑問が生じる。

Q1. 表8(右)の$^3$P 状態の関数群にスピン-軌道相互作用を考慮した結果，同じ $m(= M_J)$をもつ関数同士が混じり合って(線形結合されて)表9の固有関数群が形成された。スピン-軌道相互作用を考慮すると同じ $m$ をもつ関数が混じり合うのであれば，表4の$^1$P 状態の $m$ = 1, 0, −1と同じ $m$ をもつ$^3$P 状態の関数が互いに混じり合うのではないか。(しかし，表9には表4の$^1$P 状態に由来する関数($\Psi_{10}$，$\Psi_{11}$，$\Psi_{12}$)は現れていない。)

Q2. $^1$P 状態にスピン-軌道相互作用を考慮した場合，固有関数はどのような形になるのか。

表 9. スピン-軌道相互作用を考慮した sp 電子配置の $^3$P 状態の固有関数

| Term | Coupled representation | | $m$ |
|---|---|---|---|
| $^3\mathrm{P}_2$ ($j$=2) | $\Phi_1 = \Psi_1$ | $= \lvert 0^+ 1^+ \rangle$ | 2 |
| | $\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2 + \Psi_4)$ | $= \frac{1}{2}(\lvert 0^- 1^+ \rangle + \lvert 0^+ 1^- \rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}} \lvert 0^+ 0^+ \rangle$ | 1 |
| | $\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3)$ | $= \frac{1}{\sqrt{3}}(\lvert 0^- 0^+ \rangle + \lvert 0^+ 0^- \rangle) + \frac{1}{\sqrt{6}}(\lvert 0^+ -1^+ \rangle + \lvert 0^- 1^- \rangle)$ | 0 |
| | $\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_8 + \Psi_6)$ | $= \frac{1}{2}(\lvert 0^- -1^+ \rangle + \lvert 0^+ -1^- \rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}} \lvert 0^- 0^- \rangle$ | −1 |
| | $\Phi_5 = \Psi_9$ | $= \lvert 0^- -1^- \rangle$ | −2 |
| $^3\mathrm{P}_1$ ($j$=1) | $\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_2 + \Psi_4)$ | $= -\frac{1}{2}(\lvert 0^- 1^+ \rangle + \lvert 0^+ 1^- \rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}} \lvert 0^+ 0^+ \rangle$ | 1 |
| | $\Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_7 - \Psi_3)$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\lvert 0^+ -1^+ \rangle - \lvert 0^- 1^- \rangle)$ | 0 |
| | $\Phi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_8 - \Psi_6)$ | $= \frac{1}{2}(\lvert 0^- -1^+ \rangle + \lvert 0^+ -1^- \rangle) - \frac{1}{\sqrt{2}} \lvert 0^- 0^- \rangle$ | −1 |
| $^3\mathrm{P}_0$ ($j$=0) | $\Phi_9 = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3)$ | $= -\frac{1}{\sqrt{6}}(\lvert 0^- 0^+ \rangle + \lvert 0^+ 0^- \rangle) + \frac{1}{\sqrt{3}}(\lvert 0^+ -1^+ \rangle + \lvert 0^- 1^- \rangle)$ | 0 |

注意．表中に示した基底関数$\Psi_i$は表 4 の関数群に対応している。

---

となる(図1参照)。

これらの疑問への回答を考える前に，これまでの経過(4.2, 5.4., 5.5)を復習しておこう。

4.2：sp 電子配置について，電子がすべて独立とする(相互作用を含まない)Hamilton 演算子($H_0$)の固有関数群$\{\varphi_i\}$を準備(表3)。系を記述する量子数は($l_i, m_{l_i}, s_i, m_{s_i}$)[1]。

↓

電子反発相互作用($H_1 \propto 1/r_{ij}$)を考慮し[2]，全軌道角運動量$\boldsymbol{L} = \Sigma \boldsymbol{l}_i$と全スピン角運動量$\boldsymbol{S} = \Sigma \boldsymbol{s}_i$を作り，Hamiltonian 演算子($H_0 + H_1$)の固有関数群$\{\Psi_i\}$を得た(表4)[3]。系を記述する量子数は($L, S, M_L, M_S$)[4]。

↓

5.5：スピン-軌道相互作用($H_2 \propto \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}$)を考慮し，全角運動量$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$を作り，Hamilton 演算子($H_0 + H_1 + H_2$)の固有関数群$\{\Phi_i\}$を得た(表9)。系を記述する量子数は($L, S, j, m$)[5]であり[6]，4つの量子数のうちどれか1つでも量子数が異なる関数同士は直交する。

前述の疑問 Q1に立ち戻って考えてみよう。確かに，$^1$P 状態には $m = M_J = 1, 0, -1$があり，$^3$P 状態にも同じ $m$ をもつ関数が存在する(表4)。しかし，$^1$P 状態と$^3$P 状態はそもそも量子数 $S$が異なっているため，スピン-軌道相互作用を考慮しても，$^1$P 状態に含まれている3個の関数と$^3$P 状態に含まれている9個の関数の間の直交性が解消することはない。たとえば，表9の$^3$P$_1$状態に含まれる3個の関数と表4の$^1$P(= $^1$P$_1$)状態の3個の関数は，3種の量子数 $J$, $m(= M_J)$，$L$ は同じであるが，4つ目の量子数 $S$ が異なるために混じり合うことはない(直交している)。したがって，$^1$P 状態と$^3$P 状態の同じ $m$ をもつ関数はスピン-軌道相互作用を考慮しても混じり合わない，というのが Q1への回答である。ただし(！)，ここでの結論は，Hamiltonian に含めたスピン-軌道相互作用$\hat{H}_2$について1次の摂動を考慮した結果であり，より高次の摂動を考慮すれば，同じ $J$をもつ$^3$P$_1$と$^1$P$_1$が相互作用しうる点に注意する必要がある。

Q2については，$^1$P 状態の3個の状態を $m$ で分類すると $m = M_J = 1, 0, -1$となり，同じ $m$ をもつものがない。これは，スピン-軌道相互作用を考慮しても互いに直交したままであることを意味するから，基底関数がそのまま固有関数となる。したがって，スピン-軌道相互作用を考慮した$^1$P 状態，つまり$^1$P$_1$状態の固有関数は表4の$^1$P 状態の関数と同じものである，というのが Q2への回答である[7]。以上，Q1および Q2への回答として述べたことを，考慮する相互作用の変化(追加)にともなう演算子行列(Hamiltonian 行列)の変化として表したものが

