

13. Pauli原理とSlater行列式

Pauli 原理と Slater 行列式

§1 はじめに

原子や分子の電子状態の記述において、Pauli 原理¹を満足する波動関数(=反対称化波動関数)を表現するために Slater 行列式を用いるのは量子化学における常識である。行列式の任意の2行(あるいは2列)を入れ替えると行列式全体の符号が逆転するという性質を利用して、電子(=Fermi 粒子)1対の交換に対する波動関数の反対称性を表現している Slater 行列式との“遭遇”は、量子化学の学習における佳境とも呼べる部分であろう²。しかし、物理化学のテキストは、反対称化関数を自動的に与えてくれる便利なものとして Slater 行列式を紹介するだけで、具体的に行列式を組み上げる過程や展開した形を(ほとんど)示していないことが多い。そのため、多くの初学者が Slater 行列式という言葉は知っていても“道具”として使えない状況に陥り、結果的に、量子化学のおもしろさを味わえないケースが多いように思える。また、Slater 行列式を用いてスピン関数や多重度を解説するのではなく、一旦、スピン関数(たとえば、2電子系での1重項と3重項)のみを議論し、別途得た軌道関数とかけ合わせて波動関数を組み上げる展開や、Slater 行列式を示しても、電子交換にともなう反対称性の説明にのみ利用する記述が多く、Slater 行列式の中に組み込まれている軌道関数とスピン関数の形や性質を理解できるように書かれている解説は(意外に)少ない。また、分子の電子状態を表す $^1\Sigma_g^+$ や $^3\Pi_g$ などの term を理解することは、分子分光化学や化学反応論の分野において非常に重要であるが³、電子状態の特徴や化学反応性を議論するためには、term を単なる記号と考えるのではなく、term の中身としての波動関数に目を向けることが不可欠であり、そのためには、Slater 行列式を“道具”として使えることが必要となる。本書は、Slater 行列式が、軌道関数とスピン関数を同時に扱い、Pauli 原理を満足する反対称化波動関数を作り上げるための素晴らしい“武器”であることを理解し、単に量子化学を楽しむためではなく、量子化学を分子分光化学や化学反応論に応用する“術”を身に付けることを目的として書かれた monograph である。

¹ すべての粒子(電子、ミュー粒子、中間子、ニュートリノ、光子、グルーオンなど)は、粒子がもつスピン量子数によって Bose 粒子(スピン量子数が整数)か Fermi 粒子(スピン量子数が半整数)に分類される。Pauli 原理は「Fermi 粒子1対を交換すると波動関数全体の符号が逆転するが、Bose 粒子1対を交換しても波動関数全体が不変のまま」という量子力学の大原則である。原子軌道や分子軌道に電子を配置する際に適用される「Pauli の排他原理」は Pauli 原理の適用例の1つである。原子や分子の波動関数は、電子(スピン量子数 $s = 1/2 =$ 半整数)が Fermi 粒子であることを反映して、1対の電子を交換すると符号が逆転するように組み上げられなければならない。

² 山内恭彦「雑叢 - 一物理屋の随想 -」(岩波書店, 1970) pp. 353~357の「Gruppenpest について」(1940年9月)を読むと、Slater 行列式が1930年代前半期の“Gruppenpest(群論病)の特効薬”であったことがわかる。小出昭一郎「量子力学(I)」(裳華房, 1984(第22版), 初版1969年) p. 38参照。

³ 本書では、分子分光化学を意識して、主に2原子分子(線形分子)の分子軌道や電子状態を対象として記述する。原子の角運動量関連の波動関数(固有関数)の決定については拙書「Clebsch-Gordan 係数と射影演算子」を参照。URL は https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref06_C-Gcoeff.pdf

これからいささか長丁場になるので、今後の議論の概略を以下にまとめる。

- §2: σ 軌道に電子が2個入っている σ^2 配置から生じる電子状態を表す関数を作り, Slater 行列式を利用することの有効性を示す。
- §3: 異なる σ 軌道に電子が2個入っている $\sigma\sigma$ 配置から生じる電子状態を表す関数を Slater 行列式の線形結合から作る方法を示す。
- §4: 基底関数を線形結合するための係数を確実に決定する方法として, 射影演算子を紹介し, その具体的使用法を示す。
- §5: 5.1 縮重軌道である π 軌道に電子が2個入っている π^2 配置から生じる電子状態を表す関数を導出する。
- 5.2 π 軌道に電子が3個入っている π^3 配置を扱う。
- 5.3 π 軌道に電子が2個, σ 軌道に電子が1個入っている $\pi^2\sigma$ 配置について, 比較的容易に電子状態を表す波動関数を導出する方法を紹介し, 同法の適用において生じる2つの疑問(Q1, Q2)のうち Q1に対する回答を示す。(Q2への回答は5.5で示す。)
- 5.4 角運動量演算子の固有関数をもとにして Hamilton 演算子の固有関数を導出する過程を示す。 π^2 配置および $\pi^2\sigma$ 配置から生じる電子状態のエネルギーを与える式を導出し実測値との比較を行う。
- 5.5 5.3で示した疑問 Q2への回答を示すと同時に, 基底関数のとり方に依存して Hamilton 演算子行列の形が変わっても, エネルギー固有値および固有関数として同じものが得られることを示す。
- 5.6 $\pi^2\pi$ 配置から生じる電子状態を表す関数を示す。

§2 σ^2 電子配置の Slater 行列式

最も基本的な分子軌道は σ 軌道である(たとえば, 水素分子の結合性 σ_{1s} 軌道¹)。この軌道に2個の電子を配置(σ^2)してできあがる電子状態について考えよう。軌道に ϕ_a という名前を付け, 単純に, 固有関数(らしきもの)を作ると次のようになる。

$$\Psi = \phi_a(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) = \phi_a(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2) \quad (1)$$

ここで, α, β は電子スピン関数であり, カッコ内の数字は電子に付けた番号を表している。本来, 電子は区別できないが, 各電子のスピン状態がわかるように, 便宜上, 電子に番号が付けてある。軌道に電子を置いた図(図1)にもとづいて式(1)のような関数を書いても, その関数が σ^2 電子配置の物理量に対応する演算子(たとえば, 角運動量演算子)の固有関数となっていなければ意味がない²。そこで, 式(1)が角運動量演算子の固有関数かどうかを判定することにする(もし,



図1. σ^2 電子配置

¹ 対称心をもつ分子では, 反転対称性(g, u 性)も含めて $\sigma_g 1s$ と書かれることもある。1s σ のように表記されることもあるが, (厳密には)後者は Rydberg 分子軌道用の表記である。

² 本書では, 分子の振動エネルギー, 回転エネルギーおよび電子スピンが関与するエネルギーを無視する近似のもとで電子状態(の波動関数)を扱う。電子スピンを無視する Hamiltonian 演算子(=spin-free Hamiltonian)にもとづいて議論を進める場合でも, 波動関数が Pauli 原理を満たす反対称化波動関数でなければならないから, 軌道関数だけでなくスピン関数も正しく決定する必要がある。

固有関数でないことが判明すれば、正しい固有関数を得るための対策を講じる必要がある)。

判定作業に入る前に、2原子分子(線形分子)の電子の角運動量および演算子について簡単に復習し、今後の議論に対する本書の基本姿勢をまとめておく。2原子分子(線形分子)の電子の全軌道角運動量 \mathbf{L} は、軸状に配置された原子核が作る電場による Stark 効果によって結合軸(=核間軸= z 軸)方向¹に空間量子化される(空間量子化される方向を「基準軸」と呼ぶ)。磁場による Zeeman 効果の場合は、1つの L をもつ状態が、量子数 $M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ に対応する $2L+1$ 個の異なるエネルギー状態に分裂するが、Stark 効果の場合は、逆符号の M_L 同士が同じエネルギーをもつので、分裂後のエネルギー状態は $|M_L|$ により区別される。2原子分子(線形分子)の場合、量子数 $A(= |M_L|)$ を定義し、 A の値で電子状態を区別するので、 $A \neq 0$ の場合には $M_L = A, -A$ の2状態が縮重している。なお、 $A = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ をもつ電子状態を $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, H, I, K, \dots$ の記号で表す²。一方、全電子スピン角運動量 \mathbf{S} は、結合軸方向の軌道角運動量(A)にもとづく磁場による Zeeman 効果(スピン-軌道相互作用)が大きい場合には結合軸方向に量子化され³、量子数 $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ で区別される $2S+1$ 個の状態が生じる⁴。しかし、 A の値が小さい場合にはスピン-軌道相互作用が弱いので、 \mathbf{S} は、分子軸方向ではなく、空間固定座標の Z 軸方向に量子化され⁵、量子数 $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ で区別される $2S+1$ 個の状態が生じる。

本書の記述の基本的前提を以下にまとめる。

- 分子の振動および回転のエネルギーを無視する(振電相互作用やスピン-回転相互作用なども無視する)。
- 電子スピンが関与するエネルギーを無視する(spin-free Hamiltonian⁶で考え、スピン-軌道相互作用やスピン-スピン相互作用なども無視する)。
- 電子軌道角運動量 \mathbf{L} の基準軸を結合軸(分子固定 z 軸)にとり、電子スピン角運動量 \mathbf{S} の基準軸を空間固定 Z 軸にとる⁷。

以上で議論の準備が整ったので、当初の目的である、式(1)の関数が角運動量演算子の固有関数かどうかのチェック作業に戻ろう。軌道部分については、角運動量 \mathbf{L} の結合軸(z 軸)方向の成分を与える演算子 L_z の固有関数(固有値は M_L)である必要がある⁸。一方、スピン部

¹ 本書では、分子固定座標系を (x, y, z) 、空間固定座標系を (X, Y, Z) と表記する。

² さらに大きな A については、 $A = 8(\Lambda), 9(M), 10(N), 11(O), 12(Q), 13(R), 14(T), 15(U), 16(V)$ が割り当てられている。

³ この状況を Hund's case (a) と呼ぶ。

⁴ 結合軸方向の角運動量量子数としてギリシャ文字の A と Σ が使われるのは、ギリシャ文字の A (ラムダ) がローマ字の L に対応し、ギリシャ文字の Σ (シグマ) がローマ字の S に対応しているからである。つまり、 L と A が軌道由来、 S と Σ がスピン由来である。なお、 $A = 0$ の電子状態を表す記号 Σ と量子数 Σ に同じ文字が使われるので混同しないように注意する必要がある。

⁵ この状況を Hund's case (b) と呼ぶ。

⁶ 「Hamiltonian=Hamilton 演算子」である。

⁷ 電子スピン角運動量の基準軸を分子固定 z 軸にとることも可能であるが、空間固定 Z 軸にとれば、波動関数の鏡映対称性の議論(後述)が非常に容易になるので、本書では電子スピン角運動量の基準軸を空間固定 Z 軸とする。

⁸ 原子は球対称であるから、演算子 L^2 に対応する量子数 L が角運動量を表すのに適した量子数であるが、2原子分子では軸対称性(非球対称性)により L の M_L への分裂が起こるので、演算子 L_z に対応する量子数 M_L をもつ

分に関しては、全スピン角運動量演算子を \mathbf{S} 、空間固定軸(Z 軸)方向の成分の演算子を S_Z と書くとき¹、 \mathbf{S}^2 および S_Z の固有関数(固有値はそれぞれ $S(S+1)$ および M_S)であることが要求される²。1個の電子(i と名付ける)について、軌道角運動量の結合軸(z 軸)方向成分を与える演算子を l_{iz} と書く(固有値は m_{l_i})。軌道は量子数 $\lambda_i (= |m_{l_i}|)$ により区別され、 $\lambda_i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ をもつ軌道を $\sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma, \eta, \dots$ の記号で表す。1個の電子スピンについては、角運動量および空間固定軸(Z 軸)方向成分を与える演算子をそれぞれ \mathbf{s}_i, s_{iz} と書く。 \mathbf{s}_i^2 および s_{iz} に対する固有値は $s_i(s_i+1) = 1/2 \times 3/2 = 3/4$ および $m_{s_i} = -1/2, 1/2$ であり、式(1)にある α スピンは $m_{s_i} = 1/2$ に対応し、 β スピンは $m_{s_i} = -1/2$ に対応している。

式(1)の軌道関数 $\phi_a(1)\phi_a(2)$ については、 ϕ_a が σ 軌道 ($\lambda_i \equiv |m_{l_i}| = 0$) を表しているから、

$$l_{iz}\phi_a(i) = 0 \cdot \phi_a(i) \quad (2)$$

が成立する(i は電子に付けた番号)。2電子系の場合、 $L_Z = l_{1z} + l_{2z}$ であるから、

$$L_Z\phi_a(1)\phi_a(2) = (l_{1z} + l_{2z})\phi_a(1)\phi_a(2) \quad (3-1)$$

$$= l_{1z}\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)l_{2z}\phi_a(2) \quad (3-2)$$

$$= 0 \cdot \phi_a(1)\phi_a(2) + 0 \cdot \phi_a(1)\phi_a(2) \quad (3-3)$$

$$= 0 \cdot \phi_a(1)\phi_a(2) \quad (3-4)$$

となり、固有値 $M_L = 0$ ($A = 0$) をもつことがわかる³。

次に、スピン関数 α, β に対して s_{iz} を作用させると、

$$s_{iz}\alpha(i) = +\frac{1}{2}\alpha(i), \quad s_{iz}\beta(i) = -\frac{1}{2}\beta(i) \quad (4)$$

となるから、2電子系では $S_Z = s_{1z} + s_{2z}$ であることに注意すると、式(1)のスピン関数 $\alpha(1)\beta(2)$ について

$$S_Z\alpha(1)\beta(2) = (s_{1z} + s_{2z})\alpha(1)\beta(2) \quad (5-1)$$

$$= s_{1z}\alpha(1)\beta(2) + \alpha(1)s_{2z}\beta(2) \quad (5-2)$$

$$= \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) \quad (5-3)$$

$$= 0 \cdot \alpha(1)\beta(2) \quad (5-4)$$

が得られ、固有値 $M_S = 0$ をもつことがわかる⁴。最後に、 \mathbf{S}^2 を作用させた結果を知る必要

固有関数である必要がある。

¹ 厳密には、物理量を A に対応する演算子を \hat{A} のような記号で区別すべきであるが、本書では、同じ記号を用いると混乱が生じる可能性がある場合以外は同じ記号で表す。

² 演算子と固有値の関係をまとめると、 $L_Z \rightarrow M_L$ ($A = |M_L|$)、 $\mathbf{S}^2 \rightarrow S(S+1)$ 、 $S_Z \rightarrow M_S$ となる。

³ ここまでやらなくてもわかるが、念のため。

⁴ これも、ここまでやらなくてもわかるが、念のため。

があるが、これには、一般的な角運動量演算子 \mathbf{J} に関する

$$\mathbf{J}^2 = J_{\mp}J_{\pm} + J_Z(J_Z \pm 1) \quad (6)-1$$

$$= J_{\mp}J_{\pm} + J_Z^2 \pm J_Z \quad (6)-2$$

を使うとよい¹。ここで、 $J_{\pm} = J_X \pm iJ_Y$ であり、角運動量量子数 j および Z 方向成分の量子数 m をもつ角運動量の固有関数 $\varphi(j, m)$ に演算子 J_{\pm} が作用すると

$$J_{\pm}\varphi(j, m) = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \varphi(j, m \pm 1) \quad (7)$$

となることから、スピン関数の場合、 $J_{\pm} = s_{i\pm}$ とおいて、

$$s_{i+}\alpha(i) = 0 \quad (8)$$

$$s_{i+}\beta(i) = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)} \alpha(i) = \alpha(i) \quad (9)$$

$$s_{i-}\alpha(i) = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)} \beta(i) = \beta(i) \quad (10)$$

$$s_{i-}\beta(i) = 0 \quad (11)$$

が得られる²。これより、 $S_- = s_{1-} + s_{2-}$ を式(1)のスピン部分 $\alpha(1)\beta(2)$ に作用させると³,

$$S_-\alpha(1)\beta(2) = (s_{1-} + s_{2-})\alpha(1)\beta(2) \quad (12)-1$$

$$= s_{1-}\alpha(1)\beta(2) + \alpha(1)s_{2-}\beta(2) \quad (12)-2$$

$$= \beta(1)\beta(2) + 0 \quad (12)-3$$

$$= \beta(1)\beta(2) \quad (12)-4$$

となる。以上で、 \mathbf{S}^2 を作用させる準備が整ったので、式(6)のスピン関数版である

$$\mathbf{S}^2 = S_{\mp}S_{\pm} + S_Z^2 \pm S_Z \quad (13)$$

を式(1)のスピン部分に作用させると式(13)の複合のいずれを用いてもよいが、ここでは複号の下符号を用いる、

$$\mathbf{S}^2\alpha(1)\beta(2) = (S_+S_- + S_Z^2 - S_Z)\alpha(1)\beta(2) \quad (14)-1$$

$$= S_+S_-\alpha(1)\beta(2) + 0 - 0 \quad (14)-2$$

$$= S_+\beta(1)\beta(2) \quad (14)-3$$

¹ 演算子 \mathbf{J}^2 や \mathbf{J}_{\pm} に関する詳細は、たとえば、拙書「Clebsch-Gordan 係数と射影演算子」を参照。

² s_{i+} によって α は消え、 β は α に“上昇”し、 s_{i-} によって α は β に“下降”し、 β は消える。

³ S_{\pm} がスピン関数にしか作用しない演算子という意味であり、意図的にスピン部分にだけ作用させたのではない。

$$= (s_{1+} + s_{2+})\beta(1)\beta(2) \quad (14-4)$$

$$= s_{1+}\beta(1)\beta(2) + \beta(1)s_{2+}\beta(2) \quad (14-5)$$

$$= \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (14-6)$$

が得られる。式(14)は、式(1)のスピン関数部分 $\alpha(1)\beta(2)$ が演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数になっていないことを意味している¹。したがって、式(1)は一見、 σ^2 電子配置を表現する関数らしき形をしているが、波動関数として不完全ということになる。式(1)のような、電子の置き方に対応する軌道関数とスピン関数の単純な積を「Hartree 積」と呼ぶ。多くの場合、Hartree 積はそのままでは角運動量演算子の固有関数にならないが、固有関数を作るための材料として重要なものである。

また、電子は Fermi 粒子であるから、Pauli 原理によれば、1対の電子の交換を行うと固有関数の符号が逆転するはずである。式(1)において電子に付けた番号1と2を交換²した関数を Ψ' と書くと、

$$\Psi' = \phi_a(2)\alpha(2)\phi_a(1)\beta(1) = \phi_a(1)\phi_a(2)\beta(1)\alpha(2) \quad (15)$$

となり、 $\Psi' \neq -\Psi$ であるから Pauli 原理を満足していない。この点からも、 σ^2 配置の電子状態を表す波動関数として適当ではないと判断できる³。では、電子配置を忠実に表していると思えた式(1)が演算子 \mathbf{S}^2 の正しい固有関数ではない原因は何であろうか。実は、そのヒントが式(15)にある。電子を交換した結果、関数の符号が逆転するためには、関数中に、式(1)の電子1と2を交換した形、つまり、式(15)がはじめから含まれている必要がある。式(1)と式(15)を同時に考えるということは、電子1が α スピン、電子2が β スピンというように、電子にスピンを固定して考えてはならないことを意味している。電子にスピンを固定しないのであれば、電子1が α スピン、電子2が β スピンという状態(式(1))と電子1が β スピン、電子2が α スピンという状態(式(15))を平等に(=同じ重みで)考慮しなくてはならない。そこで、いよいよ Slater 行列式の出番である。この系の Slater 行列式は次の形に書ける。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (16)$$

係数の $1/\sqrt{2}$ は規格化定数 $1/\sqrt{n!}$ である(n は扱っている電子の数)。 β スピンを β と書く代わりに、軌道関数上部に線を引いて、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \overline{\phi_a(1)} \\ \phi_a(2) & \overline{\phi_a(2)} \end{vmatrix} \quad (17)$$

と表したり、対角成分のみを使って、

¹ 演算子 \mathbf{S}^2 が関数 $\alpha(1)\beta(2)$ に作用した結果が関数 $\alpha(1)\beta(2)$ の定数倍になっていない。

² 一般に、「粒子の交換」は、粒子に付けたラベル(番号など)を入れ替えることである。

³ 電子交換に対して反対称化されていないという事実だけからでも、固有関数として不完全であることが明らかである。

$$|\phi_a(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)|, |\phi_a\alpha\phi_a\beta|, |\phi_a\bar{\phi}_a| \quad (18)$$

のように略記することがあるが、式の意味はすべて同じである¹。式(18)のように対角成分だけで略記する場合には、通常、規格化定数をあらわには記さない²。 $\phi_a(1)\alpha(1)$ のように、1個の電子の状態を軌道関数とスピン関数の積で表したものをスピン軌道(spinoorbital)³と呼ぶ。したがって、Slater 行列式はスピン軌道を要素とする行列式である。また、行列式の行と列を入れ替えても行列式を展開した結果は同じであるから、式(16)を

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (19)$$

と書くこともある(むしろ式(19)のように書いている成書の方が多いかもしれない)。式(16)の行列式を展開すると、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_a(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (20)$$

となる。この式の電子1と電子2を交換すると、

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(2)\alpha(2)\phi_a(1)\beta(1) - \phi_a(2)\beta(2)\phi_a(1)\alpha(1)] \quad (21-1)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_a(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] = -\Psi \quad (21-2)$$

となるから、電子交換に対して関数全体が反対称になっていることがわかる(式(16)が行列式であるから当然の結果である)。式(20)を軌道部分とスピン部分が見えやすいように変形すると

$$\Psi = \phi_a(1)\phi_a(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (22)$$

となる。軌道部分は電子1と2の入れ替えに対して不変(対称)であるが、スピン部分が電子の交換によって符号を変える(反対称)ことで、関数全体が電子の入れ替えに対して反対称関数になっている。Slater 行列式を使わずスピン関数だけの解説を与え、得られた1重項スピン関数を軌道関数にかけ合わせるという展開で式(22)を示しているテキストもあるが、Slater 行列式を用いて軌道とスピンを同時に扱う方が関数全体の成り立ちを理解しやすい。

式(16)つまり式(22)が電子交換に対する反対称性を満足していることはわかったが、前述した3つの演算子(L_z , S_z , S^2)に対する固有関数になっているかどうかをチェックしておかな

¹ 対角要素だけを用いた表記でも、演算子が作用した結果や演算子行列の要素を得ることができるので(本書5.3など参照)、対角成分による簡略表記は、単に、記述の手間を省くだけでなく、計算を効率よく行うためにも有効である。

² Slater 行列自身も規格化定数は、電子の個数が n のとき自動的に $1/\sqrt{n!}$ に決まるから、明記しなくても困ることはない。後述するように、Slater 行列式で表された関数で演算子をはさんで積分して演算子行列の行列要素を計算する際には、Slater 行列式自身の規格化定数を明記しない方が計算しやすい。

³ スピン-軌道相互作用の意味ではない。また、英語表記の場合、古くは「spin orbital」あるいは「spin-orbital」という表記が多かったが、最近では「spinorbital」と表記されることが多い。

ければならない(反対称化されていることだけで安心してはいけない)。式(22)の軌道部分は、式(1)と同じであるから、演算子 L_Z に対して固有値 $M_L = 0$ ($A \equiv |M_L| = 0$)¹をもつことはすでにわかっているので、スピン部分のチェックを行うことにする。 $S_Z = s_{1Z} + s_{2Z}$ を式(22)のスピン部分に作用させると、

$$S_Z \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (23)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{1Z} + s_{2Z}) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (23)-2$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [s_{1Z}\alpha(1)\beta(2) - s_{1Z}\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)s_{2Z}\beta(2) - \beta(1)s_{2Z}\alpha(2)] \quad (23)-3$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) \right] \quad (23)-4$$

$$= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (23)-5$$

となり、 S_Z に対して固有値 $M_S = 0$ をもつことがわかる (S_Z に対しては式(1)を同じ結果)。また、式(1)が固有関数となることができなかった演算子 \mathbf{S}^2 については、

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_+S_- + S_Z^2 - S_Z) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (24)$$

を計算する必要があるが、このうち $\mathbf{S}^2\alpha(1)\beta(2)$ はすでに式(14)で計算したので、ここでは $\mathbf{S}^2\beta(1)\alpha(2)$ を計算する。まず、

$$S_Z\beta(1)\alpha(2) = (s_{1Z} + s_{2Z})\beta(1)\alpha(2) \quad (25)-1$$

$$= s_{1Z}\beta(1)\alpha(2) + \beta(1)s_{2Z}\alpha(2) \quad (25)-2$$

$$= -\frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) \quad (25)-3$$

$$= 0 \cdot \beta(1)\alpha(2) \quad (25)-4$$

であり、

$$S_-\beta(1)\alpha(2) = (s_{1-} + s_{2-})\beta(1)\alpha(2) \quad (26)-1$$

$$= s_{1-}\beta(1)\alpha(2) + \beta(1)s_{2-}\alpha(2) \quad (26)-2$$

¹ 分子分光学の分野では、電子状態を A ($\equiv |M_L|$) で区別するが、演算子 L_Z の固有値は(正・負をとる) M_L であるから、理論的な取り扱いにおいては(A ではなく) M_L で議論する方がわかりやすい。そのため、成書によっては(特に、理論系の成書では)、量子数 A に負値を許して記述を行うものもあるが、本書では、分子分光学における記号との混乱を避けるために、全電子軌道角運動量の結合軸(z軸)方向成分の表記には M_L を用いる。

$$= 0 + \beta(1)\beta(2) \quad (26)-3$$

$$= \beta(1)\beta(2) \quad (26)-4$$

となるから,

$$\mathbf{S}^2 \beta(1)\alpha(2) = (S_+S_- + S_z^2 - S_z)\beta(1)\alpha(2) \quad (27)-1$$

$$= S_+S_-\beta(1)\alpha(2) + 0 - 0 \quad (27)-2$$

$$= S_+\beta(1)\beta(2) \quad (27)-3$$

$$= (s_{1+} + s_{2+})\beta(1)\beta(2) \quad (27)-4$$

$$= s_{1+}\beta(1)\beta(2) + \beta(1)s_{2+}\beta(2) \quad (27)-5$$

$$= \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (27)-6$$

が得られる。以上, (14)の結果と合わせると,

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (28)$$

となるから, 式(22)が(ちゃんと)演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数であり, 固有値0をもつことがわかる。演算子 \mathbf{S}^2 に対する固有値は $S(S+1)$ であり¹, これが0に等しいこと(および $S \geq 0$)から, $S = 0$ (1重項)である。また, $M = 0$ であることもわかっているから, σ^2 の電子配置は $^1\Sigma$ 状態であり, 規格化された波動関数(式(22))