---

[1] 演算子$\boldsymbol{l}_i^2, l_{iz}, \boldsymbol{s}_i^2, s_{iz}$が$H_0$と可換。

[2] $r_{ij}$は電子 $i$ と $j$ の距離。

[3] 5.4 ではこの作業を射影演算子を用いて行った。

[4] 演算子$\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, L_z, S_z$が$H_1$と可換($\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$も$H_1$と可換) → $H_0 + H_1$とも可換。

[5] 演算子$\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}^2, J_z$が$H_2$と可換 → $H_0 + H_1 + H_2$とも可換。(注意：$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$は$H_2$と可換ではない。)

[6] 系の Hamiltonian と可換な演算子および系を記述するための量子数については，拙書「歳差運動の物理学」の付録を参照。URL は下記。
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref05_precess.pdf

[7] 別の表現をすると，表 4 の $^1$P の 3 つの関数による Hamiltonian 演算子行列は，スピン-軌道相互作用を考慮しても他の関数と混ざり合わない，といえる。

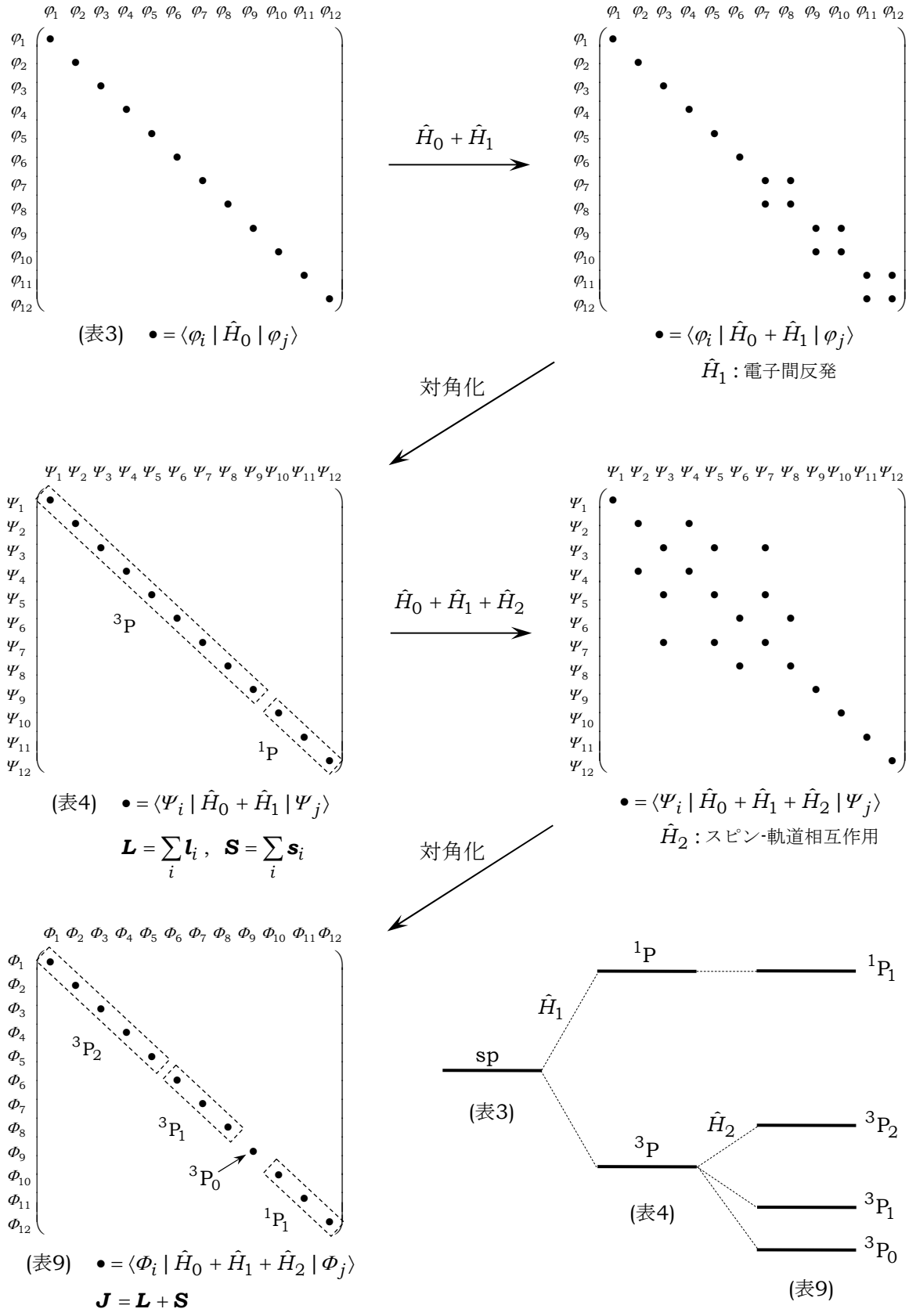


図1. sp電子配置系の相互作用の変化にともなうHamiltonian行列の変化
( • 以外の行列要素は0)と状態エネルギー分裂の概念図

図1である。

ここまで具体的な射影演算子の具体的な使い方を示したが，射影演算子の使用法の一般的な手順(テクニック！)を以下にまとめておく。

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

(1) 複数の角運動量$\{\boldsymbol{J}_i\}$のベクトル和(triangle condition)を考え($\boldsymbol{J} = \Sigma\boldsymbol{J}_i$), 量子数$\{j_i\}$をもとにして可能な $j$ を決める。各 $j$ がとりうる射影量子数 $m$ に対応する coupled representation $|jm\rangle$をすべて書き出し，$m$の値により分類する。

(2) $\{\boldsymbol{J}_i\}$の量子数$\{j_i\}$がそれぞれとりうる射影量子数$\{m_i\}$を組み合わせて uncoupled representation $j_1 m_1, j_2 m_2, \ldots\rangle$をすべて書き上げ，$m = \Sigma m_i$の値により分類する。

(3) 手順(1)と(2)の $m$による分類の結果，$m$の値が1回しか現れない関数は coupled representation と uncoupled representation が1対1に対応しており，そのままで固有関数となっている。

(4) 手順(1)と(2)の $m$ による分類の結果，2回以上現れている $m$ をもつ coupled representation のうち，$j = j_k$に対応する固有値$j_k(j_k+1)$をもつ固有関数を得るために，次式で表される射影演算子を作る。

$$P_k = \prod_{l \neq k} [\boldsymbol{J}^2 - j_l(j_l+1)] \tag{291}$$

ここで，積は，決定したい固有関数がもつ量子数$j_k$<u>以外のすべて</u>についてとる。

(5) 固有関数を決定したい coupled representation と同じ $m$ の値をもつ uncoupled representation に対して，手順(4)で作った射影演算子を作用させる。系全体で2回以上現れる $m$であっても，1種類の$j$の中にその $m$をもつ coupled representation が1個しか存在しない場合は，演算子を作用させる uncoupled representation は1個だけでよい(同じ $m$をもつどの uncoupled representation に作用させても同じ結果が得られる)[1]。一般に，1種類の$j$の中に同じ $m$をもつ coupled representation が $p$個あるときは，同じ $m$をもつ $p$個の uncoupled representation に演算子を作用させる(その $p$個は任意に選んでよい)[2]。演算子を作用させて得られた $p$個の関数が互いに直交していない場合は，適当に直交させて[3]規格化し固有関数を得る。

(6) 手順(4)に戻り，別の固有値に対応する射影演算子を作り，手順(5)と同様の操作で固有関数を得る。

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

なお，相互作用(結合)を考えない角運動量が複数種ある場合は，それぞれの角運動量の射影量

---

[1] 表 5 の$\Psi_2$あるいは$\Psi_3$の決定過程を思い出すとよい。

[2] 表 5 の$\Psi_5$，$\Psi_7$あるいは$\Psi_6$，$\Psi_8$の決定過程を思い出すとよい。これらの場合は，1 種類の $j = 1/2$ の中に同じ$m$(1/2 あるいは$-1/2$)をもつ 2 つの coupled representation がある場合($p = 2$)に相当する($m = 1/2$ は$\Psi_5$，$\Psi_7$，$m = -1/2$ は$\Psi_6$，$\Psi_8$)。

[3] “適当に”という表現が曖昧に感じられるかもしれないが，「Schmidt の直交化法」(「Gram-Schmidt の直交化法」とも呼ばれる)を用いればよい。「Schmidt の直交化法」は線形代数学の教科書に必ず記述されている。

子数の組み合わせで分類する。たとえば，表2および表3で扱った軌道角運動量とスピン角運動量の場合には，coupled representation を$(M_L, M_S)$の組み合わせで分類し(表2)，uncoupled representation については$m_{l_i}$と$m_{s_i}$が満たす$M_L = \Sigma m_{l_i}$と$M_S = \Sigma m_{s_i}$により$(M_L, M_S)$で分類する(表3)。このとき，それぞれの角運動量$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$の量子数が$L = L_k$, $S = S_k$である固有関数を決定するための演算子は次の形となる。

$$P_{L=L_k, S=S_k} = \prod_{l \neq k} [\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)] \prod_{n \neq k} [\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)] \tag{292}$$

式(292)の演算子を作る際，$L_l$, $S_n$のとり方に注意する必要がある。たとえば，pd 電子配置($l_1 = 1$, $l_2 = 2$および$s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$)の場合，$L = 3, 2, 1$および$S = 1, 0$となるから$^3$F, $^1$F, $^3$D, $^1$D, $^3$P, $^1$P という term が生じる。このうち$^1$P($L_k = 1$, $S_k = 0$)の固有関数を決定したいとき，$L_l \neq 1$, $S_n \neq 0$として式(292)の演算子を作ることになるから，$L_l$の値としては2および3，$S_n$の値としては1を用いて射影演算子を作ればよい(具体的な演算子の形は$(\boldsymbol{L}^2 - 6)(\boldsymbol{L}^2 - 12)(\boldsymbol{S}^2 - 2)$となる)。その際，$L_l$と$S_n$を$(L, S) = (1, 0)$以外の$L$と$S$のペアと考えてしまい，$(L_l, S_n) = (2, 0)$, $(3, 0)$, $(1, 1)$の組まで式(292)の積に含めてしまうのは誤りで，正しい固有関数が得られないので注意が必要である。

## §6 射影演算子の原理

§5では射影演算子を利用して固有関数を決定したが，なぜ，式(139)の演算子によって固有関数を形成することができるのかは説明しなかった。以下では，射影演算子の“動作原理”を解説する[1]。まず，演算子$\boldsymbol{A}$の固有関数群$\{|x_i\rangle\}$を考え，$\{|x_i\rangle\}$が完全正規直交系[2]であるとする。つまり，

$$\boldsymbol{A}\,|x_i\rangle = \omega_i\,|x_i\rangle \tag{293}$$

が成立している(たとえば，$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{J}^2$であれば$\omega_i = j_i(j_i+1)$)。関数群$\{|x_i\rangle\}$が完全正規直交系であれば，任意の状態関数(状態ベクトル)$|a\rangle$は$\{|x_i\rangle\}$を用いて次式のように展開表記することができる。

$$|a\rangle = \sum_i c_i\,|x_i\rangle \tag{294}$$

$c_i$は$a\rangle$の構成要素である$|x_i\rangle$の寄与を表す係数である。なお，本節の議論と§5以前の議論とを対応づけるには，$|a\rangle$を1つの uncoupled representation(＝基底関数)，$\{|x_i\rangle\}$を coupled representation(＝規格化固有関数群)と考えるとよい[3]。$c_i$は

---

[1] A. Messiah(小出昭一郎, 田村二郎訳)「量子力学」(東京図書, 1971) 第 1 巻, 第 7 章 II や L. I. Schiff(井上 健 訳)「新版 量子力学」(吉岡書店, 1971) 第 23 章 (原著は，L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Auckland, 1968)に射影演算子に関する解説がある。

[2] 「規格直交」の方がわかりやすいかもしれないが，「正規直交」という表現が用いられることが多い。$\{|x_i\rangle\}$が正規直交系であれば，$\langle x_i | x_j\rangle = \delta_{ij}$である($\delta_{ij}$は Kronecker のデルタ)。また，任意の関数が関数群の線形結合により表すことができるとき，その関数群を「完全(系)」という。