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_a(1)\phi_a(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (29)$$

は電子配置 σ^2 を表す固有関数である。H₂の場合, 結合性 $\sigma_g 1s$ 軌道が結合軸を含む面での鏡映操作(σ_v)に対して対称(+), また, 反転操作(i)に対して対称(g)であることから, σ^2 配置($\sigma_g 1s$)²の電子状態の表現は, $+ \otimes + = +$, $g \otimes g = g$ より $^1\Sigma_g^+$ となる²。

§3 $\sigma\sigma$ 電子配置の Slater 行列式

本節では, 異なる軌道に1個ずつ電子が入る2電子配置($\sigma\sigma$)を考える(具体的には, 水素分子の結合性 $\sigma 1s$ 軌道と反結合性 $\sigma^* 1s$ 軌道に電子が1個ずつ入る場合を考える)とよい。このとき, 電子の置き方は³, 図2に示すように4通りある。 σ 軌道であるから, 軌道 ϕ_a も ϕ_b も結

¹ 物理量としての大きさを正しく表すと $\hbar^2 S(S+1)$ であるが, 角運動量の大きさ $|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ を \hbar 単位で表す場合は $\sqrt{S(S+1)}$ と書き, \mathbf{S}^2 の固有値を $S(S+1)$ と書く。

² 記号 \otimes は代数のかけ算ではなく, 群論の直積に対応する。

³ 本書では, 混乱を防ぐために, 「配置」と「置き方」を区別する。「配置」という言葉は $\sigma\sigma$ や π^2 のように各軌道上の電子の個数を示す場合に用い, 「置き方」は, 図2のようにスピン(の向き)まで考慮して, 各軌道上に電子を入れる方法を示す場合に用いる。したがって, 図2の4つの図は同じ電子配置であるが置き方が異なる。なお, 配置に対応して M_L の値が決まり, 置き方に対応して M_S の値が決まる。

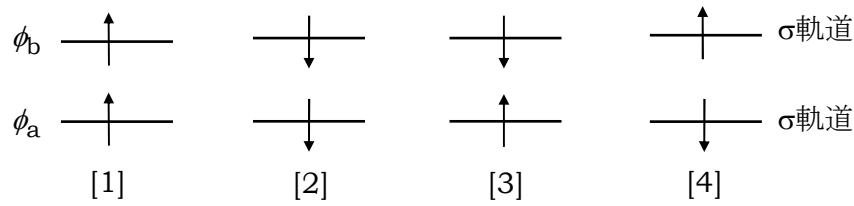


図2. $\sigma\sigma$ 電子配置

合軸(核間軸)方向の角運動量の大きさ $\lambda(= |m_l|)$ は0である。図2-[1]に対応する Hartree 積を作ると,

$$\Psi_1 = \phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2) \quad (30)$$

となる。この関数の電子1と2を交換すると,

$$\Psi'_1 = \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\alpha(1) = \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2) \quad (31)$$

となるから反対称化されていない。これは、 σ^2 配置での Hartree 積(式(1))と同様に、番号(名前)を付けた電子に軌道とスピンを固定したことが原因であるから、式(30)とは逆の、電子1が ϕ_b 軌道に、電子2が ϕ_a 軌道にある状態も同じ重みで考慮すべきである。ここでもまた、「電子1(ϕ_a 軌道), 電子2(ϕ_b 軌道)」と「電子1(ϕ_b 軌道), 電子2(ϕ_a 軌道)」という2つの状態を結合するために Slater 行列式を用いると,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (32)$$

となり,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (33)$$

が得られる。この関数の電子1と電子2を交換すると,

$$\Psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\alpha(1) - \phi_b(2)\alpha(2)\phi_a(1)\alpha(1)] \quad (34)-1$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)] = -\Psi_1 \quad (34)-2$$

となり反対称化されている(わざわざ Slater 行列式を展開して電子1と2を交換するまでもなく、式(32)から自明である)。式(33)を変形して軌道部分とスピン部分に分けて書くと,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\alpha(1)\alpha(2) \quad (35)$$

となり、電子交換に対して軌道部分が反対称、スピン部分が対称となり、電子交換に対して全体として反対称関数になっている。また、関数全体が反対称化されていることは式(29)と

同じでも、式(29)と(35)の反対称な部分が異なることは重要な注意点である。

(反対称化されているだけで安心せず) Ψ_1 が演算子 L_z , S_z , \mathbf{s}^2 の固有関数となっているかどうかを判定しておかなければならないので、それぞれの演算子を作用させ、固有値をもつかどうか見ておくことにする。まず、 L_z を式(35)の軌道部分に作用させると、

$$L_z \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (36)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (l_{1z} + l_{2z}) [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (36)-2$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [l_{1z}\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(1)l_{2z}\phi_b(2) - l_{1z}\phi_b(1)\phi_a(2) - \phi_b(1)l_{2z}\phi_a(2)] \quad (36)-3$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [0 \cdot \phi_a(1)\phi_b(2) + 0 \cdot \phi_a(1)\phi_b(2) - 0 \cdot \phi_b(1)\phi_a(2) - 0 \cdot \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (36)-4$$

$$= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (36)-5$$

であり、固有値 $\Lambda \equiv |M_L| = 0$ をもっている(すべて σ 軌道($\lambda_i = 0$)なのでここまでやらなくてもわかるが、御容赦いただきたい)。次に、 S_z をスピン部分に作用させると、

$$S_z \alpha(1)\alpha(2) = (s_{1z} + s_{2z})\alpha(1)\alpha(2) \quad (37)-1$$

$$= s_{1z}\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)s_{2z}\alpha(2) \quad (37)-2$$

$$= \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2) \quad (37)-3$$

$$= \alpha(1)\alpha(2) \quad (37)-4$$

より、演算子 S_z に対して固有値 $M_S = 1$ をもつことがわかる(α スピンの2個であるから当然である)。最後に \mathbf{s}^2 を作用させると、

$$\mathbf{s}^2 \alpha(1)\alpha(2) = (S_+S_- + S_z^2 - S_z)\alpha(1)\alpha(2) \quad (38)-1$$

$$= S_+S_-\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\alpha(2) - \alpha(1)\alpha(2) \quad (38)-2$$

$$= S_+[\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)] \quad (38)-3$$

$$= 2\alpha(1)\alpha(2) \quad (38)-4$$

であり、演算子 \mathbf{s}^2 に対して2という固有値をもつ固有関数であるとわかる。なお、式(38)-2から式(38)-3への変形において、

$$S_-\alpha(1)\alpha(2) = (s_{1-} + s_{2-})\alpha(1)\alpha(2) \quad (39)-1$$

$$= s_{1-\alpha}(1)\alpha(2) + \alpha(1)s_{2-\alpha}(2) \quad (39)-2$$

$$= \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \quad (39)-3$$

を利用した($s_{1-\alpha}(1) = \beta(1)$, $s_{2-\alpha}(2) = \beta(2)$ は式(9)による)。 $S(S+1) = 2$, つまり $S = 1$ であるから¹, Ψ_1 は3重項状態を構成する3つの関数($M_S = -1, 0, 1$)のうち $M_S = 1$ をもつ固有関数であると判断できる。 $A = 0$ であるから³ Σ 状態の構成要素の1つであり, 軌道 ϕ_b が反結合性軌道 σ_{u1s} である場合は, ϕ_b が鏡映操作 σ_v に対して対称(+), 反転操作 i に対して反対称(u)であるから, $+ \otimes + = +$, $g \otimes u = u$ より, $^3\Sigma_u^+$ 状態を構成する関数の1つとなる(3重項状態の他の関数2つ($M_S = 0, -1$)も見つけなければならない)。

次に, 図2-[2]に対して同様の作業を行うと, Slater 行列式は,

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (40)$$

となり, これを展開して,

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (41)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\beta(1)\beta(2) \quad (41)-2$$

を得る。式(40)の形に書いた段階で, 電子交換に対する反対称性は保証されており, 関数の内訳は, 軌道部分が反対称, スピン部分が対称である。 S_Z に対して,

$$S_Z\beta(1)\beta(2) = (s_{1Z} + s_{2Z})\beta(1)\beta(2) \quad (42)-1$$

$$= s_{1Z}\beta(1)\beta(2) + \beta(1)s_{2Z}\beta(2) \quad (42)-2$$

$$= -\frac{1}{2}\beta(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\beta(1)\beta(2) \quad (42)-3$$

$$= -\beta(1)\beta(2) \quad (42)-4$$

であるから, 固有値 $M_S = -1$ をもつ。また, \mathbf{S}^2 を作用させると,

$$\mathbf{S}^2\beta(1)\beta(2) = (S_+S_- + S_Z^2 - S_Z)\beta(1)\beta(2) \quad (43)-1$$

$$= S_+S_-\beta(1)\beta(2) + \beta(1)\beta(2) + \beta(1)\beta(2) \quad (43)-2$$

$$= 0 + 2\beta(1)\beta(2) \quad (43)-3$$

$$= 2\beta(1)\beta(2) \quad (43)-4$$

となるから, Ψ_1 と同様に固有値 $S = 1$ をもつ関数である。なお, 式(43)-2から式(43)-3への

¹ 同時に $S \geq 0$ である。

変形において,

$$S_- \beta(1)\beta(2) = (s_{1-} + s_{2-})\beta(1)\beta(2) \quad (44)-1$$

$$= s_{1-}\beta(1)\beta(2) + \beta(1)s_{2-}\beta(2) \quad (44)-2$$

$$= 0 \cdot \beta(2) + \beta(1) \cdot 0 = 0 \quad (44)-3$$

を利用した($s_{1-}\beta(1) = 0$, $s_{2-}\beta(2) = 0$ は式(11)による)。 Ψ_2 も3重項状態 ${}^3\Sigma_u^+$ の構成メンバーの1つであり, S_Z に対して固有値 $M_S = -1$ をもつ関数である(次は, 3重項状態の構成員のうち残る1つの $M_S = 0$ に対応する関数を見つけなければならない)。

ひきつづき, 図2-[3]について考える。 Ψ_1 , Ψ_2 と同様の考え方で Slater 行列式を形成すると,

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (45)$$

となり, これを展開して,

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (46)$$

を得る。反対称性については(当然ながら)問題はない。すべて σ 軌道であるから, 演算子 L_Z に対して固有値 $M_L = 0$ (同時に $A = 0$) をもつことも容易にわかる。 S_Z に対しては, 式(5)と(25)から,

$$S_Z \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (47)-1$$

$$= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (47)-2$$

となり, 固有値 $M_S = 0$ をもっている。 \mathbf{S}^2 に対しては, 式(14)と(27)から,

$$\mathbf{S}^2 \Psi_3 = \mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (48)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) + \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) \quad (48)-2a$$

$$- \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (48)-2b$$

が得られる。このままではわかりにくいので, 軌道部分とスピン部分に分けて書くと,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_a(1)\phi_b(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] - \phi_b(1)\phi_a(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \} \quad (49)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (49)-2$$

と書けるが、残念ながら、演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数にはなっていない(式(46)の関数 Ψ_3 の定数倍になっていない)。演算子 S_Z に対して固有値 $M_S = 0$ をもつことはわかっているが、 \mathbf{S} がわからないので、スピン多重度が決まらない(というより、そもそも演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数ではないことが問題である)。

このままでは演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数を見出せないなので、残っている図2-[4]を先に扱うことにしよう。[4]に対する Slater 行列式は、

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (50)$$

であり、これも電子1と2の交換に関する反対称性の点では問題がなく、演算子 L_Z および S_Z いずれに対しても固有値0をもつ ($M_L = 0$ ($l = 0$), $M_S = 0$)。 \mathbf{S}^2 に対しては、

$$\mathbf{S}^2 \Psi_4 = \mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (51)-1$$

$$= \mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2)] \quad (51)-2$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (51)-3$$

となるから(変形の際に、式(14), (27)を利用), Ψ_4 もまた \mathbf{S}^2 の固有関数になっていない(さて、ドウスル)。

ここで、 Ψ_3 に \mathbf{S}^2 を作用させた結果(式(49))と Ψ_4 に \mathbf{S}^2 を作用させた結果(式(51))が同じであることに注目しよう。異なる2つの関数 Ψ_3 と Ψ_4 に \mathbf{S}^2 を作用させて同じ結果になったということは、 $\Psi_3 - \Psi_4$ に \mathbf{S}^2 を作用させると、固有値 $S = 0$ をもつ関数が生じることを意味している。そこで、 $\Psi_3 - \Psi_4$ を作ると、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) \quad (52)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right) \quad (52)-2$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (52)-3a$$

$$- \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) + \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (52)-3b$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (52)-4$$

となる。 Ψ_3 と Ψ_4 の差をとる際に先頭に付けた $1/\sqrt{2}$ は、 Ψ_3 と Ψ_4 がそれぞれ規格化された関数であることを考慮して、差の関数全体が規格化された関数になるように付けたものである。式(52)-4が L_z と S_z いずれに対しても固有値0をもつ($M_L = 0$ ($A = 0$), $M_S = 0$)ことは明らかである。そこで、いよいよ \mathbf{S}^2 を作用させると、

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) \quad (53)-1$$

$$= \mathbf{S}^2 \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (53)-2$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (53)-3$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] \cdot 0 \quad (53)-4$$

$$= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) \quad (53)-5$$

となり(式(53)-2から式(53)-3への変形に式(14)と式(27)を利用), 式(49)-2と式(51)-3から予想したとおり, 固有値 $S = 0$ をもつ1重項状態の固有関数になっている($\mathbf{S}^2\Psi_3 = \mathbf{S}^2\Psi_4$ であるからここまでやらなくてもわかる)。また, 式(52)-4からわかるように, 電子交換に対して軌道部分が対称, スピン部分が反対称で, 全体として反対称化されており Pauli 原理も満足する。 ϕ_a 軌道が $\sigma_g 1s$, ϕ_b 軌道が $\sigma_u 1s$ であるとする, 関数 Ψ_3 と Ψ_4 はいずれも鏡映操作 σ_v に対して対称(+), 反転操作 i に対して反対称(u)となるから ${}^1\Sigma_u^+$ という状態を表している(しかし, 狙っていた ${}^3\Sigma_u^+$ のうち $M_S = 0$ に対応する関数はまだ見つかっていない)。

固有関数を作るのに, $(\Psi_3 - \Psi_4)/\sqrt{2}$ という線形結合が有効であったから, 逆に和をとる線形結合 $(\Psi_3 + \Psi_4)/\sqrt{2}$ を考えてみると,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) \quad (54)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right) \quad (54)-2$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (54)-3a$$

$$+ \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (54)-3b$$

$$= \frac{1}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (54)-4$$

が得られる。この関数は固有値 $A = 0$ および $M_S = 0$ をもち, 電子交換に対して軌道が反対称,

スピンの対称で全体として反対称化されている。 \mathbf{S}^2 を作用させると、

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 + \Psi_4) \quad (55)-1$$

$$= \mathbf{S}^2 \frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (55)-2$$

$$= \frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (55)-3$$

$$= 2 \cdot \frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (55)-4$$

$$= 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 + \Psi_4) \quad (55)-5$$

となり、 \mathbf{S}^2 に対して固有値 $\mathbf{S}(\mathbf{S}+1) = 2$ をもつ関数、つまり3重項状態($\mathbf{S} = 1$)の1つであることがわかる(ついに見つけた!)。したがって、 Ψ_3 と Ψ_4 の和で作られた関数が、探し求めていた ${}^3\Sigma_u^+$ の $M_S = 0$ に対応する固有関数である。以上の議論で得られたすべての関数を表1にまとめる。なお、2電子が励起した σ_u^2 配置では、 σ_g^2 配置での軌道 ϕ_a が $\phi_b = \sigma^*1s = \sigma_u1s$ に置き換わるだけであり、生じる電子状態は σ_g^2 配置と同じ ${}^1\Sigma_g^+$ である。

以上、 $\sigma\sigma$ 電子配置から生じる4つの固有関数を決定することができたが、図2に示した4つの置き方(=Slater 行列式)のうち、単独で固有関数になるものと単独では固有関数にならないものを決めている因子は何であろうか。そこには、電子1個1個を独立に考えた場合の角

表1. σ^2 電子配置および $\sigma\sigma$ 電子配置の電子状態および演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 の固有関数

電子配置	電子状態	固有関数
$\sigma^2 (= \sigma_g^2)$	${}^1\Sigma_g^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_a(1)\phi_a(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$
$\sigma\sigma (= \sigma_g\sigma_u)$	${}^3\Sigma_u^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\alpha(1)\alpha(2)$
		$\frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$
	${}^1\Sigma_u^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\beta(1)\beta(2)$
	${}^1\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

運動量と電子全体で考えた場合の角運動量の関係が絡んでいる。固有関数かどうかの判定に使った2つの演算子 L_Z と S_Z は、式(3)および式(5)で示したように、各電子の軌道角運動量とスピン角運動量の基準軸方向の成分を与える演算子と次の関係がある。

$$L_Z = l_{1z} + l_{2z} \quad (56)$$

$$S_Z = s_{1z} + s_{2z} \quad (57)$$

両式を固有関数の量子数の関係として表すと、

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} \quad (58)$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} \quad (59)$$

となる。式(58)と式(59)は、いずれも、左辺が全電子の角運動量の基準軸方向の成分、右辺が個々の電子の角運動量の基準軸方向の成分の和に対応しているから、基準軸方向の成分については個々の電子の寄与の和が系全体として見るときも保存されなければならないことを意味している。言い換えると、1つの (M_L, M_S) に対応する固有関数を作るための基底関数となりうる電子の置き方(=Slater 行列式)は式(58)と式(59)を満たすものでなければならない。そして、1つの (M_L, M_S) を実現する置き方 $(m_{l_1} + m_{l_2}, m_{s_1} + m_{s_2})$ が1つしかない場合は、その置き方自身が固有関数となるが、1つの (M_L, M_S) を実現する置き方 $(m_{l_1} + m_{l_2}, m_{s_1} + m_{s_2})$ が複数ある場合は、それら複数の関数が(線形結合により)組み合わさって固有値 (M_L, M_S) をもつ固有関数を形成することになる。本節で具体的に扱った $\sigma\sigma$ 電子配置の場合、図2に示す4つの置き方([1] = Ψ_1 , [2] = Ψ_2 , [3] = Ψ_3 , [4] = Ψ_4)があり、軌道については、2つの電子の m_l が0であるから $M_L = 0$ しかない。一方、スピンについては、 $\Psi_1 : 1, \Psi_2 : -1, \Psi_3 : 0, \Psi_4 : 0$ であるから、上述の内容に合わせて (M_L, M_S) で区別すると¹、 (M_L, M_S) として $(0, 1)$, $(0, -1)$, $(0, 0)$ の3種があり、 $(0, 1)$ は Ψ_1 のみ、 $(0, -1)$ は Ψ_2 のみが該当するが、 $(0, 0)$ には Ψ_3 と Ψ_4 の2つが該当する。したがって、 Ψ_1 と Ψ_2 はそれら自身が固有関数となったが(式(38)および式(43))、 Ψ_3 と Ψ_4 は線形結合することにより固有関数を形成したのである(式(52)および式(54))。

§4 射影演算子の利用

式(52)や式(54)は、基底関数を同じ重みで重ね合わせることを意味しているが、2つの関数を組み合わせる方法は和と差以外にも無数にある。にもかかわらず、最も単純な(等重率の)和と差という重ね合わせが適切な波動関数を作るためになぜ有効なのか、ということについて深く考えないまま計算を進めてきた。基底関数が2つの場合は、等重率という重ね合わせにそれほど違和感を覚えなくても、基底関数が3つ以上になり、重ね合わせ方が劇的に増加すると、しらみつぶしに関数の重ね合わせ方を試してみることも、勘を頼りに最適な重ね合わせ方を探すことも不可能となる²。この、基底関数の重ね合わせ方の問題に対す

¹ $\sigma\sigma$ 電子配置では M_L が0のみなので、区別の材料には使えないが、上述の議論に合わせて (M_L, M_S) で区別する。

² 勘に頼らなければならないようではサイエンスとはいえない。

るスマートな解決策が「射影演算子」(projection operator)である。

演算子 \mathbf{A} の固有値 ω_i に対する固有関数を与える射影演算子 P_i は次のように表される。

$$P_i = \prod_{j \neq i}^n \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \right) \quad (60)$$

ここで、 ω_j は演算子 \mathbf{A} に対する固有値 ω_i 以外の固有値を表している。具体的に、演算子 \mathbf{A} が \mathbf{S}^2 であるとき、スピン量子数 S_i に対応する固有値 $S_i(S_i + 1)$ をもつ固有関数は、

$$P_i = \prod_{j \neq i}^n \left[\frac{\mathbf{S}^2 - S_j(S_j + 1)}{S_i(S_i + 1) - S_j(S_j + 1)} \right] \quad (61)$$

という(射影)演算子によって与えられることになる。このような演算子 P_i を作り、基底関数に作用させるだけで \mathbf{S}^2 に対する固有関数を得ることができるのである¹(ナント、素晴らしい)。射影演算子を使うとなぜ固有関数をうまく作り出すことができるのかについては²、拙書「Clebsch-Gordan 係数と射影演算子」を一読いただくとして、ここでは、すでに扱った系に対して具体的に射影演算子を適用し、その威力を確かめることにする。式(61)の分母にやや複雑な式があるが、固有関数は最終的に規格化されていればよく(最後に関数の形を見て規格化定数を決めればよい)、演算子を作用させる段階で規格化されている必要はない。したがって、実際の計算において式(61)の分母を意識する必要はなく、

$$P_i = \prod_{j \neq i}^n [\mathbf{S}^2 - S_j(S_j + 1)] \quad (62)$$

の形の射影演算子を用いて計算してよい。

前節で扱った $\sigma\sigma$ 電子配置では、 $(M_L, M_S) = (0, 0)$ に該当する2つの固有関数を決定するために、図2の[3]および[4]に対応する Slater 行列式 Ψ_3 および Ψ_4 を“材料”(=基底関数)として、それらの和や差で固有関数を得た。射影演算子は基底関数から固有関数を作り出すから、 Ψ_3 および Ψ_4 に射影演算子を作用させて、 \mathbf{S}^2 の2つの固有関数「 $S = 1$ の $M_S = 0$ 」と「 $S = 0$ の $M_S = 0$ 」が得られるはずであるから実際に適用してみよう。

$S = 1$ で $M_S = 0$ をもつ関数を作るためには、 $S_j = 0$ 、つまり $S_j(S_j + 1) = 0$ を式(62)に代入する。一方、 $S = 0$ で $M_S = 0$ の関数を作るためには、 $S_j = 1$ 、つまり $S_j(S_j + 1) = 2$ を代入する。今は、スピン量子数 S が1と0の2種類しかないから、式(62)に書かれている積(Π)を意識する必要はない。 $S_i = 1$ (したがって、 $S_j = 0$)の演算子は、結果的に \mathbf{S}^2 と同じものである($\because S_j(S_j + 1) = 0$)。 \mathbf{S}^2 を Ψ_3 あるいは Ψ_4 に作用させた結果は、すでに式(49)および(51)で与えられており、次式のように、基底関数として Ψ_3 を用いても Ψ_4 を用いても同じ関数が得られる。

¹ この意味では、射影演算子という名称よりも、中崎昌雄「分子の対称と群論」(東京化学同人、1973年(初版))で使われている“van Vleck の generating machine”という名前の方が、関数を生み出すというイメージによく合うかもしれない。

² 「道具」を使えることは大切ですが、その道具の動作原理を理解することはもっと大切です。

$$P_{S=1}\Psi_3 = \mathbf{S}^2\Psi_3 \quad (63)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (63)-2$$

$$= \mathbf{S}^2\Psi_4 = P_{S=1}\Psi_4 \quad (63)-3$$

$S = 1, M_S = 0$ をもつ関数が1つしかないことははじめからわかっているが、もし、2つの基底関数から $S = 1, M_S = 0$ に対応する2つの異なる形の関数が得られてしまうと、1つの状態が異なる複数の関数により表されるという矛盾が生じるので、式(63)の $P_{S=1}\Psi_3 = P_{S=1}\Psi_4$ という関係は当然の結果である。ところで、式(63)-2は \mathbf{S}^2 の固有関数を与えるだろうか。式(63)-2は前節で $S = 1, M_S = 0$ の固有関数として得られた式(54)-4、つまり $(\Psi_3 + \Psi_4)/\sqrt{2}$ と先頭の係数が異なるだけで、関数部分はまったく同じ形をしている。したがって、規格化定数を正しく与えれば、固有関数になるから(規格化されていない関数が得られることを承知の上で式(62)を使用した)、 $^3\Sigma$ 状態のうち $M_S = 0$ をもつ固有関数として、

$$\frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (64)$$

が得られる。おもしろいのは、 Ψ_3 に \mathbf{S}^2 を作用させた結果、 Ψ_3 が \mathbf{S}^2 の固有関数でないことが判明したが(式(48))、 Ψ_3 に \mathbf{S}^2 を作用させて得られた関数自身が(ほぼ)固有関数であった(式(63))という点である¹。