[3] この$|a\rangle \leftrightarrow$基底関数，$\{|x_i\rangle\} \leftrightarrow$固有関数群という対応が，逆であるように思われるかもしれないが，coupled

$$c_i = \langle x_i \mid a \rangle \tag{295}$$

で与えられるから，$|a\rangle$ を

$$|a\rangle = \sum_i c_i \mid x_i\rangle = \sum_i \langle x_i \mid a\rangle \mid x_i\rangle = \sum_i \mid x_i\rangle\langle x_i \mid a\rangle \tag{296-1}$$

$$\equiv \sum_i P_i \mid a\rangle = P_1 \mid a\rangle + P_2 \mid a\rangle + \ldots \tag{296-2}$$

と表すことができる[1]。ここで，

$$\boxed{P_i \equiv \mid x_i\rangle\langle x_i \mid} \tag{297}$$

で定義されたものが射影演算子である(射影子とも呼ばれる)[2]。なお，式(296)から明らかなように，

$$\boxed{\sum_i P_i = 1} \tag{298}$$

が成立する。また，式(296)より，

$$P_i \mid a\rangle = \mid x_i\rangle\langle x_i \mid a\rangle = \langle x_i \mid a\rangle \mid x_i\rangle \tag{299}$$

であるから，射影演算子 $P_i$ は，既知の(基底)関数 $|a\rangle$ に作用して $|a\rangle$ から未知の固有関数 $|x_i\rangle$ を“抜き出す”機能があることがわかる[3]。これを，2次元(固有値2個の系)で直観的に描いたものが図2である。固有値 $\omega_i$ をもつ固有状態が $x_i$ 軸の方向で表され，その方向に沿う規格化固有関数(単位ベクトル)が $|x_i\rangle$ である。$P_i \mid a\rangle$ は $|a\rangle$ の $x_i$ 軸方向への射影 $\langle x_i \mid a\rangle \mid x_i\rangle$ を与えている(これが，射影演算子の名称の由来である)。一方，$x_i$ 軸に直交する $x_j$ 軸方向には固有

---

representation $\{|x_i\rangle\}$ と uncoupled representation $\{|a_i\rangle\}$ の間の変換は直交変換であるから(正確には unitary 変換であるが，変換係数を習慣的に実数にとるので直交変換となる)，$\{|a_i\rangle\}$ のうちの 1 つである $|a\rangle$ を $\{|x_i\rangle\}$ の線形結合で表したとき $|x_i\rangle$ に付く係数 $\langle x_i \mid a\rangle$ は，$\{|x_i\rangle\}$ のうちの 1 つである $|x_i\rangle$ を $\{|a_i\rangle\}$ の線形結合で表したとき，$\{|a_i\rangle\}$ のうちの 1 つである $|a\rangle$ に付く係数 $\langle a \mid x_i\rangle$ (＝Clebsch–Gordan 係数)に等しい。したがって，$\langle x_i \mid a\rangle$ が得られれば Clebsch–Gordan 係数が得たことになる。たとえば，表 3 の関数群の 1 つが $|a\rangle$ であり，表 2 の関数群が $\{|x_i\rangle\}$ に対応している。

[1] $|x\rangle\langle y|$ 型の演算子を表現する場合，ブラケット表記がきわめて有効である。積分表記をすると，$|x\rangle\langle y \mid a\rangle$ は $\phi_x \int \phi_y^* \phi_a \mathrm{d}\tau$ となるから，$|x\rangle\langle y|$ は「$\phi_x \int \phi_y^* \square \mathrm{d}\tau$ の□の部分に関数を代入する」と表現される演算子になるが，これでは非常にわかりにくい。また，$\langle b \mid x\rangle\langle y \mid a\rangle$ という表記は，積分表記の $\int \phi_b^* \phi_x \mathrm{d}\tau \int \phi_y^* \phi_a \mathrm{d}\tau$ に等しいが，$|x\rangle\langle y|$ 部分を演算子と見なせば，(意味は同じことであるが) $\int \phi_b^* \phi_x (\int \phi_y^* \phi_a \mathrm{d}\tau) \mathrm{d}\tau$ という意味になる。

[2] 状態 $|a\rangle$ の密度行列 $|a\rangle\langle a|$ の $i$ 番目の対角要素ということもできる。

[3] 射影(project)は“映し出す”意味であるが，混ざりものから必要なものだけを取り出す意味で“抜き出す”と表現した。抜き出した固有関数 $|x_i\rangle$ の大きさは $\langle x_i \mid a\rangle$ であるが，どんな大きさでも(どんなに小さくても)最終的には大きさを 1 に規格化するから，抜き出したときの大きさは問題ではなく，ただ必要なもの(関数)が抜き出せればよい。

値$\omega_j$をもつ固有状態があり，この方向の規格化固有関数は$|x_j\rangle$である。$x_i$軸方向と同様に，$P_j|a\rangle$が$|a\rangle$の$x_j$軸方向への射影$\langle x_j|a\rangle|x_j\rangle$を与える。式(299)の両辺に左から演算子$\boldsymbol{A}$をかけると，$|x_i\rangle$が演算子$\boldsymbol{A}$の固有関数であること(式(293))から

$$\boldsymbol{A}P_i|a\rangle = \boldsymbol{A}|x_i\rangle\langle x_i|a\rangle = \omega_i|x_i\rangle\langle x_i|a\rangle = \omega_i P_i|a\rangle \tag{300}$$

が得られる。これは，$P_i|a\rangle$が演算子$\boldsymbol{A}$の固有値$\omega_i$をもつ固有関数であることを意味している。言い換えると，(必ずしも演算子 $\boldsymbol{A}$ の固有関数ではない)基底関数$|a\rangle$に射影演算子$P_i$を作用させると，演算子$\boldsymbol{A}$の特定の固有値($\omega_i$)をもつ固有関数が得られることになる(考えてみれば，これほどありがたいことはない)。ここまでの議論で，非常に簡単な式(297)で与えられる射影演算子$P_i$を用意すれば，incoupled representation である$|a\rangle$から固有関数である coupled representaiton$|x_i\rangle$が容易に得られるように思えるかもしれないが，話はそう単純ではない。いま，$\{|x_i\rangle\}$は未知の関数であり[1]，$\{|x_i\rangle\}$を得ることが目的であるから，$|x_i\rangle$で構成されている式(297)をそのまま利用することはできない。したがって，$P_i$を$\{|x_i\rangle\}$以外の因子で表す工夫が必要となる。

最初に，演算子$\boldsymbol{A}$の区別できる固有値が2つだけ$(\omega_1, \omega_2)$である場合を考えよう。2電子スピン系でいえば，演算子$\boldsymbol{A}$を$\boldsymbol{J}^2$とするとき，$j = 1, 0$に対応して，$\omega_1 = 1(1+1) = 2$と$\omega_2 = 0(0+1) = 0$の2つがあることに相当する。(ここで，$j_1 = 1, j_2 = 0$とした。)このとき，式(296)より

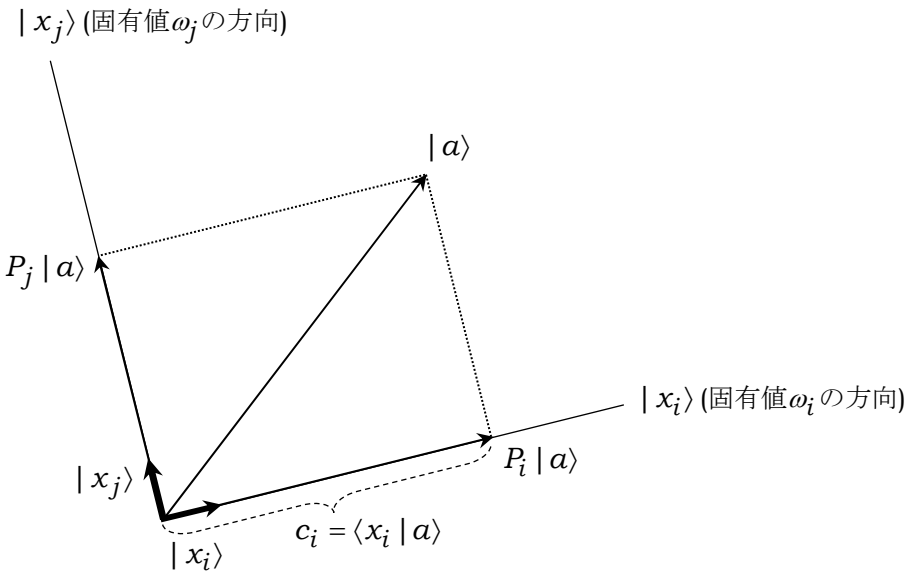


図2. 基底関数$|a\rangle$と固有関数$|x_i\rangle$，$|x_j\rangle$の関係

[1] “未知”といっても情報がまったくないというわけではなく，関数形がわかっていないという意味である。

$$|a\rangle = P_1|a\rangle + P_2|a\rangle \tag{301}$$

であり，この両辺に左から演算子 $\boldsymbol{A}$ をかけると，式(298)および式(300)の関係を用いて，

$$\boldsymbol{A}|a\rangle = \boldsymbol{A}P_1|a\rangle + \boldsymbol{A}P_2|a\rangle \tag{302-1}$$

$$= \omega_1 P_1|a\rangle + \omega_2 P_2|a\rangle \tag{302-2}$$

$$= \omega_1 P_1|a\rangle + \omega_2(1-P_1)|a\rangle \tag{302-3}$$

となるから，

$$\boldsymbol{A} = (\omega_1 - \omega_2)P_1 + \omega_2 \tag{303}$$

したがって，

$$P_1 = \frac{\boldsymbol{A} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \tag{304}$$

が得られる。同時に，式(298)より

$$P_2 = \frac{\boldsymbol{A} - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \tag{305}$$

となる。これで，射影演算子を既知の因子だけで書くことができたことになる。

固有値が3つの場合を考える前に，射影演算子の重要な代数的性質を導いておこう。射影演算子の定義(式(297))より，

$$P_j = |x_j\rangle\langle x_j| \tag{306}$$

であるから，両辺に左から $P_i$ をかけて，

$$P_i P_j = P_i|x_j\rangle\langle x_j| = |x_i\rangle\langle x_i|x_j\rangle\langle x_j| \tag{307-1}$$

$$= |x_i\rangle\delta_{ij}\langle x_j| = \delta_{ij}|x_i\rangle\langle x_j| = \delta_{ij}P_i \tag{307-2}$$

が得られる。つまり，

$$\boxed{P_i^2 = P_i \quad \text{および} \quad P_i P_j = 0\,(i \neq j)} \tag{308}$$

である。式(298)と(308)は射影演算子の代数的性質として非常に重要なものである。

ではいよいよ，固有値が3つの場合を考えよう。たとえば，$p$ 電子が2つある場合が該当し，$l_1 = l_2 = 1$ より $L = 2, 1, 0$ となり，$\boldsymbol{L}^2$ の固有値として $2(2+1) = 6$，$1(1+1) = 2$，$0(0+1) = 0$ の3つがある。この場合，式(301)の右辺は3項になり，

$$|a\rangle = P_1|a\rangle + P_2|a\rangle + P_3|a\rangle \tag{309}$$

式(302)の操作と同様に計算すると，

$$\boldsymbol{A}\,|\,a\rangle = \omega_1 P_1\,|\,a\rangle + \omega_2 P_2\,|\,a\rangle + \omega_3 P_3\,|\,a\rangle \tag{310}$$

であるから，

$$\boldsymbol{A} = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 + \omega_3 P_3 \tag{311}$$

と書くことができる。式(298)を利用すると，演算子を1つ消去することができ，

$$\boldsymbol{A} = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 + \omega_3 (1 - P_1 - P_2) \tag{312}$$

これを変形して，

$$(\omega_1 - \omega_3) P_1 + (\omega_2 - \omega_3) P_2 = \boldsymbol{A} - \omega_3 \tag{313}$$

となるが，この式だけでは，$P_1$と $P_2$を得ることができない。そこで，式(311)から $\boldsymbol{A}^2$ を作り，

$$\boldsymbol{A}^2 = \omega_1^2 P_1^2 + \omega_1 \omega_2 P_1 P_2 + \omega_1 \omega_3 P_1 P_3 \tag{314-a}$$

$$+\omega_2 \omega_1 P_2 P_1 + \omega_2^2 P_2^2 + \omega_2 \omega_3 P_2 P_3 \tag{314-b}$$

$$+\omega_3 \omega_1 P_3 P_1 + \omega_3 \omega_2 P_3 P_2 + \omega_3^2 P_3^2 \tag{314-c}$$