一方、 $S = 0$ かつ $M_S = 0$ の状態を与える関数は、式(62)で $S_j = 1$ 、つまり $S_j(S_j + 1) = 2$ とした射影演算子を作用させればよく、必要な演算子は、

$$P_{S=0} = \mathbf{S}^2 - 2 \quad (65)$$

の形となる。 $\mathbf{S}^2\Psi_3$ の演算結果はすでに式(49)-2(あるいは(63)-2)で示したので、この結果から $2\Psi_3$ を差し引くだけでよい²。

$$P_{S=0}\Psi_3 = (\mathbf{S}^2 - 2)\Psi_3 \quad (66)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (66)-2a$$

$$- \sqrt{2}[\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (66)-2b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) + \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2)] \quad (66)-3a$$

$$- \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (66)-3b$$

¹ 演算子 \mathbf{S}^2 が固有関数としての可否を判定する道具ではなく、固有関数を作り出す“装置”としてはたらいっている。

² このように超簡単な計算で固有関数が得られるのは驚きである。

$$-\sqrt{2}[\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (66)-3c$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[-\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) + \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (66)-4a$$

$$+ \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (66)-4b$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (66)-5$$

$$= -\Psi_3 + \Psi_4 \quad (66)-6$$

式(63)の場合と同様に、この関数も規格化されていないので、規格化を行うと、

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_3 + \Psi_4) \quad (67)$$

となる。波動関数は、正規直交性が維持される限り全体を逆符号にしても構わないので、最終的に

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 - \Psi_4) \quad (68)$$

を $S = 0$, $M_S = 0$ の状態を表す関数として採用すると、式(68)は式(52)そのものであるから、 $^1\Sigma$ 状態に対応する関数として

$$\frac{1}{2}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (69)$$

が得られる。

演算子 $P_{S=0} = \mathbf{S}^2 - 2$ を Ψ_4 に作用させても同じ関数を得られるはずなのでわざわざ計算する必要はないが、(心配な人のために)念押しとして計算しておく、

$$P_{S=0}\Psi_4 = (\mathbf{S}^2 - 2)\Psi_4 \quad (70)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (70)-2a$$

$$-\sqrt{2}[\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (70)-2b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) + \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2)] \quad (70)-3a$$

$$-\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (70)-3b$$

$$-\sqrt{2}[\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (70)-3c$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(1)\beta(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \quad (70)-4a$$

$$- \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) + \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)] \quad (70)-4b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (70)-5$$

$$= \Psi_3 - \Psi_4 \quad (70)-6$$

となり、これを規格化すれば、無事、式(69)と同じものが得られる。このように射影演算子を用いれば、基底関数の組み合わせ方に迷うことなく、対象とする演算子の固有関数を自然に得ることができる。

§5 縮重軌道(π, δ, ϕ, \dots)への電子配置と Slater 行列式

5.1 π^2 電子配置

次に、縮重軌道である π 軌道への電子配置により生じる電子状態を考えよう¹。まず、1つの π 軌道に2個の電子が入っている π^2 電子配置を扱う。 π 軌道の λ は1であるから、量子数 $m_l = \lambda = +1$ と $m_l = -\lambda = -1$ の2状態が縮重しており、 π^2 配置として可能な電子の置き方は表2に示す6個である。しかし、 $\sigma\sigma$ 電子配置について議論したように、すべての置き方がそのまま演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 の固有関数に対応するとは限らず、それぞれの置き方に対応する関数が組み合わさって固有関数を形成することになる。言い換えると、電子の置き方1つと Slater 行列式は常に1対1の関係にあり、表2の電子の置き方[1]~[6]に対応する関数(Slater 行列式)を基底関数として、それらの線形結合により3つの演算子に対する固有関数が形成されるのである。本節では、 π^2 電子配置から生じる電子状態の、演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 に対する固有関数を明らかにする。

電子状態を見出すには、表2の M_L と M_S の組み合わせに注目する。逆符号の $M_L (\neq 0)$ をもつ置き方から1つの $\Lambda (= |M_L|)$ に対応する電子状態が生じるが、置き方[1], [2]がこれに該当しており、 $M_L = -2, 2$ であるから $\Lambda = 2$ 、つまり Δ 電子状態となる。また、この2つの置き方は $M_S = 0$ であるから $S = 0$ 、すなわち1重項電子状態($^1\Delta$)である。置き方[3]~[6]はすべて $M_L = 0$ であるから Σ 電子状態に対応する。[3]~[6]のうち $M_S = -1, 0, 1$ の組は $S = 1$ (3重項状態)に対応し、残る $M_S = 0$ は $S = 0$ (1重項状態)に対応するから、[3]~[6]により電子状態 $^3\Sigma, ^1\Sigma$ が形成され、全体として3つの電子状態 $^1\Delta, ^3\Sigma, ^1\Sigma$ ができあがる。対称心をもつ分子の場合、 π 軌道は π_u または π_g のいずれかであるが、 g, u 対称性に関して $g \otimes g = u \otimes u = g$ であるから、 $(\pi_g)^2$ でも $(\pi_u)^2$ でも電子状態は $^1\Delta_g, ^3\Sigma_g, ^1\Sigma_g$ となる。

表2に示した電子の置き方は、軌道に縮重があるために、図2の $\sigma\sigma$ 系よりも一見複雑に感じられるかもしれないが、軌道がもつ角運動量の大きさが異なるだけで、1本の線で表された軌道への電子の置き方の規則は同じであるから、[1]および[2]は§2の σ^2 電子配置の結果を、

¹ δ 軌道($\lambda = 2$)、 ϕ 軌道($\lambda = 3$)、 γ 軌道($\lambda = 4$)、...に出会う機会は少ないが、これらもすべて π 軌道($\lambda = 1$)と同じ2重縮重軌道($m_l = +\lambda, -\lambda$)であるから、生じる電子状態は異なるものの、電子の置き方は同じである。

表2. π^2 電子配置 ($\pi^- : m_l = -\lambda = -1, \pi^+ : m_l = \lambda = 1$)

	電子の置き方	M_L	$\Lambda = M_L $	M_S
[1]	$\pi^- \quad \pi^+$ ↑↓ ———	-2	2	0
[2]	———— ↑↓	2	2	0
[3]	↑ ——— ↑	0	0	1
[4]	↓ ——— ↓	0	0	-1
[5]	↑ ——— ↓	0	0	0
[6]	↓ ——— ↑	0	0	0

また, [3]~[6]は§3の $\sigma\sigma$ 電子配置の結果をそれぞれ参考にすれば状態を表す関数を得ることができる。なお, 以下では, 各電子の量子数 m_l を把握しやすいように, $m_l = -1$ の軌道を π^- , $m_l = 1$ の軌道を π^+ で表す¹。

まず, 表2の[1]については, σ^2 電子配置に対する式(29)の形と同形であるから, $\phi_a \rightarrow \pi^-$ と置き換えて,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \pi^-(1) \pi^-(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (71)$$

を得る。同様に, 表2の[2]については, 軌道が π^+ であるから, 式(29)において $\phi_a \rightarrow \pi^+$ と置き換えて(あるいは, 式(71)の π^- を π^+ に置き換えて),

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \pi^+(1) \pi^+(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (72)$$

を得る。式(71)は演算子 L_z に対して固有値 $M_L = -2$ をもち, 式(72)は演算子 L_z に対して固有値 $M_L = 2$ をもつから, 式(71)と式(72)は確かに $\Lambda = |M_L| = 2$ の Δ 電子状態を構成する2つの関数である。さらに, M_S (の最大値)が0であることから $S = 0$, したがって, $^1\Delta$ 状態である。 $S = 0$ であることは, 式(28)に示したように, 演算子 \mathbf{S}^2 に対する固有値 $S(S+1)$ が0であ

¹ π の上付添字の+, -は鏡映対称性ではなく m_l の符号を表していることに注意。

ることからもわかる。

置き方[3]～[6]に関しても、各軌道の角運動量が異なるだけで、 $\sigma\sigma$ 電子配置と同じ形であり、

表2-[3] ↔ 図2-[1], 表2-[4] ↔ 図2-[2], 表2-[5] ↔ 図2-[3], 表2-[6] ↔ 図2-[4]

という対応で考えればよい。したがって、関数の形は表1に示した $\sigma\sigma$ 電子配置の4つの関数($^3\Sigma$ および $^1\Sigma$)と同じであり、 π^2 配置の電子状態($^3\Sigma$ と $^1\Sigma$)の波動関数を得るには、表1の $\sigma\sigma$ 配置の4つの関数に対して、 $\phi_a \rightarrow \pi^-$, $\phi_b \rightarrow \pi^+$ という置き換えを行えばよい。以上のようにして得られた π^2 配置のすべての固有関数をまとめたものが表3である。表3には、簡略表記されたSlater行列式も示してある。§3の終盤で述べたのと同様に、表2の電子の置き方を(M_L, M_S)で分類すると、[1]: (-2, 0), [2]: (2, 0), [3]: (0, 1), [4]: (0, -1), [5]: (0, 0), [6]: (0, 0)となり、同じ(M_L, M_S)をもつ置き方は[5]と[6]のみである。したがって、[1]～[4]は基底関数自身が固有関数であり、[5]と[6]は線形結合により固有関数を形成している。

表3には、電子状態 $^3\Sigma_g$ と $^1\Sigma_g$ の鏡映対称性(+, -性)が示されており、 $^3\Sigma_g$ は反対称(-)の $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g$ は対称(+) $^1\Sigma_g^+$ と記されている。しかし、ここまでの議論において、軌道関数の反転対称性(g, u 性)は判定したが、鏡映対称性は判定していないので、 $^1\Sigma_g$ 状態と $^3\Sigma_g$ 状態の鏡映対称性を調べることにする。

軌道角運動量の結合軸を z 軸にとっているから、分子固定座標系(x, y, z)での鏡映操作 $\sigma_v(xz)$ を考えると、

$$(x, y, z) \xrightarrow{\sigma_v(xz)} (x, -y, z) \quad (73)$$

という変換になるが、これは極座標表示の

$$(r, \theta, \varphi) \xrightarrow{\sigma_v(xz)} (r, \theta, -\varphi) \quad (74)$$

に対応する¹。軌道関数のうち角度 φ に依存する部分は $e^{im_l\varphi}$ の形をしているから、 r と θ に依存する部分をまとめて $f(r, \theta)$ と表せば、 π^+ や π^- などの軌道関数を

$$\phi(m_l) = f(r, \theta)e^{im_l(\varphi+\varphi_0)} \quad (75)$$

の形に書くことができる²(φ_0 は位相因子)。関数 $\phi(m_l)$ に鏡映操作 $\sigma_v(xz)$ を施すと、

$$\sigma_v(xz)\phi(m_l) = \sigma_v(xz)[f(r, \theta)e^{im_l(\varphi+\varphi_0)}] \quad (76-1)$$

$$= f(r, \theta)e^{im_l\varphi_0}e^{-im_l\varphi} \quad (76-2)$$

$$= f(r, \theta)e^{2im_l\varphi_0}e^{-im_l(\varphi+\varphi_0)} \quad (76-3)$$

¹ ここでの θ, φ は分子固定座標系での電子の座標であり、空間固定座標系(Z, Y, Z)に対する分子固定座標(x, y, z)の配向を示す角度(Euler角)ではない。したがって、空間固定座標系に対する分子固定座標系の配向が変化しても(つまり、分子全体が回転しても) θ, φ は影響を受けない。

² 結合軸方向の角運動量は座標(角度) φ に共役な運動量であるから、その演算子は $-i\hbar(\partial/\partial\varphi)$ である。この演算子を関数 $e^{\pm im_l\varphi}$ に作用させると $\pm m_l\hbar e^{\pm im_l\varphi}$ となるから、 $e^{\pm im_l\varphi}$ は角運動量固有値 $\pm m_l\hbar$ をもつ関数である。

表3. π^2 電子配置の電子状態と演算子 L_z , S_z , S^2 の固有関数

電子状態	簡略表記Slater行列式	固有関数	M_L	$l = M_L $	M_S	電子の置き方 (表2)
${}^1\Delta_g$	$ \pi^- \alpha \pi^- \beta $	$\frac{1}{\sqrt{2}} \pi^- (1) \pi^- (2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	-2	2	0	[1]
	$ \pi^+ \alpha \pi^+ \beta $	$\frac{1}{\sqrt{2}} \pi^+ (1) \pi^+ (2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	2	2	0	[2]
${}^3\Sigma_g^-$	$ \pi^- \alpha \pi^+ \alpha $	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\pi^- (1) \pi^+ (2) - \pi^+ (1) \pi^- (2)] \alpha(1) \alpha(2)$	0	0	1	[3]
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\pi^- \alpha \pi^+ \beta + \pi^- \beta \pi^+ \alpha)$	$\frac{1}{2} [\pi^- (1) \pi^+ (2) - \pi^+ (1) \pi^- (2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	0	0	0	[5], [6]
	$ \pi^- \beta \pi^+ \beta $	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\pi^- (1) \pi^+ (2) - \pi^+ (1) \pi^- (2)] \beta(1) \beta(2)$	0	0	-1	[4]
${}^1\Sigma_g^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\pi^- \alpha \pi^+ \beta - \pi^- \beta \pi^+ \alpha)$	$\frac{1}{2} [\pi^- (1) \pi^+ (2) + \pi^+ (1) \pi^- (2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0	0	[5], [6]

$$= e^{2im_l\varphi_0} \phi(-m_l) \quad (76)-4$$

が得られるが、位相因子 φ_0 を与えなければ鏡映操作に対する結果が確定しない。波動関数の位相因子のとり方は、いわば“趣味の問題”であり絶対的なルールはないが、一旦、採用する位相を決めたならば、議論の中で一貫して同じものを用いなければならない。通常、分子分光学の分野では、位相因子 φ_0 を $(n+1/2)\pi$ にとる(n は整数)¹。したがって、

$$2m_l\varphi_0 = 2m_l \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi = (2n+1)m_l\pi \quad (77)$$

となり、 $2n+1$ は常に奇数であるから、

$$(2n+1)m_l\pi = \begin{cases} (\text{偶数}) \times \pi & \cdots m_l : \text{偶数} \\ (\text{奇数}) \times \pi & \cdots m_l : \text{奇数} \end{cases} \quad (78)$$

が成立する。これより、式(76)-4の係数部分を $(-1)^{m_l}$ と書くことができ、

$$\sigma_v(xz)\phi(m_l) = (-1)^{m_l} \phi(-m_l) \quad (79)$$

が得られる。上記の議論では軌道関数の鏡映対称性のみを扱っているが、スピン関数については基準軸を空間固定軸(Z 軸)にしているの、分子固定座標系での鏡映操作が施されてもスピン関数は影響を受けない。

鏡映操作を行う面として、結合軸を含む xz 面を用いたが、線形分子には結合軸を含む平面が無数にあり、それらすべてが対称要素であるから、どの平面を使って鏡映操作を施しても構わないはずである。したがって、鏡映面としてなぜ xz 面を選択したのか疑問に思われるかもしれない²。そこで、具体的に yz 面での鏡映操作を考えてみることにする。 $\sigma_v(yz)$ の分子固定座標(極座標)への効果は、

$$(r, \theta, \varphi) \xrightarrow{\sigma_v(yz)} (r, \theta, \pi - \varphi) \quad (80)$$

であるから、これを式(75)の関数に施すと、

$$\sigma_v(yz)\phi(m_l) = \sigma_v(yz)[f(\theta)e^{im_l(\varphi+\varphi_0)}] \quad (81)-1$$

$$= f(\theta)e^{im_l(\pi-\varphi)}e^{im_l\varphi_0} \quad (81)-2$$

$$= f(\theta)e^{im_l\pi}e^{-im_l\varphi}e^{im_l\varphi_0} \quad (81)-3$$

$$= e^{im_l\pi}e^{2im_l\varphi_0}f(\theta)e^{-im_l(\varphi+\varphi_0)} \quad (81)-4$$

となるが、 $e^{im_l\pi} = (-1)^{m_l}$ であるから、

¹ 位相因子を $\varphi_0 = (n+1/2)\pi$ とする方法は、一般に、Condon and Shortley phase convention と呼ばれており、E. E. Condon と G. H. Shortley が彼らの著書 *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge Univ. Press, London, 1953)の中で提案したもので、広く採用されている。一方、*ab initio* 法による電子状態計算の分野においては、位相因子を $\varphi_0 = n\pi$ とすることが多く、このとり方の場合には、 $\sigma_v(xz)\phi(m_l) = \phi(-m_l)$ となる。

² たとえば、「 yz 面を用いてはいけないのか」という疑問が生じる。

$$\sigma_v(yz)\phi(m_l) = (-1)^{m_l} e^{2im_l\varphi_0} \phi(-m_l) \quad (82)$$

が得られる。これに、先の $\sigma_v(xz)$ 操作の議論において、分子分光学の分野で用いられていると述べた位相因子 $\varphi_0 = (n+1/2)\pi$ を適用すると、 $e^{2im_l\varphi_0} = (-1)^{m_l}$ となるから、 $(-1)^{2m_l} = 1$ より

$$\sigma_v(yz)\phi(m_l) = \phi(-m_l) \quad (83)$$

の形になる。この結果は、 $\sigma_v(xz)$ に対して、ab initio 計算で用いられる位相因子 $\varphi_0 = n\pi$ を採用した結果と同じものである。一方、式(81)-4に位相因子 $\varphi_0 = n\pi$ を適用すると、 $e^{2im_l\varphi_0} = e^{2inm_l\pi} = 1$ であるから、

$$\sigma_v(yz)\phi(m_l) = (-1)^{m_l} \phi(-m_l) \quad (84)$$

が得られ、この結果は、 $\sigma_v(xz)$ に位相因子 $\varphi_0 = (n+1/2)\pi$ を適応した結果(式(79))と同じである。以上のことから、鏡映操作による波動関数の変化は、鏡映面だけで決まるわけではなく、位相因子のとり方にも依存することがわかる。したがって、1つの面を1つの位相因子と組み合わせることで鏡映操作が1つ定義され、その1つの組み合わせが $\sigma_v(xz)$ と $\varphi_0 = (n+1/2)\pi$ であるにすぎず、 xz 平面が特別な面というわけではない。鏡映面あるいは位相因子のとりかたに依存して鏡映操作(対称操作)を施した結果が異なると、表現行列に相違が生じるので群論的な取扱いに置いて問題が生じないか不安になるかもしれない。しかし、上述したように、鏡映面や位相因子のとり方によらず、鏡映操作 σ_v の結果、 $\phi(m_l)$ が $\phi(-m_l)$ に置き換わるので、2つの基底関数 $\phi(m_l = \lambda)$ と $\phi(m_l = -\lambda)$ に対する鏡映操作の表現行列の対角要素は常に0であり、(鏡映面や位相因子に依存する)変換の係数は非対角要素に位置することになる。したがって、表現行列の指標(対角要素の和)が常に0となるから群論的な取扱いにおいて問題は生じない($C_{\infty v}$ および $D_{\infty h}$ 点群の指標表で、 σ_v 操作に対する既約表現 Π, Δ, Φ, \dots の指標はすべて0である)。

スピン軌道に対する鏡映操作の結果を得ることができたので、表3の電子状態 $^3\Sigma_g$ と $^1\Sigma_g$ の関数の鏡映対称性を調べてみよう。 $^3\Sigma_g$ 状態の3つの関数に式(79)で表される鏡映操作を施すと(鏡映操作を σ_v と記し、波動関数には簡略表記を用いる)、 $M_S = 1$ の場合、

$$M_S = 1: \sigma_v \left| \pi^-(1)\alpha(1)\pi^+(2)\alpha(2) \right| = \left| \pi^+(1)\alpha(1)\pi^-(2)\alpha(2) \right| = - \left| \pi^-(1)\alpha(1)\pi^+(2)\alpha(2) \right| \quad (85)$$

となる¹。同様に、 $M_S = 0$ および $M_S = -1$ については(電子に付けた番号は省略して²)、

$$M_S = 0: \sigma_v \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^-\alpha\pi^+\beta \right| + \left| \pi^-\beta\pi^+\alpha \right| \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^+\alpha\pi^-\beta \right| + \left| \pi^+\beta\pi^-\alpha \right| \right) \quad (86)-1$$

$$= - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^-\beta\pi^+\alpha \right| + \left| \pi^-\alpha\pi^+\beta \right| \right) = - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^-\alpha\pi^+\beta \right| + \left| \pi^-\beta\pi^+\alpha \right| \right) \quad (86)-2$$

$$M_S = -1: \sigma_v \left| \pi^-\beta\pi^+\beta \right| = \left| \pi^+\beta\pi^-\beta \right| = - \left| \pi^-\beta\pi^+\beta \right| \quad (87)$$

となり、すべて鏡映操作に対して反対称であるから $^3\Sigma_g^-$ である。一方、 $^1\Sigma_g$ は、

¹ 中辺から右辺への変形は、電子のラベル交換ではなく、行列式の中の1対の行(または列)の入れ替えに対応している。

² 式中の電子の順番はすべて左から(1)(2)である。

$$\sigma_v \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \right| - \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \right| \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^+ \alpha \pi^- \beta \right| - \left| \pi^+ \beta \pi^- \alpha \right| \right) \quad (88)-1$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \right| \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \right| - \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \right| \right) \quad (88)-2$$

より、鏡映操作に対して対称であるから $^1\Sigma_g^+$ である¹(式(83)を適用しても、3つの関数に対する鏡映操作の結果は同じになる)。表3の関数のうち、 $^3\Sigma_g^-$ 状態を構成している3つの関数の軌道関数はすべて同じであるがスピン関数が異なっている(スピン多重度は3)。一方、 $^1\Delta_g$ 状態を構成している2つの関数のスピン関数は同じであるが軌道関数が異なっている。後者の場合は、関数が2つあってもスピン関数は1種類だけであるからスピン多重度は1である。

5.2 π^3 電子配置

次に、 π^2 電子配置に電子を1個追加した π^3 電子配置を考えよう。電子の置き方をまとめた表4からわかるように、 π^2 より電子が1個多いにもかかわらず、生じる状態の数(4個)は π^2 の場合(表2の6個)よりも少なくなる。すべて $\Lambda = 1$ であるから Π 電子状態であり、 M_S の最大値が $1/2$ であるから $S = 1/2$ 、つまりスピン多重度は2である。同じ M_L をもち M_S が逆符号である関数同士([1]と[2]および[3]と[4])がそれぞれスピン2重項を構成しており、[1]~[4]全体で1つの $^2\Pi$ 状態となっている。

表4に示した電子の置き方に対応する関数を簡略 Slater 行列式で表すと、

$$[1] \quad \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \pi^+ \alpha \right| \quad (89)$$

$$[2] \quad \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \pi^+ \beta \right| \quad (90)$$

$$[3] \quad \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \right| \quad (91)$$

$$[4] \quad \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \right| \quad (92)$$

¹ G. Herzberg は *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950), pp. 335~336において、 π^2 配置で生じる電子状態 $^1\Sigma_g$ と $^3\Sigma_g$ の鏡映対称性について、群論における既約表現 π 自身の直積の結果が $\pi^2 = \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$ (ここで[]を付けたものは反対称積(=反対称関数))となるから、スピン関数が反対称関数の1重項 $^1\Sigma_g$ は、軌道関数が対称関数であるべきなので $^1\Sigma_g^+$ であり、スピン関数が対称関数の3重項 $^3\Sigma_g$ は、軌道関数が反対称関数であるべきなので $^3\Sigma_g^-$ となると説明している。この説明は2電子系には有効であるが、ここでの対称・反対称という言葉は電子交換に対するものであり、鏡映操作に対する対称性とは関係がないことに注意すべきである。なお、既約表現の直積の結果および対称積と反対称積の区別は、G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966), Appendix IIIの直積表に記されている。また、電子状態の term 決定については、拙書「対称性低下法による電子状態の term 決定法」(漁火書店)

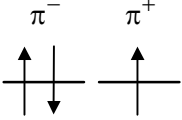
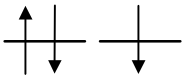


http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref19_terms.pdf

および「球対称点群(K_h)の直積と対称積・反対称積」(漁火書店)

http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref21_product.pdf

を参照してください。

表4. π^3 電子配置 ($\pi^- : m_l = -\lambda = -1, \pi^+ : m_l = \lambda = 1$)

	電子の置き方	M_L	$\Lambda = M_L $	M_S
[1]	π^- π^+ 	-1	1	1/2
[2]		-1	1	-1/2
[3]		1	1	1/2
[4]		1	1	-1/2

となる(以前、強調したように、電子の置き方と Slater 行列式は常に1対1の対応関係にある)。各関数は 3×3 (3行3列)の行列式であり、行列式を展開すると3個の電子の置き換え(順列)に対応する $3! = 6$ 個の項からなる式になる。 π^3 電子配置で生じる電子状態を考える際、 π^3 電子配置が、 π 軌道を完全に占有した π^4 配置から電子を1個除いた配置であるから、除かれた電子(=正孔(hole))1個の配置を考えることで π^1 電子配置と同じ $^2\Pi$ 電子状態が生じると解説されることがある。この正孔に注目する説明は¹、電子状態(の term)を見出すには有効であるが、 π^1 配置と π^3 配置の固有関数の形は、当然異なることを認識しておく必要がある。

5.3 $\pi^2\sigma$ 電子配置

つづいて、 π 軌道に2個、 σ 軌道に1個電子が配置された $\pi^2\sigma$ 電子配置を考えよう。 π^2 電子配置には6個の置き方があったが(表2)、それらに α スピンと β スピンの2状態をとりうる σ 軌道電子が1個加わり、 $\pi^2\sigma$ 電子配置全体として $6 \times 2 = 12$ 個の置き方が生じることになる。それらの置き方をすべて書き上げたのが表5である。最終的にどういう電子状態が形成されるかは、この表を眺めて考えるよりも、すでに π^2 電子配置で得られている3種の電子状態 $^1\Delta, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+$ と σ 軌道電子1個の角運動量の合成を考える方が容易である。

まず、軌道角運動量について、 $^1\Delta$ 状態は $M_L = -2, 2$ であり、 σ 軌道電子は $m_{l_2} = 0$ であるから、合成の結果できあがる全体の M_L が、 $M_L = -2, 2$ となることより Δ 状態が生じる(このように代数的に考えるのではなく、群論的に直積をとって考えて、 $\Delta \otimes \Sigma^+ = \Delta$ となることから Δ 状態が生じることがわかる。ここで、 Σ^+ は σ 軌道の対称性(既約表現)である)。スピンに関して、 $^1\Delta$ 状態は $S_1 = 0$ 、 σ 軌道電子は $S_2 = s_2 = 1/2$ であるから、合成の結果得られる

¹ 正孔に注目して項を見出す方法を「正孔則」と呼ぶ。

表5. $\pi^2\sigma$ 電子配置 ($\pi^- : m_l = -\lambda = -1, \pi^+ : m_l = \lambda = 1, \sigma : m_l = \lambda = 0$)

	電子の置き方	M_L	$\Lambda = M_L $	M_S
[1]		-2	2	1/2
[2]		-2	2	-1/2
[3]		2	2	1/2
[4]		2	2	-1/2
[5]		0	0	3/2
[6]		0	0	1/2
[7]		0	0	-1/2
[8]		0	0	-3/2
[9]		0	0	1/2
[10]		0	0	-1/2
[11]		0	0	1/2
[12]		0	0	-1/2

全体のスピン量子数は、 $S = 1/2$ である。これより、 $^1\Delta$ 状態に σ 電子が追加されて $^2\Delta$ ができることがわかる。次に、 $^3\Sigma^-$ 状態と σ 軌道電子(Σ^+)からは $\Sigma^- \otimes \Sigma^+ = \Sigma^-$ 状態が生じ、スピンに関しては、 $S_1 = 1$ および $s_2 = 1/2$ であるから、 $S = 3/2, 1/2$ が得られる¹。したがって、 $^3\Sigma^-$ 状態に σ 電子が追加されると $^4\Sigma^-$ と $^2\Sigma^-$ ができる。最後に、 $^1\Sigma^+$ 状態と σ 軌道電子からは $\Sigma^+ \times \Sigma^+ = \Sigma^+$ 状態が得られ、スピンに関しては $S_1 = 0$ および $s_2 = 1/2$ より $S = 1/2$ となるから、 $^1\Sigma^+$ 状態に σ 電子が追加されると $^2\Sigma^+$ が生じる。以上まとめると、全体で4つの電子状態 $^2\Delta$ 、 $^4\Sigma^-$ 、 $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Sigma^-$ が形成されることになる。状態の数は、 $^2\Delta$ が2(軌道) \times 2(スピン) = 4状態、 $^4\Sigma^-$ が1(軌道) \times 4(スピン) = 4状態、 $^2\Sigma^+$ が1(軌道) \times 2(スピン) = 2状態、 $^2\Sigma^-$ が1(軌道) \times 2(スピン) = 2状態であるから、確かに、全体で $4 + 4 + 2 + 2 = 12$ 個の状態がある。

これから12個の状態を表す関数を決定するが、原理的には先に述べた射影演算子を用いて決めることができる。しかし、式(66)や式(70)の計算を見てわかるように、射影演算子を作らせて計算を行うのは結構骨が折れる作業であり、電子の数が増えてくるとその手間は劇的に増大する。そこで、以下では、演算子 L_z 、 S_z 、 \mathbf{S}^2 の固有関数を要領よく得る方法を紹介する。

§4で示したように、射影演算子に用いられている演算子 \mathbf{S}^2 はスピン関数のみに作用し軌道関数には作用しない。したがって、どういう軌道に電子が置かれているかには関係なく、電子配置に対応するスピン関数²を作り上げておけば、いろいろな電子配置に対して利用することができる。スピン多重度の数だけスピン関数を作る必要があるので、最初に、電子配置ごとのスピン多重度を知る必要がある。1つの軌道に α スピンと β スピンのペアが入ると、状態を1つしかとりえないから(例： σ^2 電子配置)スピン多重度は1である。したがって、スピン関数を分類する際に重要な因子は、不対電子をもつ軌道(=open subshell)の数である。たとえば、不対電子が1個あるとき、 $S = s = 1/2$ より $2S + 1 = 2$ となり、スピン2重項が生じる($\lambda \neq 0$ の軌道の場合に、 $m_l = \lambda$ と $m_l = -\lambda$ の2状態が縮重しているが、これは軌道関数の縮重でありスピン多重度には寄与しない)。不対電子が2個の場合は、 $s_1 = 1/2$ 、 $s_2 = 1/2$ より $S = 0, 1$ となり、 $2S + 1 = 1, 3$ であるから1重項と3重項が生じる。さらに、不対電子が3個になると、 $S = 1/2, 1/2, 3/2$ となり、2個の2重項と1個の4重項が生じる。これらのスピン状態は、各電子が置かれている軌道の種類に関係なく決まるものであるから、まず、これらの(スピン)関数形を得ておけば³、任意の電子配置への対応が可能となる。実は、これらのスピン関数がすでに報告されているのでそれを利用すればよい。表6に1~4個の不対電子が存在する系のスピン関数を示す。表6ではスピン多重度に対応するすべての関数が書かれているわけではなく、量子数 M_S がとりうる値 $S, S-1, \dots, -S+1, -S$ のうち、 M_S の最大値、つまり $M_S = S$ にあたる関数のみが示されていることに注意する必要がある。たとえば、不対電子数3個の場合の $S = 1/2$ (2重項)の欄に2つのスピン関数が書かれているが、この2つの関数は、1つの2重項を構成する2つのスピン関数を表しているわけで

¹ M_L および m_l は軌道角運動量の結合軸方向成分であるから代数的な計算(スカラーとしての和と差)でよいが、スピンに関して S および s で合成を考える場合は、ベクトル和(いわゆる、triangle condition)で計算する必要がある。

² (念押しコメント)電子の置き方ではなく電子配置に対応するスピン関数である。

³ これらのスピン関数を得るためには射影演算子がきわめて有効である。

表6. $M_S = S$ の状態に対する演算子 \mathbf{S}^2 のスピ固有関数^a

不対電子数	S	スピン多重度	スピ固有関数($M_S = S$ のみ) ^b
1	1/2	2	$\alpha(1)$
2	0	1	$(1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) - \beta\alpha]$
	1	3	$\alpha(1)\alpha(2)$
3	1/2	2	$(1/\sqrt{2})[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha\beta\alpha]$ $(1/\sqrt{6})[2\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha]$
	3/2	4	$\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$
4	0	1	$(1/2)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) + \beta\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha]$
			$(1/\sqrt{12})[2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\beta(4) + 2\beta\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha]$
	1	3	$(1/2)[\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4) - \alpha\alpha\beta\alpha]$
			$(1/\sqrt{6})[-2\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\alpha(4) + \alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha]$ $(1/\sqrt{12})[-3\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4) + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\alpha]$
2	5	$\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)$	

^a M. Yamazaki, *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, **8**, 371 (1963)より抜粋。同文献には不対電子6個の場合までのスピ固有関数が記載されている。また, M. Yamazaki, *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, **8**, 397 (1963)には, 同じSをもつ基底関数間の電子相互作用行列要素を得るための解析式が示されている。

^b 各関数の第2項目以降は不対電子に付けた番号(1, 2, ...)を省略してあるが, 並びは第1項と同じである。

はなく、2つの2重項関数(計4個)のうち $M_S = S$ に該当する2つの関数を示している。同様に、
 不対電子数4個の場合の $S = 1$ (3重項)の欄に書かれている3つの固有関数も、1つの3重項を
 構成する3つの関数ではなく、3つの3重項関数(計9個)のうち $M_S = S$ に該当する3つの関数
 を示している。とりうるすべての M_S に対応する固有関数が記載されていないので不完全な
 表と思われるかもしれないが、1つの S に含まれる(量子数 $M_S = S$ 以外の) $M_S = S-1, \dots, -S$
 $+1, -S$ に対応する関数は、 $M_S = S$ の関数に下降演算子(S_-)を順次作用させれば得ることが
 できる(式(7)参照)。つまり、式(7)において $j = S, m = M_S$ という置き換えを行い、量子数
 (S, M_S) をもつスピン関数 $\phi(S, M_S)$ に下降演算子 S_- を作用させれば、

$$S_- \phi(S, M_S) = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S - 1)} \phi(S, M_S - 1) \quad (93)$$

の関係から量子数 M_S が1減少した関数 $\phi(S, M_S - 1)$ が得られる。これを順次行えば、
 $\phi(S, M_S - 2), \phi(S, M_S - 3), \dots, \phi(S, -S)$ を得ることができる。ただし、固有関数は Slater
 行列式(の和あるいは差)で表されるので、具体的には、下降演算子 S_- をスピン軌道の積1つ
 (Hartree 積)に対してではなく Slater 行列式に作用させる必要があるが、各電子は α スピン
 または β スピンであるから、演算子が作用した結果を知るには、式(10)または式(11)の関係を
 利用すればよい。電子 i が α スピンをもつ Slater 行列式に下降演算子 s_{i-} が作用すると、

$$s_{i-} |\dots \phi(i) \alpha(i) \dots| = |\dots \phi(i) \beta(i) \dots| \quad (94)$$

となり¹、電子 i が β スピンをもつ Slater 行列式に s_{i-} が作用すると、

$$s_{i-} |\dots \phi(i) \beta(i) \dots| = 0 \quad (95)$$

となる²。なお、 $\phi(i)$ は電子 i の軌道関数である。下降演算子 S_- は

$$S_- = s_{1-} + s_{2-} + \dots = \sum_i s_{i-} \quad (96)$$

と表されるから、まとめて書くと

$$S_- |\dots \phi(i)_{\beta(i)}^{\alpha(i)} \dots| = \sum_i s_{i-} |\dots \phi(i)_{\beta(i)}^{\alpha(i)} \dots| \quad (97)-1$$

$$= \sum_i (1 - c_i) |\dots \phi(i) \beta(i) \dots| \quad (97)-2$$

となる。式中の c_i は電子 i のスピンの α のとき0、 β のとき1という値をとる(もっとシンプル
 に表現すると、 α スピンを順次 β スピンに置き換えた Slater 行列式の和になる、といえる)。

$\pi^2 \sigma$ 電子配置の議論に戻り、演算子 L_z, S_z, S^2 に対する12個の固有関数を得ることにしよ
 う。表5の置き方のうち、[1]~[4]の (M_L, M_S) は同じものが2つないので、それぞれ単独で固
 有関数となる(π^3 電子配置の場合に似ている)。したがって、それぞれの置き方について、関

¹ 演算子 S_- は系全体のスピン関数に作用する下降演算子であり、演算子 s_{i-} は電子 i のスピン関数に作用する下
 降演算子である。

² 要するに(俗っぽく表現をすると)、 α スピンは m_s を1減らされるから β スピンに変化し、 β スピンはもうそれ以
 上 m_s を減らすことができないから消え去ることになる。

数

$$[1] \quad \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (-2, 1/2) \quad (98)$$

$$[2] \quad \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (-2, -1/2) \quad (99)$$

$$[3] \quad \left| \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (2, 1/2) \quad (100)$$

$$[4] \quad \left| \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (2, -1/2) \quad (101)$$

が得られる。式(98)~(101)の関数は、 $M_L = |M_L| = 2$, $M_S = 1/2, -1/2$ であるから電子状態 ${}^2\Delta$ を構成する4つの状態に対応する。これらの関数は表5を見るだけで得られるから、表6や下降演算子 S_- を利用する必要はないが、利用すると次のようになる¹。

$\pi^2\sigma$ 電子配置の電子の置き方は表5に示す12種([1]~[12])あるが、(スピンの向きを考えない)配置は3種([1][2], [3][4], [5]~[12])である²。これらのうち、配置[1][2]の軌道関数は $\pi^- \pi^- \sigma$ であるが、 π^- 軌道に2個の電子があるので $\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma$ まで確定する。不対電子は σ 軌道にあり、その数が1個であるから、表6よりスピン2重項($S = 1/2$)が1つ生じることがわかる。表6から、スピン2重項のうち最大の $M_S (= S = 1/2)$ をもつ固有関数の不対電子が α スピンであることがわかり、 $\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma$ の σ 軌道に α スピンを対応させると、 $(M_L, M_S) = (-2, 1/2)$ の固有関数として $|\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha|$ が得られ、これが置き方[1]の式(98)にあたる。なお、表6のスピン固有関数 $\alpha(1)$ に書かれた(1)は不対電子に付けた番号であるから、 $\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma$ に組み込む際に気にしなくてよい³。)次に、 $|\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha|$ に下降演算子 S_- を作用させ、式(97)を利用すると、

$$S_- \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha \right| = \left| \pi^- \beta \pi^- \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta \right| = \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta \right| \quad (102)$$

となり $(M_L, M_S) = (-2, -1/2)$ である置き方[2]の固有関数(式(99))が得られる。式(102)の中辺第1項は、2つの行(または2つの列)が同じ要素をもつ行列式になるから0である。配置[3][4]についても同様に、不対電子以外のスピン軌道は $\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma$ であり、表6を利用して、1個の不対電子により生じるスピン2重項のうち $(M_L, M_S) = (2, 1/2)$ をもつ固有関数 $|\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha|$ が得られ、これが置き方[3]の式(100)である。 $|\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha|$ に下降演算子 S_- を作用させれば、 $(M_L, M_S) = (2, -1/2)$ をもつ固有関数 $|\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta|$ 、つまり、置き方[4]の式(101)が得られる。

次に、 $M_L = 0$ をもつ8個の置き方([5]~[12])から生じる3種の電子状態 ${}^4\Sigma$, ${}^2\Sigma(1)$, ${}^2\Sigma(2)$ に対応する固有関数について考えよう(${}^2\Sigma$ に付けた(1), (2)は、2つの ${}^2\Sigma$ 状態を区別するための番号であり、表5の段階では2つの ${}^2\Sigma$ 状態の鏡映対称性は不明である)。射影演算子を用い

¹ シンプルな例に適用すると使用法を理解しやすい。

² 3種の配置の M_L の値は[1][2]が-2, [3][4]が2, [5]~[12]が0である。

³ $\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma$ の電子に番号を付けると $\pi^- (1)\alpha(1)\pi^- (2)\beta(2)\sigma(3)$ となるが、この表記の番号(1)と表6の $\alpha(1)$ の(1)は関係がない。不対電子は $\sigma(3)$ 軌道にあるから、表6の $\alpha(1)$ は $\sigma(3)$ と組み合わせたり $|\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha|$ となる。

る場合には、同じ $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ をもつ[6], [9], [11]および $(M_L, M_S) = (0, -1/2)$ をもつ[7], [10], [12]に注目し、各置き方に対応する関数を基底として射影演算子を作用させて固有関数を決めていく手順をとるが、ここでは表6の $M_S = S$ をもつスピン関数を利用する方法で進める。 $M_L = 0$ の配置の軌道関数は $\pi^- \pi^+ \sigma$ であるから、これに組み合わせる不対電子3個のスピン関数を表6を参考にして見つければよい。表6の不対電子数3個の欄にあるように、4重項状態1個と2重項状態2個が生じる。4重項状態のうち最大の $M_S = 3/2$ をもつ固有関数のスピン関数が $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ と書かれているので、これを軌道関数と組み合わせれば¹、電子状態 $^4\Sigma$ の中の $M_S = 3/2$ (表5の[5])に対応する関数の固有関数として

$$\left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (0, 3/2) \quad (103)$$

が得られる²。表5の中で $(M_L, M_S) = (0, 3/2)$ をもつ関数は[5]の1つだけであるから、1つの置き方だけ固有関数になっている。

次に、 $^4\Sigma$ 状態の中の $M_S = 1/2$ に対応する固有関数を得るために、式(103)に下降演算子 S_- を作用させると(波動関数を最終的に規格化すればよいので、以下では計算途中の規格化定数は明示しない)、

$$S_- \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| = \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| \quad (104)$$

が得られ、これを規格化して、

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (0, 1/2) \quad (105)$$

を得る。なお、規格化定数 $1/\sqrt{3}$ は、全体で3つの項があることを反映している(各 Slater 行列式に付く $1/\sqrt{6}$ は簡略表記では明記しない)。式(105)と表5の間には第1項 \leftrightarrow [11]、第2項 \leftrightarrow [9]、第3項 \leftrightarrow [6]という対応があるから、 $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ をもつ、3つの置き方[6], [9], [11]が線形結合されている。さらに、式(105)に下降演算子を作用させると(ここでも規格化定数は記さない)、

$$S_- \left(\left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| \right) \quad (106)-1$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| \quad (106)-2a$$

$$+ \left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \quad (106)-2b$$

$$+ \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \quad (106)-2c$$

¹ 表5[5]~[12]の軌道関数を書く順番として $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$ 以外に、 $\pi^+(1)\pi^-(2)\sigma(3)$ や $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と書いてはいけないのか、という疑問が生じるかもしれないが、この点についてはあとで徹底的に議論する。

² たったこれだけの作業で簡略表記の Slater 行列式が完成する。

$$= 2 \left(\left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \right) \quad (106)-3$$

となり、これを規格化すると、 ${}^4\Sigma$ 状態の中の $M_S = -1/2$ に対応する固有関数

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (0, -1/2) \quad (107)$$

が得られる。この関数は、表5の中の $(M_L, M_S) = (0, -1/2)$ をもつ3つの置き方[7], [10], [12]の線形結合により式(107)の関数が形成されている(式(107)の各項と表5の置き方とは、第1項 \leftrightarrow [7], 第2項 \leftrightarrow [12], 第3項 \leftrightarrow [10]という対応になっている)。さらに、 M_S が1減少した $M_S = -3/2$ の状態を表す関数も、式(107)に下降演算子を作用させれば得られるが、 $(M_L, M_S) = (0, -3/2)$ の関数は表5の中に1つ(置き方[8])しかないので、そのまま固有関数になっており、わざわざ式(107)から作る必要はない。ゆえに、[8]より ${}^4\Sigma$ 状態の中の $M_S = -3/2$ に対応する関数として

$$\left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (0, -3/2) \quad (108)$$

が得られる。以上で電子状態 ${}^4\Sigma$ を構成する4つの関数がすべて得られた。

次に、2つの ${}^2\Sigma$ 電子状態を表す関数について考えよう。表6に、不対電子3個の場合の2つの $S = 1/2$ (2重項)の $M_S = S = 1/2$ をもつスピン関数が

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \quad (109)$$

および

$$\frac{1}{\sqrt{6}} [2\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \quad (110)$$

と与えられている。表5の[5]~[12]の軌道関数はすべて $\pi^- \pi^+ \sigma$ と書けるから、軌道関数 $\pi^- (1)\pi^+ (2)\sigma(3)$ を式(109)に組み込んでSlater行列式を作ると(規格化定数は明示しない),

$$\left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \quad (111)$$

となり、これを規格化して、 ${}^2\Sigma(1)$ の $M_S = 1/2$ に対応する関数

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (0, 1/2) \quad (112)$$

を得る。式(112)に下降演算子を作用させて得られる,

$$S_- \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \right) \quad (113)-1$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| \quad (113)-2$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \quad (113)-3$$

を規格化して、 ${}^2\Sigma(1)$ の $M_S = -1/2$ に対応する関数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - \left|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha\right|\right) \quad (M_L, M_S) = (0, -1/2) \quad (114)$$

を得る。

もう1つの ${}^2\Sigma$ 状態である ${}^2\Sigma(2)$ 状態の $M_S = 1/2$ に対応する関数は、式(110)のスピン関数を軌道関数 $\pi^- \pi^+ \sigma$ に組み込んだ

$$2\left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha\right| \quad (115)$$

を規格化して、

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha\right|\right) \quad (M_L, M_S) = (0, 1/2) \quad (116)$$

となる。さらに、式(116)に下降演算子を作用させると、

$$S_- \left(2\left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha\right|\right) \quad (117)-1$$

$$= 2\left|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha\right| + 2\left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| \quad (117)-2$$

$$- \left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta\right| \quad (117)-2a$$

$$- \left|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha\right| - \left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta\right| \quad (117)-2b$$

$$= \left|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha\right| + \left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - 2\left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta\right| \quad (117)-3c$$

となり、これを規格化すれば、

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\left(\left|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha\right| + \left|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta\right| - 2\left|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta\right|\right) \quad (M_L, M_S) = (0, -1/2) \quad (118)$$

が得られる。以上の議論で得られた $\pi^2\sigma$ 電子配置から生じる各電子状態に対応する波動関数を表7にまとめる。表7に記した各関数は \mathbf{S}^2 および S_Z の固有関数であり、配置関数(configuration state function)と呼ばれる¹。

式(103)付近でも述べたが、表6を用いて固有関数を決めるプロセスの中で、次のような疑問を抱くかもしれない。

Q1. $\pi^2\sigma$ 配置は5.1で扱った π^2 配置に σ 電子を1個追加したものであるから、表3の π^2 配置の固有関数にスピン軌道 $\sigma\alpha$ または $\sigma\beta$ を追加すれば、 $\pi^2\sigma$ 配置のすべての固有関数を作ることができるのではないか?(だから、下降演算子を使う計算は不要ではないか。)

¹ 電子配置関数とも呼ばれる。

表7. $\pi^2\sigma$ 電子配置の電子状態と演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 の固有関数(簡略表記)

電子状態	簡略表記Slater行列式	M_L	$\Lambda = M_L $	M_S	式
${}^2\Delta$	$ \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha $	-2	2	1/2	(98)
	$ \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta $	-2	2	-1/2	(99)
	$ \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha $	2	2	1/2	(100)
	$ \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta $	2	2	-1/2	(101)
${}^4\Sigma$	$ \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha $	0	0	3/2	(103)
	$(1/\sqrt{3})\left(\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha + \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha + \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right)$	0	0	1/2	(105)
	$(1/\sqrt{3})\left(\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha + \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta + \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right)$	0	0	-1/2	(107)
	$ \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \beta $	0	0	-3/2	(108)
${}^2\Sigma(1)$	$(1/\sqrt{2})\left(\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta - \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right)$	0	0	1/2	(112)
	$(1/\sqrt{2})\left(\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta - \pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha \right)$	0	0	-1/2	(114)
${}^2\Sigma(2)$	$(1/\sqrt{6})\left(2 \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha - \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta - \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right)$	0	0	1/2	(116)
	$(1/\sqrt{6})\left(\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha + \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta - 2 \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right)$	0	0	-1/2	(118)

Q1. $\pi^2\sigma$ 配置は5.1で扱った π^2 配置に σ 電子を1個追加したものであるから、表3の π^2 配置の固有関数にスピン軌道 $\sigma\alpha$ または $\sigma\beta$ を追加すれば、 $\pi^2\sigma$ 配置のすべての固有関数を作ることができるのではないか?(だから、下降演算子を使う計算は不要ではないか。)

Q2. 表5の軌道関数を $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$ と記述する根拠はどこにもなく、 π^2 配置に追加された σ 電子を先頭を書いて $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と表しても構わないはずである(3要素の順列の個数であるから6通りある)。しかし、組み合わせるスピン関数は、表6にあるように電子1~3それぞれに α または β のスピンが指定されているから、軌道関数の積の順番が変わるとスピン軌道の関数形が変わってしまう。さらに、現実には、 π 軌道と σ 軌道のエネルギーは異なるから、電子が置かれている軌道名は同じでも、どの軌道にどのようなスピンがあるかによってエネルギーの値が異なってしまうのではないか?(軌道関数の表記順という人為的な原因によって、電子状態のエネルギーが異なるのは不可解である)。

まず、疑問 Q1について考えてみよう。たとえば、 $\pi^2\sigma$ 配置の $^2\Sigma$ 状態の $M_L = 0, M_S = 1/2$ の関数を得るために、表3の電子状態 $^1\Sigma_g^+$ の $M_S = 0$ の関数に $\sigma\alpha$ を加えたものを考えてみる。 $^1\Sigma_g^+$ 状態の関数は

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\pi^-\alpha\pi^+\beta\right| - \left|\pi^-\beta\pi^+\alpha\right|\right) \quad (119)$$

であるから、この関数に $\sigma\alpha$ を追加すると、

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha\right| - \left|\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha\right|\right) \quad (120)$$

となる。この関数は、確かに、演算子 L_z に対して $M_L = 0$ 、 S_z に対して $M_S = 1/2$ という固有値をもつが、表7に示された関数のうち固有値 $M_L = 0, M_S = 1/2$ をもつ3つの関数のどれとも同じではない。そこで、式(120)が演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数なのかどうかを調べてみることにする。

最初に、式(120)の第1項に $\mathbf{S}^2 = S_-S_+ + S_z^2 + S_z$ を作用させる。

$$S_+ \left| \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha \right| = \left| \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\alpha \right| \quad (121)$$

であるから(演算子 S_+ の場合、式(8)、(9)にもとづいて、 β スピンは α スピンになり、 α スピンは“消える”と考えればよい)、

$$S_-S_+ \left| \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha \right| = S_- \left| \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\alpha \right| \quad (122)-1$$

$$= \left| \pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha \right| + \left| \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha \right| + \left| \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta \right| \quad (122)-2$$

となる。 S_z および S_z^2 については、

$$S_Z \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle = \frac{1}{2} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle \quad (123)$$

$$S_Z^2 \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle = \frac{1}{4} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle \quad (124)$$

が成り立つから、

$$\mathbf{S}^2 \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle \quad (125)-1$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right\rangle + \frac{1}{4} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle + \frac{1}{2} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle \quad (125)-2$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle + \frac{7}{4} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right\rangle \quad (125)-3$$

となる。式(120)の第2項に対する、 $S_- S_+$ の演算結果は第1項の場合と同じ(式(122))であり、また、

$$S_Z \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle = \frac{1}{2} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \quad (126)$$

$$S_Z^2 \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle = \frac{1}{4} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \quad (127)$$

であるから、

$$\mathbf{S}^2 \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \quad (128)-1$$

$$= \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right\rangle + \frac{1}{4} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle + \frac{1}{2} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \quad (128)-2$$

$$= \frac{7}{4} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle + \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right\rangle \quad (128)-3$$

となる。式(125)-3と式(128)-3より、式(120)に \mathbf{S}^2 を作用させた結果として、

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle - \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \right) \quad (129)-1$$

$$= \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right\rangle - \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right\rangle \right) \quad (129)-2$$

が得られ、式(120)が演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数であることがわかる。演算子 \mathbf{S}^2 に対する固有値は $S(S+1)$ であるから、 $S(S+1) = 3/4$ より $S = 1/2$ となり、確かに ${}^2\Sigma$ 電子状態の $M_S = 1/2$ に対応する関数になっている。