これに式(298), (308)を適用すると，

$$\boldsymbol{A}^2 = \omega_1^2 P_1^2 + \omega_2^2 P_2^2 + \omega_3^2 P_3^2 \tag{315-1}$$

$$= \omega_1^2 P_1 + \omega_2^2 P_2 + \omega_3^2 P_3 \tag{315-2}$$

$$= \omega_1^2 P_1 + \omega_2^2 P_2 + \omega_3^2 (1 - P_1 - P_2) \tag{315-3}$$

つまり，

$$(\omega_1^2 - \omega_3^2) P_1 + (\omega_2^2 - \omega_3^2) P_2 = \boldsymbol{A}^2 - \omega_3^2 \tag{316}$$

が得られる。式(313)と(316)を $P_1$および $P_2$について解けば，

$$P_1 = \left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2}\right)\left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_3}{\omega_1 - \omega_3}\right) \quad \text{および} \quad P_2 = \left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1}\right)\left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_3}{\omega_2 - \omega_3}\right) \tag{317}$$

さらに，式(298)より

$$P_3 = \left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_1}{\omega_3 - \omega_1}\right)\left(\frac{\boldsymbol{A} - \omega_2}{\omega_3 - \omega_2}\right) \tag{318}$$

が得られる。したがって，演算子 $\boldsymbol{A}$ の固有値 $\omega_i$ をもつ固有関数を与える射影演算子が

$$\boxed{P_i = \prod_{j \neq i} \left( \frac{\boldsymbol{A} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \right)} \tag{319}$$

となることがわかり，これが5.1で示した式(139)である(5.1では，$j$ が角運動量子数を意味するので，混乱を避けるために，式(319)の $i, j$ の代わりに $k, l$ を用いた)。なお，3電子スピン $j_1 = j_2 = j_3 = 1/2$ からできる，$j = 3/2$，$1/2$，$1/2$ というような場合は，異なる固有値の数を3個とはカウントせず，2個として計算することに注意する必要がある(例：表5)。演算子を $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{J}^2$ とすれば，固有値は $j(j+1)$ であるから，式(140)の形になることは容易に理解できる。

現実の計算において，射影演算子を作用させて得られた関数がそのままで規格化されていることはほとんどなく，係数の比を見て規格化することになる。その意味では，射影演算子の分母にある(定数)因子は演算子を作用させる段階では考慮する必要はなく，射影演算子を単純に

$$P_i = \prod_{j \neq i} (\boldsymbol{A} - \omega_j) \tag{320}$$

と書いても現実の計算においてなんら支障は生じない。そのため，最初から式(320)を射影演算子として示している成書もある。

最後に，射影演算子の役割と意味を確認しておくことにする。いま，演算子として $\boldsymbol{L}^2$ を考える。もし，ある基底関数 $|b\rangle$ が演算子 $\boldsymbol{L}^2$ の固有値 $L_l(L_l+1)$ をもつ固有関数であるならば，

$$[\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)]\,|b\rangle = 0 \tag{321}$$

が成立する。また，この関数 $|b\rangle$ が同時に $\boldsymbol{S}^2$ の固有値 $S_n(S_n+1)$ をもつ固有関数であるならば，

$$[\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)]\,|b\rangle = 0 \tag{322}$$

も成立し，これら2式より，

$$[\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)][\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)]\,|b\rangle = 0 \tag{323}$$

となる。見方を変えると，この式は，$[\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)][\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)]$ という演算子が，演算子 $\boldsymbol{L}^2$ に対して固有値 $L_l(L_l+1)$ をもつ固有関数<u>または</u>[1] $\boldsymbol{S}^2$ に対して $S_n(S_n+1)$ をもつ固有関数を“消す”機能[2]をもっていることを意味している。言い換えると，ある状態関数に演算子 $[\boldsymbol{L}^2 - L_l(L_l+1)][\boldsymbol{S}^2 - S_n(S_n+1)]$ を作用させたときに得られる(＝残る)関数は，演算子 $\boldsymbol{L}^2$ の固有値 $L_l(L_l+1)$ <u>または</u> $\boldsymbol{S}^2$ の固有値 $S_n(S_n+1)$ をもつ関数を<u>除去して残った</u>関数，つまり固有値として $L_l(L_l+1)$ <u>または</u> $S_n(S_n+1)$ <u>以外をもつ</u>関数ということになる(それぞれの固有関数

[1] 「または」(or)であって「および」(and)でないことに注意。
[2] 右辺が 0 になっていることが“消す”ことを意味している。

の集合関係を図3に示す)。

したがって，演算子

$$P_i = \prod_{j \neq i}^{n} (\boldsymbol{A} - \omega_j) \tag{324}-1$$

$$= (\boldsymbol{A} - \omega_1)(\boldsymbol{A} - \omega_2)\cdots(\boldsymbol{A} - \omega_{i-1})(\boldsymbol{A} - \omega_{i+1})\cdots \tag{324}-2$$

を作用させることによって，$\omega_i$<u>以外の</u>すべての固有値$\omega_1$，$\omega_2$,…，$\omega_{i-1}$，$\omega_{i+1}$,…をもつ関数が順次除去され，演算の結果得られた関数(＝最後に残った関数)が，固有値$\omega_i$をもつ固有関数となる。これが射影演算子の“動作原理”である[1]。

射影演算子を基底関数に作用させて固有関数が得られれば，その線形結合の係数がClebsch–Gordan 係数であるから，各論的で具体的な数値ではなく(ある程度)一般的な式表現を得ることを考えてみる。以下では，先に示した表1を射影演算子を用いて作成することにする。表1は，任意の$j_1$と$j_2 = 1/2$(つまり，$m_2 = \pm 1/2$)を結合させる場合に対応している。まず，coupled representation を作ると，$j$は2つの値