次に、式(120)と線形結合の符号だけが異なっている表3の電子状態 ${}^3\Sigma_g^-$ の $M_S = 0$ の関数

に $\sigma\alpha$ を加えた

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| \right) \quad (130)$$

が \mathbf{S}^2 の固有関数になるかどうか調べてみよう。個々の Slater 行列式に演算子 \mathbf{S}^2 を作用させた結果(式(125)-3, (128)-3)を利用すれば、ただちに

$$\mathbf{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| \right) \quad (131)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{11}{4} \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| + \frac{11}{4} \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| + 2 \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| \right) \quad (131)-2$$

が得られる。式(131)は、 π^2 配置の ${}^3\Sigma_g^-$ に含まれている $(M_L, M_S) = (0, 0)$ に $\sigma\alpha$ を加えた式(130)が演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数ではないことを示している。したがって、 π^2 配置の固有関数に単純に σ 電子を1個書き加えても $\pi^2\sigma$ 配置の電子状態を表す関数が得られるとは限らず、そのような安易な方法は危険であるといえる。これが疑問 Q1への回答である。

ところで、 $\pi^2\sigma$ 配置の電子状態 ${}^2\Sigma$ の $M_S = 1/2$ について、すでに表7に示した2つの固有関数が得られているにもかかわらず、別の固有関数(式(120))が見つかったことから、固有関数が確定しない(あるいは、多すぎる)ことに違和感を覚えるかもしれない。しかし、表7の2つの固有関数

$$\psi({}^2\Sigma(1), M_S = 1/2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \right) \quad (132)$$

$$\psi({}^2\Sigma(2), M_S = 1/2) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(2 \left| \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \right| - \left| \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| \right) \quad (133)$$

を用いて、

$$-\frac{1}{2} \psi({}^2\Sigma(1), M_S = 1/2) - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi({}^2\Sigma(2), M_S = 1/2) \quad (134)$$

という線形結合を作ると式(120)が得られるから、式(120), (132), (133)は独立ではない(1つの式を他の2式の線形結合で作ることができる)。言い換えると、独立な関数は常に2つであるが²、正規直交系を構成する2つの関数の組は無数にあり³、それらすべてが注目している演算子の固有関数になれるのである。一方、式(120)の Slater 行列式の結合係数の負号を正号に逆転させた式(130)は、式(132)と式(133)をどのように線形結合しても作ることができない。これは、式(130)が演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数ではないことに対応している。ここで述べた、同じ M_L, M_S をもつ(基底)関数の線形結合の話は、もう1つの疑問 Q2(軌道関数の表記順

¹ 数学的には「独立ではない」ことを「1次従属」という。

² 直交化されていなくても1次独立である(たとえば、2次元平面上で1直線上にない2つのベクトルは互いになす角度が90°でなくても1次独立である)が、固有ベクトルであるためには直交化されている必要がある。

³ これは、2次元平面上に直交する軸を設定する方法が無数にあるのと同じことである。

の問題)に関連しているので、ひきつづいて疑問 Q2について考えていこう。

式(114)の関数を得る際に使った、(表6の)不対電子が3個で $S = M_S = 1/2$ をもつスピン固有関数(式(109))は2つの要素($\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ および $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$)からできている。そのうちの1つ $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ に対して、軌道関数を $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$ と表記して組み合わせた $\pi^-(1)\alpha(1)\pi^+(2)\alpha(2)\sigma(3)\beta(3) = \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta$ は表5の置き方[6]に対応する。一方、軌道関数を $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と表記して組み合わせると $\sigma(1)\alpha(1)\pi^-(2)\alpha(2)\pi^+(3)\beta(3) = \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha$ となり、置き方[9]に対応する。スピン関数のもう1つの構成要素 $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$ に軌道関数を $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$ と表記して組み合わせた $\pi^-(1)\alpha(1)\pi^+(2)\beta(2)\sigma(3)\alpha(3) = \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha$ は置き方[9]に対応し、軌道関数を $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と表記して組み合わせた $\sigma(1)\alpha(1)\pi^-(2)\beta(2)\pi^+(3)\alpha(3) = \pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha$ は置き方[11]に対応する。以上4つの組み合わせをまとめると、

$$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \begin{cases} \pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3) \rightarrow [6] \\ \sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3) \rightarrow [9] \end{cases} \quad (135)$$

$$\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \begin{cases} \pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3) \rightarrow [9] \\ \sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3) \rightarrow [11] \end{cases} \quad (136)$$

となる。したがって、同じスピン関数を用いても、軌道関数を $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$ と表記すると、置き方[6]と[9]から構成される波動関数ができあがり、軌道関数を $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と表記すると、置き方[9]と[11]から構成される波動関数ができあがることになる。ここで、疑問 Q1に関する議論の中で見つけた2つの固有関数(式(112)と式(120))を思い出してほしい。式(112)の関数は置き方[6]と[9]から構成されているのに対し、式(120)は置き方[9]と[11]から構成されているから、式(112)に対して[6] \rightarrow [9]と[9] \rightarrow [11]という置き換えを行った結果が式(120)という関係になっている。つまり、2つの関数(式(112)と式(120))の相違の真の原因は、導出方法の相違ではなく軌道関数の表記順の相違ということになる(1つのスピン固有関数に対して、表記順の異なる2つの軌道関数を組み合わせた結果として、2つの波動関数を得られたのである)。感覚的な話ではあるが、もし、 π 軌道に α スピンの2個入っている[6]と α スピンと β スピンの1個ずつ入っている[11]のエネルギーが異なると¹、軌道関数の表記順というきわめて人為的で任意性の大きい要因によって電子状態のエネルギーが異なってしまうという問題が生じる。これが、疑問 Q2の核心部分であり、次節でこの点を考えることにしよう。なお、式(112)と式(120)は S_Z と S^2 の固有関数であるが、互いに直交していないので、正規直交系の構成成分として同時に採用することはできない(式(120)が演算子 S_Z と S^2 の固有関数となるとき、ペアを組むもう1つの固有関数は $(1/\sqrt{6})(2|\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta| - |\pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha| - |\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha|)$ である²)。

¹ 現実に、2電子系の1重項と3重項の場合、電子間反発を考慮すると(交換積分の2倍分の)エネルギー差が生じる(後述)。

² その他にも、 $(1/\sqrt{2})(|\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha| - |\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta|)$ と $(1/\sqrt{6})(2|\pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha| - |\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha| - |\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta|)$ も固有関数の組となる。

5.4 Hamiltonian の固有関数

疑問 Q2に関連してエネルギーの話が出てきたが、これまでの議論では、角運動量の固有値にだけ注目して、電子の Hamiltonian(=Hamilton 演算子)の固有値、つまり、エネルギーについては考えてこなかった。最も簡単な分子である H₂の場合、原子核と電子がそれぞれ2個ずつあるから、電子の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Z_a e^2}{r_{a1}} - \frac{Z_b e^2}{r_{b1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z_a e^2}{r_{a2}} - \frac{Z_b e^2}{r_{b2}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (137)$$

の形になる¹。ここで、 m は電子の質量、 e は電気素量(正值)、 $Z_i e$ ($i = a, b$)は原子核 i の電荷、 r_{ij} ($i = a, b$ および $j = 1, 2$)は原子核 i と電子 j の距離、 r_{12} は電子間の距離である²。右辺の7つの項のうち第1~3項は電子1の Hamiltonian, 第4~6項は電子2の Hamiltonian, 第7項は電子間相互作用(電子間反発ポテンシャル)を表している³。式(137)を

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_2 \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (138)$$

と表記して多原子分子に拡張すると、Hamiltonian は次の形になる。

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\lambda}^2 + V_{\lambda} \right] + \sum_{\lambda}^{n-1} \sum_{(\lambda < \kappa)}^n \frac{e^2}{r_{\lambda\kappa}} \quad (139)$$

右辺の前半部は電子1個に関する演算子の和であり、後半部は2個の電子に関する演算子の和である。式(139)をさらに簡略化して

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1}^n h_{\lambda} + \sum_{\lambda}^{n-1} \sum_{(\lambda < \kappa)}^n g_{\lambda\kappa} \quad (140)$$

と記すことにする。

表7の各関数のエネルギー固有値を調べる前に、表7に示した関数が Hamiltonian の固有関数になっているかどうかをチェックしておく必要がある。電子間反発(式(137)の末尾の項)を無視する限りは、各電子に関する演算子 l_{iz} , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 が Hamiltonian と可換であり、量子数 m_{l_i} , m_{s_i} , s_i で表される(演算子 l_{iz} , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 の)固有値と同時にエネルギー固有値を

¹ §2で述べた本書の基本的前提にあるように、スピンの関与するエネルギーをすべて無視している(Hamiltonian に \mathbf{s}_i や \mathbf{S} が出てこない)。また、通常は、電子 Hamiltonian には核同士のクーロン反発ポテンシャルエネルギー項を含めるが、本書では振動運動も回転運動も無視しており、核間距離を常に固定して考えるので省略する。

² 水素分子の場合は $Z_a = Z_b = 1$ である。また、下付添字の a, b は原子核に付けた番号、 $1, 2$ は電子に付けた番号である。

³ ここでは、静電的な相互作用(原子核と電子間の引力および電子間の斥力)にもとづくポテンシャルエネルギーを Gauss 単位系(または CGS esu 単位系)を用いて表している(ので、 $4\pi\epsilon_0$ が現れない)。量子論では、電磁気学の単位として、国際単位系(SI)である MKSA 単位系よりも CGS esu 単位系や Gauss 単位系を用いる場合が多い。

確定することが可能である¹。しかし、電子間反発を考慮すると、演算子 l_{iz} , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 が Hamiltonian と可換ではなくなるから², 量子数 m_{l_i} , m_{s_i} , s_i を用いて系の状態を記述することができなくなる。しかし、全電子に関する演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 は Hamiltonian と可換であるから、量子数 M_L , M_S , S により系の状態を記述することができる(後述)。量子数 M_L , M_S , S で表される(Hamiltonian に対する)固有関数は互いに直交しており、これら3つの量子数のうち1つでも異なる関数同士による Hamiltonian の行列要素³はゼロとなる。しかし、3つの量子数が同じ固有関数が存在する場合には、(それらが演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 の固有関数であるとしても) Hamiltonian の非対角行列要素を評価して、Hamiltonian の正しい固有関数になっているかどうかを検証しておく必要がある⁴。

Hamiltonian と可換な演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 について、互いに直交し規格化もされている(から完璧と思える)固有関数(表7)が得られているにもかかわらず、Hamiltonian の正しい固有関数になっているかどうかをチェックする必要があるのだろうかと疑問に思うかもしれない。つまり、「演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 が Hamiltonian と可換であるから、演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 の固有関数が同時に Hamiltonian の固有関数になっているのでチェックは不要ではないか」という疑問である。しかし、可換である演算子 \hat{A} と \hat{B} があるとき、演算子 \hat{A} の固有関数を見つけても、その関数がそのまま演算子 \hat{B} の固有関数であるとは限らない。たとえば、式(45)と式(50)の関数は、いずれも演算子 S_z の固有関数であったが、演算子 S_z と可換な演算子 \mathbf{S}^2 の固有関数ではなかった。そこで、2つの関数を組み合わせるという工夫により、演算子 S_z と \mathbf{S}^2 の固有関数として式(52)と式(54)の関数を得た展開が思い出されるであろう。この例のように、演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 の固有関数がそのまま Hamiltonian の固有関数であるとは限らないのである。

ところで、個々の電子に関する演算子 l_{iz} , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 の固有値を表す m_{l_i} , m_{s_i} , s_i から電子全体に関する演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 の固有値を表す M_L , M_S , S を得る際、電子間反発を具体的に取り込んだ計算を行う必要はなく、単に角運動量(ベクトル)の合成を行えばよい⁵。では、なぜ、電子間反発を考慮していないのに、電子間反発を考慮した状況での各種角運動量演算子に対する固有値(言い換えると、よい量子数)が決定できるのでしょうか。それは、粒子間に引力や斥力という相互作用が存在しても、粒子系に外力がはたらかない限り系全体の角運動量が保存されるからである。(古典的に)電子全体の角運動量 \mathbf{L} は

$$\mathbf{L} = \sum_i (m \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i) \quad (141)$$

と表されるから(m は電子の質量, \mathbf{r}_i は電子 i の位置である), 角運動量の時間微分($d\mathbf{L}/dt \equiv \dot{\mathbf{L}}$)

-
- ¹ Hamiltonian と可換な演算子の固有値を表す量子数を“よい量子数”(good quantum number)と呼ぶことがある。
 - ² 電子間反発を考慮すると、 l_{iz} , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 が Hamiltonian と可換でなくなるのは、他の電子との斥力による外力がはたらくために、1個の電子の角運動量が変化してしまうからである。
 - ³ 関数 ψ_i と ψ_j で演算子 \hat{A} をはさんで積分したもの $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$ を、関数 ψ_i と ψ_j による演算子 \hat{A} の行列要素と呼び、 $i=j$ のとき対角行列要素、 $i \neq j$ のとき非対角行列要素という(「行列」という言葉を付けず、単に対角要素あるいは非対角要素と呼ぶことが多い)。
 - ⁴ 非対角行列要素がゼロでないことは、関数 ψ_i と ψ_j が演算子 \hat{A} の固有関数になっていないことを意味している。ある演算子に対する正しい固有関数を得るためには、関数 ψ_i と ψ_j を組み合わせて(=線形結合して)、非対角行列要素をゼロにする新しい2つの関数を作る必要がある。
 - ⁵ 電子間反発によって l_{iz} , l_i^2 , s_{iz} , \mathbf{s}_i^2 が Hamiltonian と可換でなくなるから M_L , L , M_S , S が必要となる、と考えることなく、 m_{l_i} , l_i , m_{s_i} , s_i から機械的に M_L , L , M_S , S を計算しているということはないだろうか(筆者は、学生時代そうであった)。

を計算すると,

$$\dot{\mathbf{L}} = \sum_i [(m\dot{\mathbf{r}}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i) + (m\mathbf{r}_i \times \ddot{\mathbf{r}}_i)] = \sum_i (m\mathbf{r}_i \times \ddot{\mathbf{r}}_i) \quad (142)$$

となる(中辺第1項は0)。1個の電子はその他の電子すべてと(斥力)相互作用をしているが、全体の相互作用は、2個(1対)の電子間の相互作用の重ね合わせであるから、電子がたくさんある場合でも、電子1と電子2の間の反発相互作用だけについて(=2個の電子の間だけに反発力が存在していると仮定して)式(142)を評価しても一般性は失われない。電子1にはたらく力 $m_1\ddot{\mathbf{r}}_1$ と電子2にはたらく力 $m_2\ddot{\mathbf{r}}_2$ は、大きさが等しく逆向き ($\ddot{\mathbf{r}}_1 = -\ddot{\mathbf{r}}_2$) であり、方向は相対位置 $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ に平行 ($\ddot{\mathbf{r}}_1 \propto (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$) であるから、

$$\dot{\mathbf{L}} = m(\mathbf{r}_1 \times \ddot{\mathbf{r}}_1 + \mathbf{r}_2 \times \ddot{\mathbf{r}}_2) \quad (143)-1$$

$$\propto m[\mathbf{r}_1 \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \mathbf{r}_2 \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)] \quad (143)-2$$

$$= m[\mathbf{r}_1 \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \mathbf{r}_2 \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \quad (143)-3$$

$$= m(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \mathbf{0} \quad (143)-4$$

となる。つまり、電子間反発を考慮してもしなくても、系全体の角運動量に変化がないから、 m_i, m_{s_i}, s_i から M_L, M_S, S を得る際に、わざわざ電子間反発を(あらわに)考慮する必要がないのである。しかし、当然ながら、系全体のエネルギーは電子間反発を考慮するかどうかによって変わる。系のエネルギーに変化があるということは、系を記述するための固有関数にも変化があるということであり、演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 について得られた固有関数が、そのまま電子間反発を含めた Hamiltonian の固有関数になるという保証はない。もし、演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 の固有関数であるにもかかわらず Hamiltonian の固有関数になっていない関数があれば、角運動量に変化を与えないように、つまり、同じ M_L, M_S, S をもつ関数同士を組み合わせ(=線形結合を行って)、Hamiltonian の正しい固有値をもつ固有関数を作らなければならない。そのためには、まず、同じ M_L, M_S, S をもつ関数同士の非対角行列要素にゼロでないものがあるかどうかをチェックする必要がある¹。

また、電子状態を Slater 行列式で記述することの重要性は、単に、反対称化関数を作りやすいということだけではなく、電子の波動関数が Hamiltonian の固有関数であるか否かにかかわらず、必ず Slater 行列式の線形結合で表される、という点である。

それでは具体的に、表7の関数のうち同じ $(M_L, M_S, S) = (0, 1/2, 1/2)$ に対応する関数を対象として Hamiltonian の演算子行列を考えてみよう。この条件に該当する関数は ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ をもつ関数2つだけであるが、以下では、あえて ${}^4\Sigma(S = 3/2)$ も含めて計算を行い、 M_L, M_S が同じでも S が異なれば非対角要素がゼロになり(電子間反発を考慮しても)関数間に混じり合いが生じないことも確認することにする。したがって、ここで対象とする関数は式(105), (112), (116)の3つであり、以下では、それぞれを $\psi({}^4\Sigma)$,

¹ 具体的には、同じ量子数 M_L, M_S, S をもつ関数を使って Hamiltonian の演算子行列を作り、その演算子行列の非対角要素の中にゼロでないものがあるれば、演算子行列を対角化して Hamiltonian に対する正しい固有値と固有関数を得るという展開になる。演算子行列の非対角要素がはじめからすべてゼロであれば、すでに Hamiltonian の固有値(=対角要素)と固有関数が得られているのでラッキーである。

$\psi(^2\Sigma)$, $\psi(^2\Sigma')$ と表記する。これら3つの関数を構成している電子の置き方は表5の[6], [9], [11]であるから, それぞれ対応する Slater 行列式を Ψ_6 , Ψ_9 , Ψ_{11} で表すと $\psi(^4\Sigma)$, $\psi(^2\Sigma)$, $\psi(^2\Sigma')$ は

$$\psi(^4\Sigma) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6) \quad (144)$$

$$\psi(^2\Sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 - \Psi_9) \quad (145)$$

$$\psi(^2\Sigma') = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9) \quad (146)$$

と書くことができる¹。今, 計算したい演算子行列は

$$\begin{pmatrix} \langle \psi(^4\Sigma) | \hat{H} | \psi(^4\Sigma) \rangle & \langle \psi(^4\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma) \rangle & \langle \psi(^4\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma') \rangle \\ \langle \psi(^2\Sigma) | \hat{H} | \psi(^4\Sigma) \rangle & \langle \psi(^2\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma) \rangle & \langle \psi(^2\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma') \rangle \\ \langle \psi(^2\Sigma') | \hat{H} | \psi(^4\Sigma) \rangle & \langle \psi(^2\Sigma') | \hat{H} | \psi(^2\Sigma) \rangle & \langle \psi(^2\Sigma') | \hat{H} | \psi(^2\Sigma') \rangle \end{pmatrix} \quad (147)$$

であり, 各行列要素を知るには, Ψ_6 , Ψ_9 , Ψ_{11} のうちの2個の関数で Hamiltonian をはさんだ積分

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \quad i = 6, 9, 11 \quad (148)$$

および

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad i, j = 6, 9, 11 \quad (i \neq j) \quad (149)$$

の計6種がわかればよいので², あらかじめそれらを計算しておく。式(148)は, スピン軌道がすべて同じ Slater 行列式同士による積分であるから, 1電子積分(式(140)の右辺第1項の演算子の行列要素)に関しては,

$$\langle \Psi_i | \sum_{\lambda} h_{\lambda} | \Psi_i \rangle = \sum_n \langle \phi_n(1) | h_1 | \phi_n(1) \rangle \quad (150)$$

と書くことができ(λ は電子の番号であるが, n はスピン軌道の番号であることに注意³), 式(150)の左辺を $\langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle$ と略記し, Slater 行列式を構成するスピン軌道で展開すると,

$$\langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle = \langle \pi^- | h_1 | \pi^- \rangle + \langle \pi^+ | h_1 | \pi^+ \rangle + \langle \sigma | h_1 | \sigma \rangle \quad (151)-1$$

$$\equiv I(\pi^-) + I(\pi^+) + I(\sigma) \quad (151)-2$$

¹ 2つの $^2\Sigma$ 状態をプライム記号(')の有無で区別しているので, 見落とさないように注意してほしい。

² $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi_i \rangle$ であるから演算子行列は対称行列となる。

³ 「軌道」ではなく「スピン軌道」であるから, たとえば, 1つの π^- 軌道に電子が2個入っているときでも, $\pi^- \alpha$ と $\pi^- \beta$ は異なるスピン軌道であると考ええる。

となる¹。なお、分子回転と電子の軌道角運動量の相互作用(カップリング)を無視すれば、 π^- 軌道と π^+ 軌道は波動関数としての位相が異なるだけで、同じエネルギーをもつから $I(\pi^-)$ と $I(\pi^+)$ は等しい。そこで、

$$I(\pi) \equiv I(\pi^-) = I(\pi^+) \quad (152)$$

と記す。これにより、式(151)は

$$\langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle = 2I(\pi) + I(\sigma) \quad (153)$$

と書ける。一方、式(148)の中の2電子積分(式(140)の右辺第2項の演算子の行列要素)は、

$$\langle \Psi_i | \sum_{\lambda} \sum_{(\lambda < \kappa)} g_{\lambda\kappa} | \Psi_i \rangle \quad (154)-1$$

$$= \sum_n \sum_{(n < m)} [\langle \phi_n(1)\phi_m(2) | g_{12} | \phi_n(1)\phi_m(2) \rangle - \langle \phi_n(1)\phi_m(2) | g_{12} | \phi_m(1)\phi_n(2) \rangle] \quad (154)-2$$

となる²(ここでも、 λ, κ は電子の番号であるが、 n, m はスピン軌道の番号であることに注意)。したがって、 $i = 6, 9, 11$ について、式(154)-1を $\langle \Psi_i | g | \Psi_i \rangle$ と略記し、スピン軌道で展開すると、

$$\langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta | g | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \beta \rangle \quad (155)-1$$

$$= \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^- \pi^+ \rangle - \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^+ \pi^- \rangle + \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle + \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \pi^+ \sigma \rangle \quad (155)-2$$

$$\equiv J(\pi^- \pi^+) - K(\pi^- \pi^+) + J(\pi^- \sigma) + J(\pi^+ \sigma) \quad (155)-3$$

$$\langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha | g | \pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \rangle \quad (156)-1$$

$$= \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^- \pi^+ \rangle + \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle - \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \sigma \pi^- \rangle + \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \pi^+ \sigma \rangle \quad (156)-2$$

$$\equiv J(\pi^- \pi^+) + J(\pi^- \sigma) - K(\pi^- \sigma) + J(\pi^+ \sigma) \quad (156)-3$$

$$\langle \Psi_{11} | g | \Psi_{11} \rangle = \langle \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha | g | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \alpha \rangle \quad (157)-1$$

$$= \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^- \pi^+ \rangle + \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle + \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \pi^+ \sigma \rangle - \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \sigma \pi^+ \rangle \quad (157)-2$$

$$\equiv J(\pi^- \pi^+) + J(\pi^- \sigma) + J(\pi^+ \sigma) - K(\pi^+ \sigma) \quad (157)-3$$

¹ 分子軌道 ϕ_n による $\langle \phi_n(1) | h_1 | \phi_n(1) \rangle$ 型の1電子積分をコア積分(core integral)と呼ぶ。本書では $\langle \phi_n | h_1 | \phi_n \rangle$ 、さらに $I(\phi_n)$ と略記する。

² Slater 行列式による Hamiltonian の行列要素の計算については、多くの量子化学のテキストに解説が記されている。たとえば、大岩正芳「初等量子化学 第2版—その計算と理論」(化学同人, 1988年(第2版第1刷)), 第10章, 第10.1節にわかりやすい解説がある。

が得られる¹。広く使われている表記に合わせて、クーロン積分²を J で、交換積分を K で略記した。なお、クーロン積分も交換積分も正の値をとる。コア積分のところでも述べたように、 π^- 軌道と π^+ 軌道の相違は位相だけであるから、

$$J(\pi\sigma) \equiv J(\pi^-\sigma) = J(\pi^+\sigma) \quad (158)$$

$$K(\pi\sigma) \equiv K(\pi^-\sigma) = K(\pi^+\sigma) \quad (159)$$

と書くことができ、その他の積分に関しても、

$$J(\pi\pi) \equiv J(\pi^-\pi^+) \quad (160)$$

$$K(\pi\pi) \equiv K(\pi^-\pi^+) \quad (161)$$

と表記すると、式(155)~(157)は

$$\langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle = J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\pi) \quad (162)$$

$$\langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle = \langle \Psi_{11} | g | \Psi_{11} \rangle = J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (163)$$

と表される。

式(149)の中の1電子積分は、 Ψ_6 , Ψ_9 , Ψ_{11} を構成するスピン軌道3つのうち2つが常に異なっているのですべてゼロになる。

$$\langle \Psi_i | h | \Psi_j \rangle = 0 \quad (i \neq j) \quad (164)$$

式(149)の中の2電子積分については、電子間反発ポテンシャルをはさむ2つのスピン軌道の中の同じ軌道がもつスピンの向きがすべて逆向きになっているため($\pi^+\alpha\sigma\beta$ と $\pi^+\beta\sigma\alpha$ や $\pi^-\alpha\pi^+\beta$ と $\pi^-\beta\pi^+\alpha$ というような組み合わせになっており、 $\pi^+\alpha\sigma\beta$ 同士とか $\pi^-\beta\pi^+\alpha$ 同士という組み合わせがない)、スピン関数の直交性によりクーロン積分型の2電子積分はゼロとなり、交換積分型の2電子積分のみが残る。したがって、

$$\langle \Psi_6 | g | \Psi_9 \rangle = \langle \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta | g | \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha \rangle = -\langle \pi^+\sigma | g_{12} | \sigma\pi^+ \rangle = -K(\pi^+\sigma) \quad (165)$$

$$\langle \Psi_6 | g | \Psi_{11} \rangle = \langle \pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta | g | \pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha \rangle = -\langle \pi^-\sigma | g_{12} | \sigma\pi^- \rangle = -K(\pi^-\sigma) \quad (166)$$

$$\langle \Psi_9 | g | \Psi_{11} \rangle = \langle \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha | g | \pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha \rangle = -\langle \pi^-\pi^+ | g_{12} | \pi^+\pi^- \rangle = -K(\pi^-\pi^+) \quad (167)$$