$$j = j_1 + 1/2,\ \ j_1 - 1/2 \tag{325}$$

をとる($m_2$の値が2つしかないので，$j_1$の値に関係なく$j$にはこの2つの値しかない)。つまり，$|jm\rangle$型で表記すると，

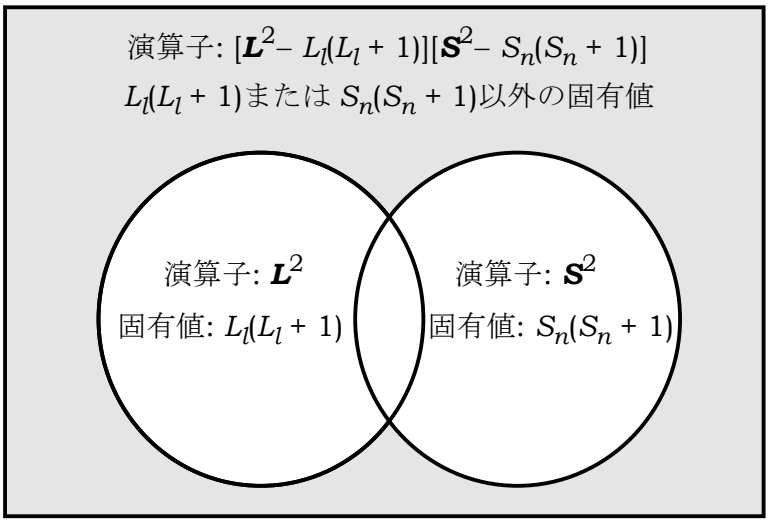


図3. 固有値$L_l(L_l + 1)$または$S_n(S_n + 1)$とそれ以外の固有値をもつ固有関数の集合関係

[1] ほしいものを直接作り出すというよりも，不要なものを 1 つ 1 つ除去してほしいものを残すという“作戦”である。

$$|\, j_1+1/2\ \ m\rangle \quad \text{および} \quad |\, j_1-1/2\ \ m'\rangle \tag{326}$$

がある。このとき，$|\, j_1+1/2\ \ m\rangle$ の $m$ は

$$m = j_1+1/2,\, j_1-1/2, \ldots, -j_1+1/2, -j_1-1/2 \tag{327}$$

をとり，$|\, j_1-1/2\ \ m'\rangle$ の $m'$ は

$$m' = j_1-1/2,\, j_1-3/2, \ldots, -j_1+3/2, -j_1+1/2 \tag{328}$$

をとる。式(327)のうち，最大の $m = j_1+1/2$ と最小の $m = -j_1-1/2$ はいずれも1回しか現れないのですでに固有関数であり，それぞれ $|\, jm\rangle$ と $|\, j_1m_1, j_2m_2\rangle$ 型表記すると，

$$|\, j_1+1/2\ \ j_1+1/2\rangle = |\, j_1 j_1, 1/2\ 1/2\rangle \tag{329}$$

$$|\, j_1+1/2\ \ -j_1-1/2\rangle = |\, j_1 -j_1, 1/2\ -1/2\rangle \tag{330}$$

となる。上記以外の $m$ は(式(327)と式(328)に1回ずつ)合わせて2回現れるので，射影演算子を作用させる対象となる。ここで，$m$ の値は限定せず，単に $m$ と書くことにすると，同じ $m$ をもつ2個の uncoupled representation(＝基底関数)は

$$|\, j_1\, m-1/2, 1/2\ 1/2\rangle \quad \text{と} \quad |\, j_1\, m+1/2, 1/2\ -1/2\rangle \tag{331}$$

というペアである。同じ $m$ をもつので，射影演算子を作用させるのはどちらの関数でもよいが，ここでは，左の $|\, j_1\, m-1/2, 1/2\ 1/2\rangle$ に射影演算子を作用させることにする。

演算子 $\boldsymbol{J}^2 = (\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$ の固有値は $j(j+1)$ であり，$j$ としてとりうる値が $j_1+1/2$ と $j_1-1/2$ であるから(式(325))，対応する固有値は，$(j_1+1/2)(j_1+3/2)$ と $(j_1-1/2)(j_1+1/2)$ である。したがって，それぞれの固有値に関する射影演算子を式(320)型で表記すると(固有関数の規格化は演算子を作用させたあと行えばよい)，

$$P_{j=j_1+1/2} = (\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2 - (j_1-1/2)(j_1+1/2) \tag{332-1}$$

$$= (\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2 - j_1^2 + 1/4 \tag{332-2}$$

および

$$P_{j=j_1-1/2} = (\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2 - (j_1+1/2)(j_1+3/2) \tag{333-1}$$

$$= -(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2 - j_1^2 - 2j_1 - 3/4 \tag{333-2}$$

となる。これらの演算子を $|\, j_1\, m-1/2, 1/2\ 1/2\rangle$ に作用させる前に，演算子 $(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$ を一般形の $|\, j_1m_1, j_2m_2\rangle$ に作用させた場合どうなるのかを調べておけば，あとで具体的なケースについて値を代入するだけでよいので便利である。

式(93)

$$\boldsymbol{J}^2 = J_+J_- + J_z^2 - J_z \tag{334}$$

を $|\, j_1m_1, j_2m_2\rangle$ に作用させる形に変形して，

$$(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2=(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)_+(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)_-+[(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)_z]^2-(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)_z \tag{335)-1}$$

$$=(J_{1+}+J_{2+})(J_{1-}+J_{2-})+(J_{1z}+J_{2z})^2-(J_{1z}+J_{2z}) \tag{335)-2}$$

$$=J_{1+}J_{1-}+J_{1+}J_{2-}+J_{2+}J_{1-}+J_{2+}J_{2-} \tag{335)-3a}$$

$$+J_{1z}^2+J_{2z}^2+2J_{1z}J_{2z}-J_{1z}-J_{2z} \tag{335)-3b}$$

$$=(J_{1+}J_{1-}+J_{1z}^2-J_{1z})+(J_{2+}J_{2-}+J_{2z}^2-J_{2z}) \tag{335)-4a}$$

$$+J_{1+}J_{2-}+J_{2+}J_{1-}+2J_{1z}J_{2z} \tag{335)-4b}$$

$$=\boldsymbol{J}_1^2+\boldsymbol{J}_2^2+2J_{1z}J_{2z}+J_{1+}J_{2-}+J_{2+}J_{1-} \tag{335)-5}$$

を得る。式(335)-5を$|j_1m_1,j_2m_2\rangle$に作用させると，

$$(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2\,|j_1m_1,j_2m_2\rangle \tag{336)-1}$$

$$=(\boldsymbol{J}_1^2+\boldsymbol{J}_2^2+2J_{1z}J_{2z}+J_{1+}J_{2-}+J_{2+}J_{1-})\,|j_1m_1,j_2m_2\rangle \tag{336)-2}$$

$$=[j_1(j_1+1)+j_2(j_2+1)+2m_1m_2]\,|j_1m_1,j_2m_2\rangle \tag{336)-3a}$$

$$+\sqrt{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)\cdot(j_2+m_2)(j_2-m_2+1)}\,|j_1m_1+1,j_2m_2-1\rangle \tag{336)-3b}$$

$$+\sqrt{(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)\cdot(j_2-m_2)(j_2+m_2+1)}\,|j_1m_1-1,j_2m_2+1\rangle \tag{336)-3c}$$