となり、式(159)および式(161)の表記にもとづいて

¹ 分子軌道 ϕ_n , ϕ_m が同じスピンをもつ場合は、 $J(nm) \equiv \langle \phi_n\phi_m | g_{12} | \phi_n\phi_m \rangle = \langle \phi_n(1)\phi_m(2) | g_{12} | \phi_n(1)\phi_m(2) \rangle$ 型のクーロン積分(Coulomb integral)と $K(nm) \equiv \langle \phi_n\phi_m | g_{12} | \phi_m\phi_n \rangle = \langle \phi_n(1)\phi_m(2) | g_{12} | \phi_m(1)\phi_n(2) \rangle$ 型の交換積分(exchange integral)が残るが、 ϕ_n と ϕ_m のスピンの異なる場合は、スピン関数の直交性から交換積分がゼロになりクーロン積分のみが残る。スピンが関与するエネルギーを考慮していなくても、どういう積分が残り、どういう積分が消えるかに対しては、スピンの密接に関与しているのである。なお、交換積分に負号が付いているのは軌道の順番の置き換え(奇置換)によるものである。

² 直接積分とも呼ばれる。

$$\langle \Psi_6 | g | \Psi_9 \rangle = \langle \Psi_6 | g | \Psi_{11} \rangle = -K(\pi\sigma) \quad (168)$$

$$\langle \Psi_9 | g | \Psi_{11} \rangle = -K(\pi\pi) \quad (169)$$

が得られる。以上で、式(147)の行列要素を計算する材料がすべてそろったので計算を進めよう。まず対角要素から始めて

$$\langle \psi(^4\Sigma) | \hat{H} | \psi(^4\Sigma) \rangle = \frac{1}{3} \langle \Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6 \rangle \quad (170)-1$$

$$= \frac{1}{3} [\langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle + \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle + \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle \quad (170)-2a$$

$$+ 2\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle + 2\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle + 2\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle] \quad (170)-2b$$

$$= \frac{1}{3} [\langle \Psi_{11} | h | \Psi_{11} \rangle + \langle \Psi_9 | h | \Psi_9 \rangle + \langle \Psi_6 | h | \Psi_6 \rangle \quad (170)-3a$$

$$+ \langle \Psi_{11} | g | \Psi_{11} \rangle + \langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle + \langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle \quad (170)-3b$$

$$+ 2\langle \Psi_6 | g | \Psi_9 \rangle + 2\langle \Psi_6 | g | \Psi_{11} \rangle + 2\langle \Psi_9 | g | \Psi_{11} \rangle] \quad (170)-3c$$

$$= \frac{1}{3} [2I(\pi) + I(\sigma) + 2I(\pi) + I(\sigma) + 2I(\pi) + I(\sigma) \quad (170)-4a$$

$$+ J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (170)-4b$$

$$+ J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (170)-4c$$

$$+ J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\pi) \quad (170)-4d$$

$$- 2K(\pi\sigma) - 2K(\pi\sigma) - 2K(\pi\pi)] \quad (170)-4e$$

$$= 2I(\pi) + I(\sigma) + J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\pi) - 2K(\pi\sigma) \quad (170)-5$$

が得られる。

実は、 $^4\Sigma$ による対角要素については、わざわざ、3つの基底関数からなる $M_S = 1/2$ の関数を用いて計算する必要はなく、表7の $^4\Sigma$ の関数のうち、1つの項で表されている $M_S = 3/2$ に対応する $|\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha\rangle$ を用いても同じ結果が得られる。この関数は表5の電子の置き方[5]に対応しているから Ψ_5 と記して実際に計算してみると、

$$\langle \Psi_5 | \hat{H} | \Psi_5 \rangle = \langle \Psi_5 | h | \Psi_5 \rangle + \langle \Psi_5 | g | \Psi_5 \rangle \quad (171)$$

について、

$$\langle \Psi_5 | h | \Psi_5 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha | h | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha \rangle \quad (172)-1$$

$$= 2I(\pi) + I(\sigma) \quad (172)-2$$

および

$$\langle \Psi_5 | g | \Psi_5 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha | g | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha \rangle \quad (173)-1$$

$$= \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^- \pi^+ \rangle - \langle \pi^- \pi^+ | g_{12} | \pi^+ \pi^- \rangle \quad (173)-2a$$

$$+ \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle - \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \sigma \pi^- \rangle \quad (173)-2b$$

$$+ \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \pi^+ \sigma \rangle - \langle \pi^+ \sigma | g_{12} | \sigma \pi^+ \rangle \quad (173)-2c$$

$$= J(\pi\pi) - K(\pi\pi) + J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) + J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (173)-3$$

$$= J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\pi) - 2K(\pi\sigma) \quad (173)-4$$

であるから式(170)-5と一致する(しかも、計算の手間が少ない)。これは、 ${}^4\Sigma$ を構成する4状態は電子間反発によっては分裂しないことを意味している。さらに別の表現をすれば、孤立した分子の静電的エネルギーはスピン角運動量の向き(M_S)には依存しない、ということができる。

次に、 $\psi({}^2\Sigma)$ の対角要素は、

$$\langle \psi({}^2\Sigma) | \hat{H} | \psi({}^2\Sigma) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_6 - \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 - \Psi_9 \rangle \quad (174)-1$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle + \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle - 2\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle] \quad (174)-2$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \Psi_6 | h | \Psi_6 \rangle + \langle \Psi_9 | h | \Psi_9 \rangle] \quad (174)-3a$$

$$+ \langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle + \langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle - 2\langle \Psi_6 | g | \Psi_9 \rangle] \quad (174)-3b$$

$$= \frac{1}{2} [2I(\pi) + I(\sigma) + 2I(\pi) + I(\sigma)] \quad (174)-4a$$

$$+ J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\pi) \quad (174)-4b$$

$$+ J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (174)-4c$$

$$+ 2K(\pi\sigma)] \quad (174)-4d$$

$$= 2I(\pi) + I(\sigma) + J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - \frac{1}{2} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (174)-5$$

となる。最後に $\psi({}^2\Sigma')$ の対角要素は、

$$\langle \psi({}^2\Sigma') | \hat{H} | \psi({}^2\Sigma') \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9 | \hat{H} | 2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9 \rangle \quad (175)-1$$

$$= \frac{1}{6} [4\langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle + \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle + \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle] \quad (175)-2a$$

$$+2\langle\Psi_6|\hat{H}|\Psi_9\rangle-4\langle\Psi_6|\hat{H}|\Psi_{11}\rangle-4\langle\Psi_9|\hat{H}|\Psi_{11}\rangle] \quad (175)-2b$$

$$= \frac{1}{6}[4\langle\Psi_{11}|h|\Psi_{11}\rangle+\langle\Psi_6|h|\Psi_6\rangle+\langle\Psi_9|h|\Psi_9\rangle] \quad (175)-3a$$

$$+4\langle\Psi_{11}|g|\Psi_{11}\rangle+\langle\Psi_6|g|\Psi_6\rangle+\langle\Psi_9|g|\Psi_9\rangle \quad (175)-3b$$

$$+2\langle\Psi_6|g|\Psi_9\rangle-4\langle\Psi_6|g|\Psi_{11}\rangle-4\langle\Psi_9|g|\Psi_{11}\rangle] \quad (175)-3c$$

$$= \frac{1}{6}\{8I(\pi)+4I(\sigma)+2I(\pi)+I(\sigma)+2I(\pi)+I(\sigma)\} \quad (175)-4a$$

$$+4[J(\pi\pi)+2J(\pi\sigma)-K(\pi\sigma)] \quad (175)-4b$$

$$+J(\pi\pi)+2J(\pi\sigma)-K(\pi\pi) \quad (175)-4c$$

$$+J(\pi\pi)+2J(\pi\sigma)-K(\pi\sigma) \quad (175)-4d$$

$$-2K(\pi\sigma)+4K(\pi\sigma)+4K(\pi\pi)\} \quad (175)-4e$$

$$= 2I(\pi)+I(\sigma)+J(\pi\pi)+2J(\pi\sigma)+\frac{1}{2}[K(\pi\pi)-K(\pi\sigma)] \quad (175)-5$$

となる。以上で式(147)の対角要素がすべて得られたので、次に非対角要素を計算しよう。
なお、アンダーラインを引いた項は、相殺して消える項である。

$$\langle\psi(^4\Sigma)|\hat{H}|\psi(^2\Sigma)\rangle=\frac{1}{\sqrt{6}}\langle\Psi_{11}+\Psi_9+\Psi_6|\hat{H}|\Psi_6-\Psi_9\rangle \quad (176)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}[\langle\Psi_{11}|\hat{H}|\Psi_6\rangle-\langle\Psi_{11}|\hat{H}|\Psi_9\rangle+\underline{\langle\Psi_9|\hat{H}|\Psi_6\rangle}] \quad (176)-2a$$

$$-\langle\Psi_9|\hat{H}|\Psi_9\rangle+\langle\Psi_6|\hat{H}|\Psi_6\rangle-\underline{\langle\Psi_6|\hat{H}|\Psi_9\rangle}] \quad (176)-2b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}[\langle\Psi_{11}|g|\Psi_6\rangle-\langle\Psi_{11}|g|\Psi_9\rangle-\underline{\langle\Psi_9|h|\Psi_9\rangle}] \quad (176)-3a$$

$$-\langle\Psi_9|g|\Psi_9\rangle+\underline{\langle\Psi_6|h|\Psi_6\rangle}+\langle\Psi_6|g|\Psi_6\rangle] \quad (176)-3b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}[-K(\pi\sigma)+K(\pi\pi)-J(\pi\pi)-2J(\pi\sigma)+K(\pi\sigma)] \quad (176)-4a$$

$$+J(\pi\pi)+2J(\pi\sigma)-K(\pi\pi)] \quad (176)-4b$$

$$= 0 \quad (176)-5$$

$$\langle \psi(^4\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma') \rangle = \frac{1}{\sqrt{18}} \langle \Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6 | \hat{H} | 2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9 \rangle \quad (177)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{18}} [2\langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_6 \rangle - \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_9 \rangle] \quad (177)-2a$$

$$+ 2\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle - \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle \quad (177)-2b$$

$$+ 2\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle - \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle] \quad (177)-2c$$

$$= \frac{1}{\sqrt{18}} [2\langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle + \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - 2\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle] \quad (177)-3a$$

$$- \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle + \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle] \quad (177)-3b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{18}} [2\underline{\langle \Psi_{11} | h | \Psi_{11} \rangle} + 2\underline{\langle \Psi_{11} | g | \Psi_{11} \rangle} + \underline{\langle \Psi_9 | g | \Psi_{11} \rangle}] \quad (177)-4a$$

$$- 2\underline{\langle \Psi_9 | g | \Psi_6 \rangle} - \underline{\langle \Psi_9 | h | \Psi_9 \rangle} - \underline{\langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle}] \quad (177)-4b$$

$$+ \underline{\langle \Psi_6 | g | \Psi_{11} \rangle} - \underline{\langle \Psi_6 | h | \Psi_6 \rangle} - \underline{\langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle}] \quad (177)-4c$$

$$= \frac{1}{\sqrt{18}} \{2[J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma)] - K(\pi\pi) + 2K(\pi\sigma)\} \quad (177)-5a$$

$$- J(\pi\pi) - 2J(\pi\sigma) + K(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) \quad (177)-5b$$

$$- J(\pi\pi) - 2J(\pi\sigma) + K(\pi\pi)\} \quad (177)-5c$$

$$= 0 \quad (177)-7$$

$$\langle \psi(^2\Sigma) | \hat{H} | \psi(^2\Sigma') \rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \langle \Psi_6 - \Psi_9 | \hat{H} | 2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9 \rangle \quad (178)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}} [2\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle - \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle - \underline{\langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle}] \quad (178)-2a$$

$$- 2\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle + \underline{\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle} + \underline{\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle}] \quad (178)-2b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}} [2\underline{\langle \Psi_6 | g | \Psi_{11} \rangle} - \underline{\langle \Psi_6 | h | \Psi_6 \rangle} - \underline{\langle \Psi_6 | g | \Psi_6 \rangle}] \quad (178)-3a$$

$$- 2\underline{\langle \Psi_9 | g | \Psi_{11} \rangle} + \underline{\langle \Psi_9 | h | \Psi_9 \rangle} + \underline{\langle \Psi_9 | g | \Psi_9 \rangle}] \quad (178)-3b$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}} [-2K(\pi\sigma) - J(\pi\pi) - 2J(\pi\sigma) + K(\pi\pi)] \quad (178)\text{-4a}$$

$$+ 2K(\pi\pi) + J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma)] \quad (178)\text{-4b}$$

$$= \frac{3}{\sqrt{12}} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (178)\text{-5}$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (178)\text{-6}$$

以上で式(147)の演算子行列のすべての要素を得ることができたので、演算子行列(式(147))の形を確認すると、

$$\begin{pmatrix} \langle \psi^4 \Sigma | \hat{H} | \psi^4 \Sigma \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \psi^2 \Sigma | \hat{H} | \psi^2 \Sigma \rangle & \langle \psi^2 \Sigma | \hat{H} | \psi^2 \Sigma' \rangle \\ 0 & \langle \psi^2 \Sigma' | \hat{H} | \psi^2 \Sigma \rangle & \langle \psi^2 \Sigma' | \hat{H} | \psi^2 \Sigma' \rangle \end{pmatrix} \quad (179)$$

となる。ゼロでない行列要素は

$$\langle \psi^4 \Sigma | \hat{H} | \psi^4 \Sigma \rangle = I + J - K(\pi\pi) - 2K(\pi\sigma) \quad (180)$$

$$\langle \psi^2 \Sigma | \hat{H} | \psi^2 \Sigma \rangle = I + J - \frac{1}{2} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (181)$$

$$\langle \psi^2 \Sigma' | \hat{H} | \psi^2 \Sigma' \rangle = I + J + \frac{1}{2} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (182)$$

$$\langle \psi^2 \Sigma | \hat{H} | \psi^2 \Sigma' \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (183)$$

である¹。なお、式(180)~(183)の I および J は、それぞれ

$$I \equiv 2I(\pi) + I(\sigma) \quad (184)$$

$$J \equiv J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) \quad (185)$$

である。式(179)の演算子行列の特徴を以下に挙げる²。

- (i) $\psi^4 \Sigma$ と $\psi^2 \Sigma$ および $\psi^4 \Sigma$ と $\psi^2 \Sigma'$ による行列要素(式(176)と式(177))はいずれもゼロで、 $\psi^4 \Sigma$ が関係する非対角項はすべてゼロであるから、 3×3 の行列が 1×1 と 2×2 の行列に **block out** されている。言い換えると、表7の電子状態 $^4\Sigma$ に含まれている $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ 状態と $^2\Sigma(1)$ および $^2\Sigma(2)$ に含まれている $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の状態との間に相

¹ 演算子行列が対称行列であるから、 $\langle \psi^2 \Sigma | \hat{H} | \psi^2 \Sigma' \rangle = \langle \psi^2 \Sigma' | \hat{H} | \psi^2 \Sigma \rangle$ である。

² $(M_L, M_S) = (0, -1/2)$ の3つの関数も(i)~(iii)の特徴をもっている。

相互作用はない(=混じり合いがない)。したがって、 ${}^4\Sigma$ に含まれている $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の関数(式(144))は単独で Hamiltonian(式(139))の固有関数となっており、その固有値(エネルギー値)は式(180)で与えられる。

(ii) $\psi({}^2\Sigma)$ と $\psi({}^2\Sigma')$ による非対角要素はゼロでない。したがって、表7の ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の中の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ に対応する2つの状態間には相互作用があり、 $\psi({}^2\Sigma)$ と $\psi({}^2\Sigma')$ は、それぞれ単独では Hamiltonian の固有関数となっていない($\psi({}^2\Sigma)$ と $\psi({}^2\Sigma')$ それぞれの対角要素(式(181)と式(182))は正しいエネルギー固有値ではない)。相互作用により $\psi({}^2\Sigma)$ と $\psi({}^2\Sigma')$ の混じり合い(=線形結合)が生じ、その結果形成される新しい2つの関数が Hamiltonian の固有関数となる。正しい固有値および固有関数を得るには、式(179)の中の block out されてできた 2×2 の行列の対角化を行う必要がある(後述)。

(iii) 式(183)からわかるように、 $\psi({}^2\Sigma)$ と $\psi({}^2\Sigma')$ による非対角要素は交換積分だけで構成されている。交換積分は2電子積分であるから、電子間反発(式(139)の右辺末尾項)を考慮してはじめて生じるものである。言い換えると、電子間反発が同じ (M_L, M_S) をもつ2つの関数の間に混じり合いを生じさせている¹。もし、電子間反発を考慮しなければ、表7に示した関数群がそのまま Hamiltonian の固有関数となり、クーロン積分も交換積分もすべてゼロになるから、 $\psi({}^4\Sigma)$ 、 $\psi({}^2\Sigma)$ 、 $\psi({}^2\Sigma')$ はすべて同じエネルギー I をもつ。

上記(ii)で述べた式(179)の中の 2×2 の行列を対角化しよう。この 2×2 行列を \mathbf{A} と書くとき、行列 \mathbf{A} を相似変換 $\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B}$ で対角化する行列 \mathbf{B} が得られれば、固有値と固有関数を同時に決めることができる²。

$$a \equiv I + J \quad (186)$$

$$b \equiv K(\pi\pi) - K(\pi\sigma) \quad (187)$$

とおくと、行列 \mathbf{A} は

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a - \frac{b}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}b \\ \frac{\sqrt{3}}{2}b & a + \frac{b}{2} \end{pmatrix} \quad (188)$$

¹ 表7に書かれている ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の関数が ${}^2\Sigma^+$ 状態または ${}^2\Sigma^-$ 状態を表していると考えてはならない。 ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ の間に電子間反発にもとづく相互作用が生じるのではなく、 ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の間に電子間反発にもとづく相互作用が生じ、同じ (M_L, M_S) をもつ関数から作られる Hamiltonian 演算子行列を対角化して得られる固有関数が ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ である。ただし、 ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ が作る演算子行列がはじめから対角化されていれば、 ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の関数がそのまま ${}^2\Sigma^+$ または ${}^2\Sigma^-$ を表す固有関数となる。

² 行列 \mathbf{A} はエルミート(Hermite)行列であり、行列 \mathbf{B} はユニタリー(unitary)行列である(成分が実数のユニタリー行列は直交行列と呼ばれる)。直交行列 \mathbf{B} の逆行列 \mathbf{B}^{-1} は \mathbf{B} 自身の転置行列 ${}^t\mathbf{B}$ であるから、逆行列は簡単に得られる。行列の対角化により固有値を得ることは、永年方程式を解くことと実質的に同じことであるが、永年方程式からは固有値しか得られないから、ひきつづき固有ベクトル(=線形結合係数)を得る作業が必要となるのに対し、行列の対角化を行う場合は、対角化するための相似変換に用いた行列からただちに固有ベクトルが得られるので、永年方程式を解くよりも計算の手間が少ない。

と書くことができる。行列 A は次の行列 B

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (189)$$

による相似変換で対角化され¹,

$$\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a-\frac{b}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}b \\ \frac{\sqrt{3}}{2}b & a+\frac{b}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a+b & 0 \\ 0 & a-b \end{pmatrix} \quad (190)$$

となるから、固有値が $a+b$ および $a-b$ であることがわかる (a, b はそれぞれ式(186), (187)で与えられている)。また、固有関数を作るために基底関数にかける係数は行列 B の各列で与えられるから、固有関数として、

$$\left(\psi(^2\Sigma), \psi(^2\Sigma') \right) \left(\mathbf{B} \right) \quad (191-1)$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 - \Psi_9), \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9) \right) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (191-2)$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_9 - \Psi_{11}), \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11}) \right) \quad (191-3)$$

が得られる。結果をまとめると、2つの $^2\Sigma$ 電子状態のうち $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ に対応する状態のエネルギー固有値と固有関数は

$$\text{固有値: } I + J + [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)], \quad \text{固有関数: } \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (192)$$

$$\text{固有値: } I + J - [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)], \quad \text{固有関数: } \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (193)$$

となる。 $(M_L, M_S) = (0, -1/2)$ に対応する2状態も、それぞれ式(192)と式(193)に等しいエネルギーをもつ(が、固有関数の形は、当然、異なる)。参考までに、対角化の前後で、行列の指標(対角項の和)が変わらないこと(=対角和則; diagonal sum rule)を確かめることができる²。式(192)と式(193)の固有値の和は $2I + 2J$ であるが、これは、対角化前の演算子行列

¹ 行列の固有値、固有関数は、(成分が文字式であっても) Mathematica[®]などの数式処理システムを用いれば、容易に得ることができる。

² 対角和則については付録1を参照。

の対角要素(式(181)と式(182))の和に等しい(式(190)を見れば容易にわかる)。

5.3の冒頭で、 $\pi^2\sigma$ 配置から4つの電子状態 $^2\Delta$, $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$ が生じることを述べた。式(192)と式(193)の関数がいずれも $^2\Sigma$ 状態の関数であることはわかっているが、鏡映対称性を判定していないので、それぞれ $^2\Sigma^+$ と $^2\Sigma^-$ のいずれなのかはまだ不明である。そこで、2つの関数の鏡映対称性を調べることにする。まず、式(192)と式(193)の構成要素である Ψ_6 , Ψ_9 , Ψ_{11} に鏡映操作 σ_v を施した結果を得ておくると便利である。式(79)にしたがって、

$$\sigma_v\Psi_6 = \sigma_v|\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta| = |\pi^+\alpha\pi^-\alpha\sigma\beta| = -|\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta| = -\Psi_6 \quad (194)$$

$$\sigma_v\Psi_9 = \sigma_v|\pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha| = |\pi^+\alpha\pi^-\beta\sigma\alpha| = -|\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha| = -\Psi_{11} \quad (195)$$

$$\sigma_v\Psi_{11} = \sigma_v|\pi^-\beta\pi^+\alpha\sigma\alpha| = |\pi^+\beta\pi^-\alpha\sigma\alpha| = -|\pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha| = -\Psi_9 \quad (196)$$

が得られるから、式(192)の固有関数は、

$$\sigma_v\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_9 - \Psi_{11}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_{11} + \Psi_9) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (197)$$

より対称($^2\Sigma^+$)、式(193)の固有関数は、

$$\sigma_v\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2\Psi_6 + \Psi_{11} + \Psi_9) = -\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (198)$$

より反対称($^2\Sigma^-$)であることがわかる。一方、表7の $^2\Sigma(1)$ および $^2\Sigma(2)$ の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の2つの関数(式(145)と式(146))に鏡映操作を施すと、 $\psi(^2\Sigma)$ は、

$$\sigma_v\psi(^2\Sigma) = \sigma_v\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 - \Psi_9) \quad (199)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_6 + \Psi_{11}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 - \Psi_{11}) \quad (199)-2$$

$\psi(^2\Sigma')$ は、

$$\sigma_v\psi(^2\Sigma') = \sigma_v\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_{11} - \Psi_6 - \Psi_9) \quad (200)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}(-2\Psi_9 + \Psi_6 + \Psi_{11}) = -\frac{1}{\sqrt{6}}(-\Psi_{11} - \Psi_6 + 2\Psi_9) \quad (200)-2$$

となり、それぞれもとの関数と同一でも逆符号でもない関数に変化してしまうので、鏡映対称性をもっておらず、式(145)と式(146)は電子状態の対称性を反映した波動関数になっていないことがわかる。

群論的な取り扱いによって、 $\pi^2\sigma$ 配置からは $^4\Sigma^-$ が1つしか生じないことがわかっているので、 $^4\Sigma$ 状態の鏡映対称性は反対称のはずであるが、念のため確認しておこう。表7に示した $^4\Sigma$ 状態の4つの関数を構成する各 Slater 行列式を、表5の置き方の番号で命名すると

$$\Psi_5 \quad (M_L, M_S) = (0, 3/2) \quad (201)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6) \quad (M_L, M_S) = (0, 1/2) \quad (202)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_7 + \Psi_{12} + \Psi_{10}) \quad (M_L, M_S) = (0, -1/2) \quad (203)$$

$$\Psi_8 \quad (M_L, M_S) = (0, -3/2) \quad (204)$$

となる。関数 Ψ_5 , Ψ_7 , Ψ_8 , Ψ_{10} , Ψ_{12} の鏡映対称性を調べると,

$$\sigma_v \Psi_5 = \sigma_v |\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha| = |\pi^+ \alpha \pi^- \alpha \sigma \alpha| = -|\pi^- \alpha \pi^+ \alpha \sigma \alpha| = -\Psi_5 \quad (205)$$

$$\sigma_v \Psi_7 = \sigma_v |\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha| = |\pi^+ \beta \pi^- \beta \sigma \alpha| = -|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \alpha| = -\Psi_7 \quad (206)$$

$$\sigma_v \Psi_8 = \sigma_v |\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \beta| = |\pi^+ \beta \pi^- \beta \sigma \beta| = -|\pi^- \beta \pi^+ \beta \sigma \beta| = -\Psi_8 \quad (207)$$

$$\sigma_v \Psi_{10} = \sigma_v |\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta| = |\pi^+ \alpha \pi^- \beta \sigma \beta| = -|\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta| = -\Psi_{12} \quad (208)$$

$$\sigma_v \Psi_{12} = \sigma_v |\pi^- \beta \pi^+ \alpha \sigma \beta| = |\pi^+ \beta \pi^- \alpha \sigma \beta| = -|\pi^- \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta| = -\Psi_{10} \quad (209)$$

となるから、関数 Ψ_5 (式(201))と Ψ_8 (式(204))は反対称(${}^4\Sigma^-$)である。残る、式(202)と式(203)の関数も、当然、鏡映操作に対して反対称のはずであり、確認してみると、式(202)については式(194)~(196)を用いて、

$$\sigma_v \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_9 - \Psi_{11} - \Psi_6) = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{11} + \Psi_9 + \Psi_6) \quad (210)$$

および、式(203)については式(206), (208), (209)を用いて、

$$\sigma_v \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_7 + \Psi_{12} + \Psi_{10}) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_7 - \Psi_{10} - \Psi_{12}) = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_7 + \Psi_{12} + \Psi_{10}) \quad (211)$$

となり、電子状態 ${}^4\Sigma$ を表す4つの関数(式(201)~(204))はすべて鏡映操作に対して反対称(${}^4\Sigma^-$)であることが確認できる。

(ここまできたら網羅を目指して) ${}^2\Delta$ 状態の関数の鏡映対称性をチェックしておこう。表7の ${}^2\Delta$ 状態を構成する4つの関数は表5の置き方の Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 , Ψ_4 であるから、順次、鏡映操作を施してみると、

$$\sigma_v \Psi_1 = \sigma_v |\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha| = |\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha| = \Psi_3 \quad (212)$$

$$\sigma_v \Psi_2 = \sigma_v |\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta| = |\pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta| = \Psi_4 \quad (213)$$

$$\sigma_v \Psi_3 = \sigma_v \left| \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \alpha \right| = \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha \right| = \Psi_1 \quad (214)$$

$$\sigma_v \Psi_4 = \sigma_v \left| \pi^+ \alpha \pi^+ \beta \sigma \beta \right| = \left| \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \beta \right| = \Psi_2 \quad (215)$$

という結果になり，2組の関数が相互に入れ替わるだけで，不変あるいは逆符号という結果にならない。このままでは， $^2\Sigma$ 状態のときとは逆に，Hamiltonian の固有関数ではあるが，操作 σ_v に対して適切な対称性をもたない (σ_v の固有関数ではない) ことになるから¹， σ_v に対して対称(+1)または反対称(-1)となる関数を作る必要がある。そこで，鏡映操作によって相互に入れ替わる関数のペアの和と差の線形結合を4つ ($\Psi_1 \pm \Psi_3$ ， $\Psi_2 \pm \Psi_4$) 作り，それぞれに鏡映操作を施すと，

$$\sigma_v(\Psi_1 + \Psi_3) = (\Psi_3 + \Psi_1) = (\Psi_1 + \Psi_3) \quad : \text{対称} \quad (216)$$

$$\sigma_v(\Psi_1 - \Psi_3) = (\Psi_3 - \Psi_1) = -(\Psi_1 - \Psi_3) \quad : \text{反対称} \quad (217)$$

$$\sigma_v(\Psi_2 + \Psi_4) = (\Psi_4 + \Psi_2) = (\Psi_2 + \Psi_4) \quad : \text{対称} \quad (218)$$

$$\sigma_v(\Psi_2 - \Psi_4) = (\Psi_4 - \Psi_2) = -(\Psi_2 - \Psi_4) \quad : \text{反対称} \quad (219)$$

という結果が得られる。したがって，鏡映対称性を正しく表現する関数としては，表7にある4つの関数形ではなく，線形結合された形 ($\Psi_1 \pm \Psi_3$ ， $\Psi_2 \pm \Psi_4$) にする必要がある。関数 $\Psi_1 \sim \Psi_4$ は，演算子 S_Z ， S^2 ， \hat{H} に対して同じ固有値をもつ関数であるから，線形結合を行っても，これらの演算子の固有関数である。しかし，演算子 L_Z に対しては，それぞれの関数の固有値 M_L が異なる(逆符号)から，

$$L_Z(\Psi_1 \pm \Psi_3) = -2\Psi_1 \pm 2\Psi_3 = -2(\Psi_1 \mp \Psi_3) \quad (220)$$

$$L_Z(\Psi_2 \pm \Psi_4) = -2\Psi_2 \pm 2\Psi_4 = -2(\Psi_2 \mp \Psi_4) \quad (221)$$

となり，線形結合された関数は演算子 L_Z の固有関数とはならない。これは，演算子 L_Z と操作 σ_v が可換でないことが原因である。たとえば，

$$L_Z \sigma_v \Psi_1 = L_Z \Psi_3 = 2\Psi_3 \quad (222)$$

であるのに対して，

$$\sigma_v L_Z \Psi_1 = \sigma_v (-2\Psi_1) = -2\sigma_v \Psi_1 = -2\Psi_3 \quad (223)$$

であるから，同時に，演算子 L_Z と操作 σ_v 両方の固有関数となる関数は存在しない。しかし， $M_L = -1$ と $M_L = 1$ の状態は縮重しており，電子状態は M_L ではなく A で区別されるから，演算子 L_Z の固有関数ではないことは，實際上，問題にならない²。

¹ 分子回転を無視する場合，Hamiltonian の固有関数で $M_L (\neq 0)$ が互いに逆符号で縮重している関数は，それぞれ単独では適切な対称性を有する関数 (properly symmetrized functions) になることができない。

² 適切な対称性を有する Hamiltonian の固有関数を得ることを目的とする以上， L_Z の固有関数ではなくなることは， σ_v と L_Z の非可換性による避けがたい“必然”である。

以上, $\pi^2\sigma$ 電子配置から生じる4つの電子状態 ${}^2\Delta$, ${}^4\Sigma^-$, ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^-$ を表す波動関数すべての鏡映対称性の吟味を行い, 3つの電子状態 ${}^4\Sigma^-$, ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^-$ のエネルギーを得たので, 最後に, ${}^2\Delta$ 状態のエネルギーを計算しておくことにする。表7の ${}^2\Delta$ 状態に含まれる4つの関数はすべて同じエネルギーをもつので, エネルギー固有値の計算にはそれらのうちどの関数を用いてもよい。ここでは, 最もシンプルな最上段の $\Psi_1 = |\pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha|$ を使う(表5の[1]の置き方に対応する関数)。

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle {}^2\Delta | \hat{H} | {}^2\Delta \rangle = \langle \Psi_1 | h | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | g | \Psi_1 \rangle \quad (224)$$

について,

$$\langle \Psi_1 | h | \Psi_1 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha | h | \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha \rangle \quad (225)-1$$

$$= 2I(\pi^-) + I(\sigma) = 2I(\pi) + I(\sigma) = I \quad (225)-2$$

および

$$\langle \Psi_1 | g | \Psi_1 \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha | g | \pi^- \alpha \pi^- \beta \sigma \alpha \rangle \quad (226)-1$$

$$= \langle \pi^- \pi^- | g_{12} | \pi^- \pi^- \rangle + \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle - \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \sigma \pi^- \rangle + \langle \pi^- \sigma | g_{12} | \pi^- \sigma \rangle \quad (226)-2$$

$$= J(\pi^- \pi^-) + J(\pi^- \sigma) - K(\pi^- \sigma) + J(\pi^- \sigma) \quad (226)-3$$

$$= J(\pi\pi) + 2J(\pi\sigma) - K(\pi\sigma) = J - K(\pi\sigma) \quad (226)-4$$

より(式(225)には式(152), (184)を, また, 式(226)には式(158), (159), (185)を適用した),

$$\langle {}^2\Delta | \hat{H} | {}^2\Delta \rangle = I + J - K(\pi\sigma) \quad (227)$$

を得る。以上, $\pi^2\sigma$ 電子配置で生じるすべての電子状態のエネルギーをまとめると, 式(227), (180), (192), (193)より

$$\langle {}^2\Delta | \hat{H} | {}^2\Delta \rangle = I + J - K(\pi\sigma) \quad (228)$$

$$\langle {}^4\Sigma^- | \hat{H} | {}^4\Sigma^- \rangle = I + J - K(\pi\pi) - 2K(\pi\sigma) \quad (229)$$

$$\langle {}^2\Sigma^+ | \hat{H} | {}^2\Sigma^+ \rangle = I + J + [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (230)$$

$$\langle {}^2\Sigma^- | \hat{H} | {}^2\Sigma^- \rangle = I + J - [K(\pi\pi) - K(\pi\sigma)] \quad (231)$$

となる。クーロン積分と交換積分はいずれも正の値をとるから¹, エネルギーの低い順に ${}^4\Sigma^- < {}^2\Delta < {}^2\Sigma^\pm$ となり, いわゆる「Hundの規則²」が見事に成立している。電子間反発を考慮しない場合は $J = K = 0$ であるから, 4状態のエネルギーはすべて等しく(=I)縮重して

¹ $0 \leq K(ij) \leq J(ij)$ および $2K(ij) \leq J(ii) + J(jj)$ である。

² 1つの電子配置から生じる電子状態について, (1)スピン多重度が大きい状態ほどエネルギーが低く, (2)同じスピン多重度の状態の中では軌道角運動量が大きい状態ほどエネルギーが低い, という規則である。

いるが、電子間反発にもとづく交換積分によって分裂が生じることがわかる¹。積分の大きさは具体的な分子を想定しなければ得られないが、定性的に考えると、交換積分の大きさは、積分にかかわる軌道間の重なりが大きいほど大きな値となると予想される。したがって、 $K(\pi\sigma) < K(\pi\pi)$ であるとすると、エネルギーの順番は ${}^4\Sigma < {}^2\Delta < {}^2\Sigma^- < {}^2\Sigma^+$ となる。具体的な例として、CH ラジカルの励起電子配置 $\sigma\pi^2$ から生じる電子状態 $a^4\Sigma^-$, $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$, $C^2\Sigma^+$ のエネルギー T_e の実測値を図3に示す²。エネルギーの順番が完璧に再現され、エネルギー間隔もほぼ上記の予想と一致している。なお、最安定電子配置 $\sigma^2\pi$ に対応する電子基底状態は $X^2\Pi$ である³。

以上で、前節の最後に記した疑問(Q2)を考える準備として行った、Hamiltonian に関する固有値と固有関数を決定する作業は完了した。いよいよ、疑問 Q2への回答を考えるが、その前に、5.1で扱った π^2 電子配置(表3)で生じた3つの電子状態 ${}^1\Delta$, ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Sigma^+$ のエネルギーを計算しておこう。表3からわかるように、同じ M_L , M_S , S をもつ関数が存在しないから、電子間反発によって混じり合う関数はない。したがって、各電子状態に属する1つの関数でHamiltonian の対角要素を計算すれば、それぞれの電子状態のエネルギーを得ることができる。まず、 ${}^1\Delta$ について、

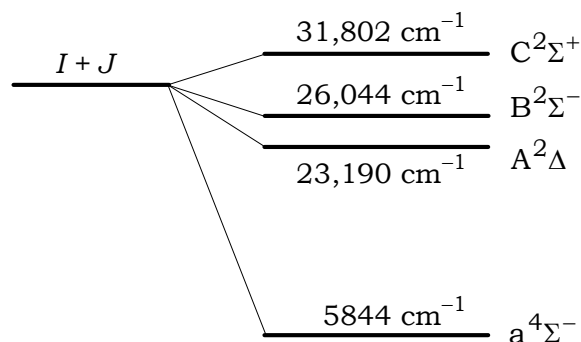


図3. CHの電子状態

$$\langle {}^1\Delta | \hat{H} | {}^1\Delta \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^- \beta | \hat{H} | \pi^- \alpha \pi^- \beta \rangle \quad (232)-1$$

$$= \langle \pi^- \alpha \pi^- \beta | h | \pi^- \alpha \pi^- \beta \rangle + \langle \pi^- \alpha \pi^- \beta | g | \pi^- \alpha \pi^- \beta \rangle \quad (232)-2$$

$$= 2I(\pi^-) + J(\pi^- \pi^-) \quad (232)-3$$

¹ クーロン積分(J)は電子間反発にもとづくエネルギー増加を反映しているから、1つの電子配置から生じるすべての電子状態のエネルギーを(同じ J だけ)増加させるが、交換積分の寄与が電子状態ごとに異なるので分裂が生じることになる。単純に表現すれば、同じ向きスピンの数が多いほどゼロでない交換積分(K)の数が多くなり、交換積分がエネルギーに $-K$ で寄与するから、同じ向きスピンの数が多い状態(=スピン多重度が大きい状態)ほどエネルギーが低くなりやすい。これがスピン多重度に関するHundの規則に反映されていると考えることができる。

² 電子エネルギー T_e の実測値はK. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)を参照。

³ 2原子分子の term 記号の前のアルファベットは、次の規則にしたがって添記する。電子基底状態はXとする。電子励起状態については、基底状態とスピン多重度が同じ電子状態は大文字のアルファベットを用いて、エネルギーの低い方からA, B, C, ...を添記し、基底状態とスピン多重度が異なる電子状態は小文字を用いて、エネルギーの低い方からa, b, c, ...を添記する。(筆者が知る限り)N₂だけは例外で、電子基底状態Xは1重項であるが、1重項の励起状態を小文字で表し、3重項の励起状態を大文字で表す。なお、3原子以上からなる多原子分子では、アルファベットにチルダ記号($\tilde{}$)を付けて、 \tilde{X} , \tilde{A} , \tilde{a} のように記す。

$$= 2I(\pi) + J(\pi\pi) \quad (232)-4$$

を得る。次に、 ${}^3\Sigma^-$ について、

$$\langle {}^3\Sigma^- | \hat{H} | {}^3\Sigma^- \rangle = \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha | \hat{H} | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \rangle \quad (233)-1$$

$$= \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha | h | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \rangle + \langle \pi^- \alpha \pi^+ \alpha | g | \pi^- \alpha \pi^+ \alpha \rangle \quad (233)-2$$

$$= I(\pi^-) + I(\pi^+) + J(\pi^- \pi^+) - K(\pi^- \pi^+) \quad (233)-3$$

$$= 2I(\pi) + J(\pi\pi) - K(\pi\pi) \quad (233)-4$$

が得られ、 ${}^1\Sigma^+$ については、

$$\langle {}^1\Sigma^+ | \hat{H} | {}^1\Sigma^+ \rangle = \frac{1}{2} [\langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | \hat{H} | \pi^- \alpha \pi^+ \beta \rangle \quad (234)-1a$$

$$- 2\langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | \hat{H} | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle + \langle \pi^- \beta \pi^+ \alpha | \hat{H} | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle] \quad (234)-1b$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | h | \pi^- \alpha \pi^+ \beta \rangle + \langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | g | \pi^- \alpha \pi^+ \beta \rangle \quad (234)-2a$$

$$- 2\langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | h | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle - 2\langle \pi^- \alpha \pi^+ \beta | g | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle \quad (234)-2b$$

$$+ \langle \pi^- \beta \pi^+ \alpha | h | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle + \langle \pi^- \beta \pi^+ \alpha | g | \pi^- \beta \pi^+ \alpha \rangle] \quad (234)-2c$$

$$= \frac{1}{2} [I(\pi^-) + I(\pi^+) + J(\pi^- \pi^+) + 2K(\pi^- \pi^+) + I(\pi^-) + I(\pi^+) + J(\pi^- \pi^+)] \quad (234)-3$$

$$= I(\pi^-) + I(\pi^+) + J(\pi^- \pi^+) + K(\pi^- \pi^+) \quad (234)-4$$

$$= 2I(\pi) + J(\pi\pi) + K(\pi\pi) \quad (234)-5$$

となる(式(234)-2の第3項は0)。以上、3状態のエネルギーをまとめると、

$$\langle {}^1\Delta | \hat{H} | {}^1\Delta \rangle = 2I(\pi) + J(\pi\pi) \quad (235)$$

$$\langle {}^3\Sigma^- | \hat{H} | {}^3\Sigma^- \rangle = 2I(\pi) + J(\pi\pi) - K(\pi\pi) \quad (236)$$

$$\langle {}^1\Sigma^+ | \hat{H} | {}^1\Sigma^+ \rangle = 2I(\pi) + J(\pi\pi) + K(\pi\pi) \quad (237)$$

となり¹、エネルギーの低い方から ${}^3\Sigma < {}^1\Delta < {}^1\Sigma^+$ という順になるから、やはり Hund の規則が成立している。具体例として、酸素分子(O_2)の最安定電子配置 π^2 から生じる、電子基底状態 $X^3\Sigma_g^-$ 、第1励起状態 $a^1\Delta_g$ 、第2励起状態 $b^1\Sigma_g^-$ のエネルギー T_e の実測値を図4に示す。エネルギーの順だけでなく、エネルギー間隔も予想とほぼ一致している。

¹ 2電子系の1重項状態と3重項状態のエネルギー差は交換積分の2倍になる。

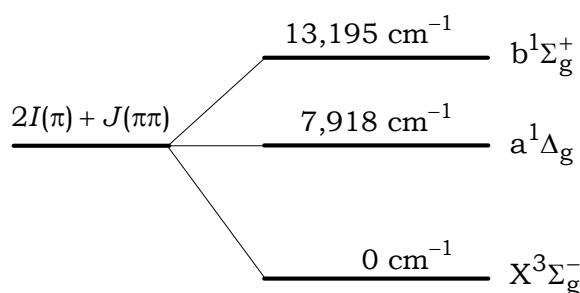


図4. O₂の電子状態

5.5 軌道関数の表記順の問題(疑問 Q2への回答)

5.3で示した疑問(Q2)がかなり前の話になってしまったので、そもそも Q2がどういう疑問であったか思い出しておこう。表6に記載されたスピン関数を表5の各電子の置き方と組み合わせるとき、組み合わせ方に特別な規則はない。先に、 $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ をもつ3つの関数を式(144)~(146)で与えたが、これは、表6に記された電子(1), (2), (3)のスピンに対して軌道関数を $\pi^-(1), \pi^+(2), \sigma(3)$ という順で対応させた結果である。たとえば、スピン関数 $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ に対しては $\pi^-\alpha\pi^+\alpha\sigma\beta$ となるから表5の[6]、つまり Ψ_6 を表すことになる。しかし、軌道関数を $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ と表記してスピン関数 $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ に組み合わせると、 $\sigma\alpha\pi^-\alpha\pi^+\beta = \pi^-\alpha\pi^+\beta\sigma\alpha$ となるから Ψ_6 ではなく Ψ_9 を表すことになる。表6の不對電子数3の場合の、 $S = 1/2$ の2つの関数に現れる3つのスピン関数($\alpha(1)\alpha(2)\beta(3), \alpha(1)\beta(2)\alpha(3), \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$)について軌道関数の電子の番号の付け方を変えた場合の対応例を表8に示す(軌道関数の電子の番号の付け方は全部で6(= 3!)通りあるが、ここでは、それらのうちの3通りの場合を示す)。

表8の表記1の軌道($\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$)を表6のスピン関数と組み合わせで作った関数が式(144)~(146)であり、それらの関数で計算した Hamiltonian 演算子の行列要素が式(180)~(183)であったが、表記2の軌道 $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$ あるいは表記3の $\pi^-(1)\sigma(2)\pi^+(3)$ を使って同様の計算を行うとどのようになるであろうか。まず、表記2にもとづいて表7の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ をもつ3つの関数を作ると、次のようになる(式(144)~(146)と比較してみよ)。

$$\psi'(^4\Sigma) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_6 + \Psi_{11} + \Psi_9) \quad (238)$$

$$\psi'(^2\Sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (239)$$

$$\psi'(^2\Sigma') = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11}) \quad (240)$$

表8. スピン関数と軌道関数の組み合わせ方と電子の置き方の対応例

表6の不对電子数3, $S = 1/2$ に現れるスピン関数 ↓	表記1 $\pi^-(1)\pi^+(2)\sigma(3)$	表記2 $\sigma(1)\pi^-(2)\pi^+(3)$	表記3 $\pi^+(1)\sigma(2)\pi^-(3)$
$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$	Ψ_6	Ψ_9	Ψ_{11}
$\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$	Ψ_9	Ψ_{11}	Ψ_6
$\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$	Ψ_{11}	Ψ_6	Ψ_9

(注) $\Psi_6, \Psi_9, \Psi_{11}$ は、それぞれ表5の置き方[6], [9], [11]に対応する。

これらの関数のうち、 $\psi'(^4\Sigma)$ は軌道関数の表記を変える前と同じものであるから Hamiltonian の固有関数である。 $^2\Sigma$ 状態の2つの関数 $\psi'(^2\Sigma)$ と $\psi'(^2\Sigma')$ は式(145), (146)と異なる形をしているが、式(145), (146)から作った演算子行列を対角化して得た Hamiltonian の固有関数(式(192)と式(193))と(ナント!)同じものである。つまり、軌道関数の表記として表8の表記2を採用すると、表6と組み合わせただけでいきなり Hamiltonian の固有関数が得られるのである(非常にラッキー!である)。表記2の場合、瞬時に固有関数が得られるので、Hamiltonian 演算子行列の対角要素の計算は不要であるが、 $\psi'(^2\Sigma)$ と $\psi'(^2\Sigma')$ による非対角要素が間違いなくゼロになることを確認しておこう¹。以下の変形でも、相殺する項には共通のアンダーラインを引く。

$$\langle \psi'(^2\Sigma) | \hat{H} | \psi'(^2\Sigma') \rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \langle \Psi_9 - \Psi_{11} | \hat{H} | 2\Psi_6 - \Psi_9 - \Psi_{11} \rangle \quad (241)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}} [2\langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle - \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle - \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle] \quad (241)-2a$$

$$-2\langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_6 \rangle + \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_9 \rangle + \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle] \quad (241)-2b$$

$$= \frac{2}{\sqrt{12}} [\langle \Psi_9 | g | \Psi_6 \rangle - \langle \Psi_{11} | g | \Psi_6 \rangle] \quad (241)-4a$$

$$= 0 \quad (241)-9$$

となり、確かに(見事に)ゼロになる。したがって、疑問 Q2として述べた「軌道関数の表記順に依存して基底関数が変わるために Hamiltonian の演算子行列の行列要素の値が変わり、結果的に、エネルギー固有値が変わってしまうのではないか」という心配は「杞憂」ということになる。なお、式(241)の値がゼロになることは、 $\psi'(^2\Sigma)$ の対称性が Σ^+ 、 $\psi'(^2\Sigma')$ が Σ^- で

¹ クドいほど念を押すすぎですが、これが monograph らしさである、と考えて御容赦ください。

あり(式(197), (198)を見よ), $\langle {}^2\Sigma^+ | \hat{H} | {}^2\Sigma^- \rangle$ の被積分関数の対称性の直積 $\Sigma^+ \otimes \Sigma^+ \otimes \Sigma^- = \Sigma^-$ が全対称表現ではないことから明らかである¹(Hamiltonian は全対称表現 Σ^+ に属する²)。

表8の表記2により Hamiltonian の固有関数がいきなり得られたので, 表記3を用いると, ${}^2\Sigma$ の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の関数の間の非対角項がゼロでなくなると予想される。しかし, その場合でも, 演算子行列の対角化を経て得られる固有関数は, 式(239)と式(240)の形となる。では, 軌道関数とスピン関数の組み合わせ方(表記順)に配慮しなくても, 最終的に同じ固有値と固有関数が得られるのはなぜであろうか。その, 一義性を保証してくれるのがユニタリ行列による相似変換である。以下では, 行列の相似変換の“威力”を理解するために, これまでの例を見直しながら, 演算子行列から固有値, 固有関数が得られる流れを見ていくことにする。

$\pi^2\sigma$ 電子配置には, 同じ (M_L, M_S) をもつ関数が $(0, 1/2)$ と $(0, -1/2)$ それぞれに3つずつあるが(表5), ここまで $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の3つの関数を具体的に扱ってきたので, ひきつづき $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の3つの関数を用いて議論を進める($(M_L, M_S) = (0, -1/2)$ の3つの関数についてもまったく同様の議論ができる)。表5と表7からわかるように, $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の3つの関数を構成する置き方は[6], [9], [11]である。別の表現をすると, $\Psi_6, \Psi_9, \Psi_{11}$ が $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ という状態を表す基底関数であり, 表8に示したように, 軌道関数の表記順を変えても, $\Psi_6, \Psi_9, \Psi_{11}$ が基底関数であることに変わりはない。この3つの基底関数で直接 Hamiltonian をはさんだ演算子行列を作ると,

$$\mathbf{H}_0 \equiv \begin{pmatrix} \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle & \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle & \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle \\ \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle & \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_9 \rangle & \langle \Psi_9 | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle \\ \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_6 \rangle & \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_9 \rangle & \langle \Psi_{11} | \hat{H} | \Psi_{11} \rangle \end{pmatrix} \quad (242)$$

となる。この演算子行列は

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_6 | \\ \langle \Psi_9 | \\ \langle \Psi_{11} | \end{pmatrix} \hat{H} (| \Psi_6 \rangle, | \Psi_9 \rangle, | \Psi_{11} \rangle) \quad (243)$$

と書くことができるが, ここで行列

$$\mathbf{a} \equiv (| \Psi_6 \rangle, | \Psi_9 \rangle, | \Psi_{11} \rangle) \quad (244)$$

¹ 具体的な関数形を議論しなくても, 群論にもとづいて, $\pi^2\sigma$ 配置の ${}^2\Sigma$ 状態として ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ が生じることが容易にわかるが(これこそが群論の威力である), 表7の ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の関数が ${}^2\Sigma^+$ あるいは ${}^2\Sigma^-$ の

Hamiltonian に対する固有関数であると考えてはならない。表7の段階では, 演算子 L_z, S_z, \mathbf{S}^2 の固有関数であるから ${}^2\Sigma$ 状態であることは間違いないが, Hamiltonian の固有関数かどうかはわからない。2つの関数による Hamiltonian の演算子行列の非対角要素がゼロでないならば, ${}^2\Sigma(1)$ と ${}^2\Sigma(2)$ の関数は Hamiltonian の固有関数ではなく, 演算子行列を対角化して得られる固有関数が ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ になるのである。 ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ は対称性が異なるから, 全対称表現に属する電子間反発項 e^2/r_{12} に関する行列要素 $\langle {}^2\Sigma^+ | e^2/r_{12} | {}^2\Sigma^- \rangle$ はゼロとなり, ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ の固有関数の間に電子間反発項による相互作用はないから ${}^2\Sigma^+$ と ${}^2\Sigma^-$ の固有関数が混じり合うことはない。

² 対称操作は, 分子を構成する同種粒子の交換(置換)操作であるから, 対称操作によってエネルギーの演算子である Hamiltonian に変化は生じない。

を定義すると、式(243)は $\mathbf{a}^\dagger \hat{H} \mathbf{a}$ と書けるから、

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{a}^\dagger \hat{H} \mathbf{a} \quad (245)$$

と表される。なお、 \mathbf{a}^\dagger は行列 \mathbf{a} のエルミート共役(転置複素共役)を表している。

以前扱った演算子行列(式(147))の行列要素は、基底関数自身ではなく、基底関数の線形結合で表された $\psi(^4\Sigma)$, $\psi(^2\Sigma)$, $\psi(^2\Sigma')$ (それぞれ、式(144), (145), (146))で Hamiltonian をはさんだものである。式(144)~(146)は表8の表記1に対応しているので、式(147)の演算子行列を \mathbf{H}_1 と表して、式(243)型の表記を行うと、

$$\mathbf{H}_1 = \begin{pmatrix} \langle \psi(^4\Sigma) | \\ \langle \psi(^2\Sigma) | \\ \langle \psi(^2\Sigma') | \end{pmatrix} \hat{H} \begin{pmatrix} | \psi(^4\Sigma) \rangle \\ | \psi(^2\Sigma) \rangle \\ | \psi(^2\Sigma') \rangle \end{pmatrix} \quad (246)$$

となる。ここで行列

$$\mathbf{b} \equiv \begin{pmatrix} | \psi(^4\Sigma) \rangle \\ | \psi(^2\Sigma) \rangle \\ | \psi(^2\Sigma') \rangle \end{pmatrix} \quad (247)$$

を定義すると、

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{b}^\dagger \hat{H} \mathbf{b} \quad (248)$$

と書くことができる。式(144)~(146)にもとづいて行列 \mathbf{b} を行列の積で表すと、

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} | \Psi_6 \rangle \\ | \Psi_9 \rangle \\ | \Psi_{11} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} \end{pmatrix} \equiv \mathbf{a} \mathbf{B} \quad (249)$$

となり、これを式(248)に代入すると

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{b}^\dagger \hat{H} \mathbf{b} = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \hat{H} \mathbf{a} \mathbf{B} = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{B} \quad (250)$$

が得られる。

次に、表8の表記2の場合を考えて、

$$\mathbf{c} \equiv \begin{pmatrix} | \psi'(^4\Sigma) \rangle \\ | \psi'(^2\Sigma) \rangle \\ | \psi'(^2\Sigma') \rangle \end{pmatrix} \quad (251)$$

を定義すると、 $\psi'(^4\Sigma)$, $\psi'(^2\Sigma)$, $\psi'(^2\Sigma')$ で Hamiltonian をはさんだ演算子行列 \mathbf{H}_2 を次式で表すことができる。

$$\mathbf{H}_2 = \begin{pmatrix} \langle \psi'(^4\Sigma) | \\ \langle \psi'(^2\Sigma) | \\ \langle \psi'(^2\Sigma') | \end{pmatrix} \hat{H} \begin{pmatrix} | \psi'(^4\Sigma) \rangle \\ | \psi'(^2\Sigma) \rangle \\ | \psi'(^2\Sigma') \rangle \end{pmatrix} = \mathbf{c}^\dagger \hat{H} \mathbf{c} \quad (252)$$

式(238)~(240)にもとづいて行列 \mathbf{c} を行列の積で表すと、

$$\mathbf{c} = (|\Psi_6\rangle, |\Psi_9\rangle, |\Psi_{11}\rangle) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \equiv \mathbf{aC} \quad (253)$$

と書けるから、これを式(252)に代入して

$$\mathbf{H}_2 = \mathbf{c}^\dagger \hat{H} \mathbf{c} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \hat{H} \mathbf{a} \mathbf{C} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{C} \quad (254)$$

を得る(この演算子行列 \mathbf{H}_2 は対角行列になっており、非対角要素がすべてゼロで、対角要素には Hamiltonian の固有値が並んでいる)。

さらに、表8の表記3の場合を考え、電子状態 ${}^4\Sigma$, ${}^2\Sigma(1)$, ${}^2\Sigma(2)$ の $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$ の状態をそれぞれ $\psi''({}^4\Sigma)$, $\psi''({}^2\Sigma)$, $\psi''({}^2\Sigma')$ と書き、

$$\mathbf{d} \equiv (|\psi''({}^4\Sigma)\rangle, |\psi''({}^2\Sigma)\rangle, |\psi''({}^2\Sigma')\rangle) \quad (255)$$

を定義すると、 $\psi''({}^4\Sigma)$, $\psi''({}^2\Sigma)$, $\psi''({}^2\Sigma')$ で Hamiltonian をはさんだ演算子行列 \mathbf{H}_3 を、

$$\mathbf{H}_3 = \begin{pmatrix} \langle \psi''({}^4\Sigma) | \\ \langle \psi''({}^2\Sigma) | \\ \langle \psi''({}^2\Sigma') | \end{pmatrix} \hat{H} \begin{pmatrix} |\psi''({}^4\Sigma)\rangle \\ |\psi''({}^2\Sigma)\rangle \\ |\psi''({}^2\Sigma')\rangle \end{pmatrix} = \mathbf{d}^\dagger \hat{H} \mathbf{d} \quad (256)$$

と表すことができる。行列 \mathbf{d} を

$$\mathbf{d} = (|\Psi_6\rangle, |\Psi_9\rangle, |\Psi_{11}\rangle) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \equiv \mathbf{aD} \quad (257)$$

と表して式(256)に代入すれば

$$\mathbf{H}_3 = \mathbf{d}^\dagger \hat{H} \mathbf{d} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \hat{H} \mathbf{a} \mathbf{D} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{D} \quad (258)$$

が得られる。

以上の4つの演算子行列 $\mathbf{H}_0 \sim \mathbf{H}_3$ の中に同じものはないが(\mathbf{H}_0 は全要素がゼロではなく、 \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3 は非対角要素の一部がゼロではない。 \mathbf{H}_2 は対角化されている)、 $\mathbf{H}_1 \sim \mathbf{H}_3$ がすべて行列 \mathbf{H}_0 の相似変換で表されている点が重要である。ここで、次の線形代数学の重要な定理

行列 \mathbf{A} の固有値は、相似変換 $\mathbf{X}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{X}$ を行っても不変である¹。

を思い出そう²。この定理により、「行列 $\mathbf{H}_1 \sim \mathbf{H}_3$ を対角化すれば(\mathbf{H}_2 はすでに対角化済み)、すべて同じ固有値、固有関数が得られる」から、軌道関数の表記順によらず、最終的に得られる系のエネルギー固有値、固有関数は同じになると結論できる。ところで、「行列 $\mathbf{H}_1 \sim$

¹ 行列 \mathbf{X} は逆行列をもつ行列、つまり正則行列(regular matrix)であればよく、それ以外の条件はない。

² この定理の証明は付録2参照。

\mathbf{H}_3 を対角化すれば」と記したが、行列 \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3 は確実に対角化可能なのだろうか。以下で確認しておこう(\mathbf{H}_2 はすでに対角化されているので \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3 に注目する)。Hamiltonian はエルミート演算子であるから演算子行列 \mathbf{H}_0 はエルミート行列である($\mathbf{H}_0^\dagger = \mathbf{H}_0$)。また、 $\mathbf{H}_1 = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{B}$, $\mathbf{H}_3 = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{D}$ の行列 \mathbf{B} と \mathbf{D} はいずれもユニタリ行列であり¹, $\mathbf{U} = \mathbf{B}, \mathbf{D}$ とすると \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3 は $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U}$ と書け、そのエルミート共役をとると

$$(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U})^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U} \quad (259)$$

となるから², $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U}$ (つまり、行列 \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3)はエルミート行列である³。エルミート行列はユニタリ行列を用いて(必ず)対角化することができるから⁴, 行列 \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3 は確実に対角化することができる(これで、ついに疑問 Q2への回答を示すことができた)。

このように見えてくると、まず、演算子 \mathbf{S}^2 と S_z の固有関数を得てから、それらを基底関数とする演算子行列を計算する作業は、演算子行列をできる限り block outして計算の手間を減らすためには有効であるが、固有値と固有関数を得ることだけが目的であれば、わざわざ、演算子 \mathbf{S}^2 と S_z に対する固有関数を見つけなくても、表5に示したようなすべての電子の置き方に対応する Slater 行列式を基底関数として式(242)に対応する演算子行列を作り対角化すればよいことがわかる(表5の基底関数により得られる12行12列の演算子行列の対角化は、現在の高速計算機を用いれば一瞬で完了する⁷)。

以上の説明における電子状態間の相互作用は、「1つの電子配置から生じる」状態間の電子間反発にもとづく相互作用である。つまり、1つの電子状態が1つの特定の電子配置から生じたものとして扱っているが、これはあくまで近似であり⁸, より正確な各電子状態のエネルギーや波動関数を知るためには、「異なる電子配置から生じる」電子状態間の相互作用(=配置間相互作用(configuration interaction; CI))を考慮する必要がある。厳密には、式(139)に記した Hamiltonian の固有関数は、単一の電子配置から生じる電子状態の波動関数ではなく配置間相互作用までを考慮した関数である。なお、配置間相互作用を評価する際、異なる電子配置から生じた2電子状態間による Hamiltonian の行列要素を計算するが、いかなる点群においても Hamiltonian が全対称表現に属することから、同じ対称性(=既約表現)に属

1 ユニタリ行列 \mathbf{U} は、そのすべての列および行が正規直交系をなし、 $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{E}$, つまり $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$ を満たす(\mathbf{E} は単位行列)。行列 \mathbf{B}, \mathbf{D} はこれらの条件を満たしている。

2 変形の様子がわかりやすいように \mathbf{U} を区別して表すと、 $(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U})^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_0 \mathbf{U}$ となる。

3 エルミート行列をユニタリ行列で相似変換した結果得られる行列はエルミート行列である。

4 線形代数学のテキストに必ず書かれている定理である。

5 前版(第6版)以前の解説文に、行列 \mathbf{B}, \mathbf{D} が \mathbf{H}_0 (エルミート行列)を対角化するユニタリ行列であるという誤解につながりうる記述がありましたので、お詫びいたします。ユニタリ行列である \mathbf{B}, \mathbf{D} により相似変換された \mathbf{H}_0 (つまり、 \mathbf{H}_1 と \mathbf{H}_3)が \mathbf{B}, \mathbf{D} とは異なるユニタリ行列によって対角化されます。

6 しかし、それでは、Pauli 原理の意味や重要性、Slater 行列式の有効性、各種演算子の作用や角運動量の合成原理など、量子化学や分子分光学の体系を理解する機会を失ってしまうであろう。まさに、「量子化学計算の分野では、大きく、かつ精密な ab initio 計算で実験を凌駕するような分子の構造や反応についての良い結果がどんどん得られるようになって来ている。しかし、その計算結果について論理的な説明ができなければ、大きなマシンのボタン押したのと同じことになってしまう。それでは技術の一つの進歩に過ぎず、サイエンスの成果ではない。」(細矢治夫, *Mol. Sci.*, **1**(1), A0013 (2007))と思います。

7 2013年にスーパーコンピュータ「京」は100万×100万の密行列(全要素がゼロでない行列)の対角化を1時間以内に完了した。

8 Single-configuration approximation と呼ばれる。

する電子状態同士のみが相互作用(摂動論の意味で反発)することになる。

5.6 $\pi^2\pi$ 電子配置

最後に、1つの π 軌道に2個、別の π 軌道に1個電子が配置された $\pi^2\pi$ 電子配置を考える。6個の状態をもつ π^2 配置(表2)に $m_l = -1(\pi^-)$ と $1(\pi^+)$ の2つの軌道をもつ π 軌道が加わり、追加された π 軌道に α スピンまたは β スピンの2状態をとりうる電子が1個加わるから、全体として $6 \times 4 = 24$ 個の置き方が生じると予想される。ここではそれらの置き方は示さないが、 $\pi^2\sigma$ 電子配置(表5)の σ 軌道が2重縮重の π 軌道に置き換わるので、演算子 L_Z, S_Z, \mathbf{S}^2 に対する $\pi^2\sigma$ 配置の固有関数(表7)に現れたスピン軌道 $\sigma\alpha$ を $\pi^+\alpha$ および $\pi^-\alpha$ で置き換え、 $\sigma\beta$ を $\pi^+\beta$ および $\pi^-\beta$ で置き換えれば、 $\pi^2\pi$ 電子配置の演算子 L_Z, S_Z, \mathbf{S}^2 に対する固有関数を得ることができる(疑問 Q1で軌道の追加は危険であると述べたが、ここでは「追加」ではなく「置き換え」であるから問題はない)。最初に、どういう電子状態が形成されるかを見ておこう。 π^2 電子配置で得られた3種の電子状態 $^1\Delta, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+$ と π 軌道電子1個の角運動量の合成であり、 π 軌道電子1個は $^2\Pi$ 状態であるから、

$$\Delta \otimes \Pi = \Phi + \Pi, \quad S = 1/2 \quad \rightarrow \quad ^2\Phi + ^2\Pi(1) \quad (260)$$

$$\Sigma^- \otimes \Pi = \Pi, \quad S = 3/2, 1/2 \quad \rightarrow \quad ^4\Pi + ^2\Pi(2) \quad (261)$$

$$\Sigma^+ \otimes \Pi = \Pi, \quad S = 1/2 \quad \rightarrow \quad ^2\Pi(3) \quad (262)$$

より、 $^2\Phi, ^4\Pi$ と3つの $^2\Pi$ が形成される。全体の状態数は、 $^2\Phi$ が2(軌道) \times 2(スピン) = 4状態、 $^4\Pi$ が2(軌道) \times 4(スピン) = 8状態、 $^2\Pi$ が2(軌道) \times 2(スピン) = 4状態であるから、 $4 + 8 + 4 \times 3 = 24$ 個となり予想と一致している。

以下では、軌道の名称による混乱を避けるために、 $\pi^2\pi$ のうち電子が2個入った π 軌道を π_1 軌道と呼び、電子が1個入った π 軌道を π_2 軌道と呼ぶ。まず、 $\pi^2\sigma$ 電子配置の対電子1個の場合(式(98), (99))の σ 軌道を π_2^- で、式(100), (101)の σ 軌道を π_2^+ で置き換えると、 $A = 3(^2\Phi$ 電子状態)を表す波動関数として、

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^- \beta \pi_2^- \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (-3, 1/2) \quad (263)$$

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^- \beta \pi_2^- \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (-3, -1/2) \quad (264)$$

$$\left| \pi_1^+ \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (3, 1/2) \quad (265)$$

$$\left| \pi_1^+ \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (3, -1/2) \quad (266)$$

の4つが得られる。

次に、式(98), (99)の σ 軌道を π_2^+ で、式(100), (101)の σ 軌道を π_2^- で置き換えると、 $A = 1(^2\Pi(1)$ 状態)を表す波動関数として、

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^- \beta \pi_2^+ \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (-1, 1/2) \quad (267)$$

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^- \beta \pi_2^+ \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (-1, -1/2) \quad (268)$$

$$\left| \pi_1^+ \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (1, 1/2) \quad (269)$$

$$\left| \pi_1^+ \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (1, -1/2) \quad (270)$$

の4つの関数が得られる。

次に、不対電子が3個の場合を考える。 $\pi^2\pi$ 電子配置の場合も $\pi^2\sigma$ の場合と同様に Σ の最大値は3/2であり、式(103)の σ 軌道を π_2^- または π_2^+ で置き換えればよい。まず π_2^- で置き換えると、

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (-1, 3/2) \quad (271)$$

が得られる。この関数に下降演算子 S_- を作用させると(規格化は最後に行う)

$$S_- \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| \quad (272)-1$$

$$= \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| \quad (272)-2$$

となり、これを規格化して、

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, 1/2) \quad (273)$$

を得る。ひきつづき、式(273)に下降演算子を作用させると、

$$S_- \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| \right) \quad (274)-1$$

$$= \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| \quad (274)-2a$$

$$+ \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \quad (274)-2b$$

$$+ \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \quad (274)-2c$$

$$= 2 \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \right) \quad (274)-3$$

となり、規格化して

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, -1/2) \quad (275)$$

を得る。さらに、式(275)に下降演算子を作用させれば $(M_L, M_S) = (-1, -3/2)$ に対応する関数が得られるが、下降演算子を使わなくても、式(108)の σ 軌道を π_2^- 軌道で置き換えればよいから、

$$\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (-1, -3/2) \quad (276)$$

となる。以上、式(271), (273), (275), (276)により、 $M_L = -1$ で $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ をもつ4つの関数が得られた。これは ${}^4\Pi$ を構成している関数であるが、 ${}^4\Pi$ には8個の関数が含まれているので、残りの4つの関数 ($M_L = 1$ で $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ をもつ) を決める必要がある。 $M_L = -1$ の4つの関数を得たときと同じ手順に従えば、まず、 $(M_L, M_S) = (1, 3/2)$ に対応する関数を作り、下降演算子を順次作用させることになるが、 $M_L = 1$ の4つの関数と $M_L = -1$ の4つの関数の相違は、 π_2 軌道が π^- であるか π^+ であるかだけであるから、すでに得た $M_L = -1$ の4つの関数(式(271), (273), (275), (276))の π_2^- を π_2^+ に書き換えれば、 ${}^4\Pi$ の $M_L = 1$ に対応する関数が得られる。したがって、

$$\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \alpha \right| \quad (M_L, M_S) = (1, 3/2) \quad (277)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, 1/2) \quad (278)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| + \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, -1/2) \quad (279)$$

$$\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \beta \right| \quad (M_L, M_S) = (1, -3/2) \quad (280)$$

の4つが得られ、式(271), (273), (275), (276)と合わせた8個の関数が ${}^4\Pi$ を形成する固有関数である。

残る2つの ${}^2\Pi$ 状態の波動関数も $\pi^2\sigma$ 電子配置(表7)の2つの ${}^2\Sigma$ 状態の関数(式(112), (114)および式(116), (118))の中の σ 軌道を π_2^- および π_2^+ で置き換えればよい。まず、式(112)と式(114)に対して $\sigma \rightarrow \pi_2^-$ の置き換えを行い、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, 1/2) \quad (281)$$

および

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| - \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, -1/2) \quad (282)$$

を得る。同様に、式(112)と式(114)に対して $\sigma \rightarrow \pi_2^+$ の置き換えを行えば、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, 1/2) \quad (283)$$

および

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| - \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, -1/2) \quad (284)$$

が得られ、さらに、式(116)と式(118)に対して σ 軌道 $\rightarrow\pi_2^-$ 軌道の置き換えを行えば、

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(2 \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \alpha \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, 1/2) \quad (285)$$

および

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^- \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^- \beta \right| - 2 \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^- \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (-1, -1/2) \quad (286)$$

が得られる。最後に、式(116)と式(118)に対して σ 軌道 $\rightarrow\pi_2^+$ 軌道の置き換えを行えば、

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(2 \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \alpha \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| - \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, 1/2) \quad (287)$$

および

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(\left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \alpha \right| + \left| \pi_1^- \beta \pi_1^+ \alpha \pi_2^+ \beta \right| - 2 \left| \pi_1^- \alpha \pi_1^+ \beta \pi_2^+ \beta \right| \right) \quad (M_L, M_S) = (1, -1/2) \quad (288)$$

が得られ、式(281)~(284)が1つの $^2\Pi(2)$ 、式(285)~(288)がもう1つの $^2\Pi(3)$ 状態の波動関数である。以上は、演算子 L_z , S_z , \mathbf{S}^2 に対する $\pi^2\pi$ 配置の固有関数であるが、これらから **Hamiltonian** に対する固有関数を得るためには、5.4で $\pi^2\sigma$ 配置について議論したのと同様に、電子間反発により生じる3つの $^2\Pi$ 状態間の相互作用を評価する必要がある。

付録1. 対角和則の証明

エルミート行列 \mathbf{A} をユニタリ行列 \mathbf{Z} で相似変換して得られる対角行列を \mathbf{D} とすると¹, 次式が成り立つ。

$$\mathbf{Z}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{Z} = \mathbf{D} \quad (289)$$

両辺の対角要素(i 行 i 列成分)を成分表記すると,

$$\sum_{j,k} (Z^{-1})_{ij} A_{jk} Z_{ki} = D_{ii} \quad (290)$$

と書くことができるから, これを i について和をとると,

$$\sum_i (\text{左辺}) = \sum_i \sum_{j,k} (Z^{-1})_{ij} A_{jk} Z_{ki} \quad (291-1)$$

$$= \sum_{j,k} [A_{jk} \sum_i (Z^{-1})_{ij} Z_{ki}] \quad (291-2)$$

$$= \sum_{j,k} [A_{jk} \sum_i Z_{ji}^* Z_{ki}] \quad (291-3)$$

$$\sum_i (\text{右辺}) = \sum_i D_{ii} \quad (292)$$

となる。ユニタリ行列の異なる行同士は直交するから(内積がゼロ),

$$\sum_i Z_{ji}^* Z_{ki} = \delta_{jk} \quad (293)$$

を式(291)-3に適用すると,

$$\sum_{j,k} Z_{jk} \delta_{jk} = \sum_j Z_{jj} \quad (294)$$

が得られ, 式(292)と式(294)が等しいので, 行列 \mathbf{A} と行列 \mathbf{D} の指標(対角成分の和)が等しいことがわかる。

¹ 対角行列の英語表現 *diagonal matrix* にもとづいて \mathbf{D} とした。

付録2. 相似変換後も行列の固有値が変わらないことの証明

行列 \mathbf{A} の固有値方程式は

$$\mathbf{Ax} = \lambda \mathbf{x} \quad (295)$$

であり、行列の成分をあらわに表示すると、

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (296)$$

である。式(295)の両辺に単位行列 \mathbf{E} をかけると、 $\mathbf{EA} = \mathbf{A}$ であるから、

$$\mathbf{Ax} = \lambda \mathbf{Ex} \quad (297)$$

となる。これより、

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E})\mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (298)$$

を得る。この方程式が自明ではない解 $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$ をもつための条件は係数行列式が0、つまり、

$$|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (299)$$

である。行列式を展開して得られる λ に関する n 次方程式を(行列 \mathbf{A} の)固有方程式と呼ぶ。

行列 \mathbf{A} を行列 \mathbf{X} で相似変換した行列 $\mathbf{P} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{AX}$ の固有方程式は¹、

$$|\mathbf{P} - \lambda \mathbf{E}| = |\mathbf{X}^{-1}\mathbf{AX} - \lambda \mathbf{X}^{-1}\mathbf{EX}| = |\mathbf{X}^{-1}(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E})\mathbf{X}| = |\mathbf{X}^{-1}| |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| |\mathbf{X}| \quad (300)-1$$

$$= |\mathbf{X}^{-1}| |\mathbf{X}| |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| = |\mathbf{X}^{-1}\mathbf{X}| |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| = |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (300)-2$$

となり、行列 \mathbf{A} の固有方程式(式(299))と同じになるから、行列 \mathbf{A} と行列 \mathbf{P} の固有値は等しい。

¹ 行列 \mathbf{X} は逆行列をもつ行列(正則行列)であればよく、その他の条件(たとえば、ユニタリー行列であるなどの条件)はない。

あとがき

Slater 行列式は“Gruppenpest” (群論病)の特効薬として有名ですが、同時に、量子化学を楽しませてくれる特効薬であるということを理解していただくために解説を記しました。ただし、本書は、量子化学理論の解説を目指したのではなく¹、分子分光光学や化学反応の学習や研究の中で出会う電子状態の term の真の姿である波動関数の形を眺めることを目的として記述したものです。全体を通じて、原子ではなく分子(2原子分子)を対象にして議論を行っているのは、“分子”分光光学を意識したことの反映です²。実験装置を用いてスペクトルを観測している最中は、電子状態の term が単なる記号であっても構わないのですが³、観測された電子状態に関する光学遷移の選択則や他の電子状態との摂動などの議論を通じてサイエンスを展開するためには、固有関数の成り立ちや中身を理解しておくことが不可欠です。また、電子スピンに関して、triplet=平行スピン、singlet=反平行スピンという表現を用いることがありますが、固有関数の中身をじっくり眺めれば、このような表現が単純化しすぎて曖昧で危ういものであるということを理解することができます。また、個々の電子の軌道角運動量やスピン角運動量を合成して原子や分子全体の軌道角運動量やスピン角運動量を得ることは、計算方法を公式として覚えれば簡単にできてしましますが、“How to モノ”として機械的に計算ができることよりも、公式のもとになっている物理的意味を理解することの方がはるかに大切です。

「1つの電子配置から生じた複数の電子状態のエネルギー差を生み出している原因は電子間反発である」と表現されると、それなりに理解できた気になりますが、真の原因が正味のクーロン反発(=クーロン積分)によるものではなく、きわめて量子論的で物理的描像を描くことさえ困難な交換積分にあることが認識できたとき、量子論という体系の凄さと素晴らしさが体にしみ込んでくると思います。同様に、スピンが関与するエネルギーを無視しても、電子状態のエネルギーがスピン多重度ごとに異なる原因が、スピン間の磁氣的相互作用ではなく電子間反発という静電的相互作用にもとづく交換積分であるということも、Hund の規則をただ暗記しているだけでは理解できない点です。

行列要素の計算過程を略さず記したために、意外にページ数が多い冊子になってしまいましたが、計算過程をきちんと追跡することは、(特に、初学者にとって)内容を理解するための重要な作業であると思いますので、「紙面の都合」が存在しない monograph の特徴を生かして、できる限り詳細に式展開を記しました。本書が、分子の電子状態を記述する関数構築における最重要事項ともいえる Pauli 原理と Slater 行列式を理解するための一助になれば幸いです。

¹ 実験屋の筆者がそのような解説を書くことは不可能です。

² (個人的には)分子分光光学の解説書の数に比べて分子軌道法の解説書の数に比べて非常に少ないと思います。

³ 実験中に波動関数の正確な形を頭に浮かべようとすると、装置を誤操作するかもしれません。

Pauli 原理と Slater 行列式

1999年 2月 5日	初版第1刷
2004年 7月 2日	第2版第4刷
2007年 10月 21日	第3版第1刷
2008年 4月 6日	第4版第2刷
2008年 8月 3日	第5版第3刷
2021年 7月 18日	第6版第20刷
2022年 6月 5日	第7版第3刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