となる($J_\pm$の作用の結果は式(6)の形を利用した)。

演算子$(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$を$|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle$に作用させるには，式(336)-3に$j_2=1/2$，$m_1=m-1/2$，$m_2=1/2$を代入すればよく，これを実行すると，

$$(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2\,|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle \tag{337)-1}$$

$$=[j_1(j_1+1)+3/4+m-1/2]\,|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle \tag{337)-2a}$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle \tag{337)-2b}$$

$$=[j_1(j_1+1)+1/4+m]\,|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle \tag{337)-3a}$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle \tag{337)-3b}$$

となる。以上で，演算子$(\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2)^2$が作用した結果が得られたので，式(332)-2を$|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle$に作用させると，

$$P_{j=j_1+1/2}\,|j_1\,m-1/2,1/2\,1/2\rangle \tag{338)-1}$$

$$= [j_1(j_1+1)+1/4+m-j_1^2+1/4]\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (338)\text{-}2a$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|\,j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle \qquad (338)\text{-}2b$$

$$= (j_1+m+1/2)\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (338)\text{-}3a$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|\,j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle \qquad (338)\text{-}3b$$

となり，2つの係数の2乗の和が

$$(j_1+m+1/2)^2+(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2) \qquad (339)\text{-}1$$

$$= (j_1+m+1/2)(j_1+m+1/2+j_1-m+1/2) \qquad (339)\text{-}2$$

$$= (j_1+m+1/2)(2j_1+1) \qquad (339)\text{-}3$$

であるから，規格化するために，式(339)-3の平方根で式(338)-3を割って，

$$P_{j=j_1+1/2}\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (340)\text{-}1$$

$$= \sqrt{\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle + \sqrt{\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}\,|\,j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle \qquad (340)\text{-}2$$

を得る。一方，式(333)-2を$|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle$に作用させると，

$$P_{j=j_1-1/2}\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (341)\text{-}1$$

$$= -\Big\{[j_1(j_1+1)+1/4+m-j_1^2-2j_1-3/4]\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (341)\text{-}2a$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|\,j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle\Big\} \qquad (341)\text{-}2b$$

$$= -[(j_1-m+1/2)\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (341)\text{-}3a$$

$$+\sqrt{(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2)}\,|\,j_1\,m+1/2,1/2-1/2\rangle] \qquad (341)\text{-}3b$$

となり，2つの係数の2乗の和が

$$(j_1-m+1/2)^2+(j_1-m+1/2)(j_1+m+1/2) \qquad (342)\text{-}1$$

$$= (j_1-m+1/2)(j_1-m+1/2+j_1+m+1/2) \qquad (342)\text{-}2$$

$$= (j_1-m+1/2)(2j_1+1) \qquad (342)\text{-}3$$

であるから，規格化するために，式(342)-3の平方根で式(341)-3を割って，

$$P_{j=j_1-1/2}\,|\,j_1\,m-1/2,1/2\;1/2\rangle \qquad (343)\text{-}1$$

$$= -\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}\,|\, j_1\, m - 1/2, 1/2\; 1/2\rangle + \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}\,|\, j_1\, m + 1/2, 1/2\; -1/2\rangle \qquad (343)\text{-}2$$

を得る。式(338)-2および(341)-2の各係数が Clebsch–Gordan 係数であり，表1に示したものとまったく同じである。このように，射影演算子を利用する方が，Racah の式(式(67))を用いる計算よりも簡単であるばかりか, 角運動量の結合の物理的意味や Clebsch–Gordan 係数の役割を理解しやすい。

## あとがき

Clebsch–Gordan 係数が身近なものであると感じていただけるように，その意味や役割を(できる限り格調高くならないように)解説した(つもりです)。また，カップリングした角運動量の固有関数形成における射影演算子の絶大な威力とスマートさを実感していただくために，いくつかの応用例を示しました。市販の成書では紙面の都合で割愛されがちな記述[1]も一切省略せず徹底的に記したためにページ数が多くなってしまいましたが，読者が式変形の根拠を理解するために時間を費やしたり，一部の計算例しか示されていないために読み進める意欲が低下したりすることがないように配慮した結果ですので，ページ数の多さを障壁と感じることなくお読みいただければ幸いです。

解説の中に現れた用語からわかるように，角運動量の結合と Clebsch–Gordan 係数を理解することは，単に量子力学のテキストの1つの章の理解だけではなく，群論，量子化学，分子分光学などさまざまな分野を貫いている基礎事項を統一的に理解することにつながりますし，化学反応動力学や光化学の研究を遂行するための貴重な“エネルギー源”になると思います。

この monograph が，少しでも Clebsch–Gordan 係数や角運動量の結合に関する理解の助けになれば幸いです。また，

$$3\text{重項：}\ \alpha\alpha,\ (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha+\beta\beta),\ \beta\beta$$

$$1\text{重項：}\ (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha-\beta\beta)$$

という(ありふれた)関数でも，本 monograph の読後にこれらの関数を眺める感覚が変化していると感じていただけるならば望外の喜びです。

## 謝辞

原稿をお読みいただき，貴重な御助言をくださった梅本宏信 氏に感謝申しあげます。

[1] 「残りの計算はここでは示さず，読者の演習問題とする」という記述に出会うことがありますが，その指示に従って残りの計算をやっても正しい結果が得られず苦しんだ，という経験が多く(原因は筆者の理解力不足)，この手の省略・割愛は，「解答が付いていない章末問題」同様，(あまり)好きではないです。

Clebsch-Gordan 係数と射影演算子

2000年 10月　9日　初版第1刷
2002年 10月 22日　第2版第4刷
2004年　2月 24日　第3版第3刷
2006年　9月 16日　第4版第4刷
2018年 11月 11日　第5版第5刷
2020年　7月 26日　第6版第4刷
2023年　6月 11日　第7版第6刷

著者　山﨑　勝義
発行　漁火書店
検印　山﨑

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス