［量子化学　II］　（全１題）

［問題］

多電子原子の電子状態のエネルギー準位を次の三段階の近似に分けて考える。

①　独立電子近似

②　電子間相互作用のあらわな取り入れ

③　② ＋ スピン軌道相互作用の摂動

ここで次の角運動量を用いて n 電子系を記述する。添字 i は電子の番号を示す。

個々の電子の軌道角運動量：l_i　　全軌道角運動量（l_i のベクトル和）：$L=\Sigma_i l_i$

個々の電子のスピン角運動量：s_i　　全スピン角運動量（s_i のベクトル和）：$S=\Sigma_i s_i$

全角運動量（L と S のベクトル和）：$J=L+S$

以下、ハミルトニアンと可換な演算子の固有値を特徴づける量子数のことを良い量子数と呼ぶ。

［①独立電子近似］　この近似では、原子内電子の各々が核と自分以外の電子によって作られる球対称のポテンシャルの中で運動すると仮定し、系のポテンシャルエネルギーを

$$V = \sum_{i=1}^{n} V_i(r_i) \tag{1}$$

と書く。この場合、個々の電子の主量子数 n_i と l_i が良い量子数として電子状態のエネルギーを指定する。また s_i も良い量子数となっている。従って l_i や s_i の合成角運動量の量子数 L, S, J も良い量子数となる。このとき l_i と s_i の磁気量子数 m_l と m_s の各々 $2l_i+1$ と $2s_i+1$ の多重度は（ア）ので、L, S, J についてもエネルギーは（ア）。

［②電子間相互作用のあらわな取り入れ］　電子間のクーロン相互作用による反発をあらわに考慮すると、ポテンシャルは

$$V = -\sum_{i=1}^{n} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{2}$$

となる。ここで Ze は核の電荷、$-e$ は電子の電荷であり、r_{ij} は i 番目と j 番目の電子間の距離である。クーロン相互作用 $\Sigma e^2/r_{ij}$ は l_i と l_j の配向に応じて異なるエネルギーを与える。すなわち、<u>(A) クーロン相互作用のもとで l_i は良い量子数ではなくなるが、L は良い量子数のまま残る。</u>

［③スピン軌道相互作用の摂動］　クーロン相互作用よりも小さい補正であるスピン軌道相互作用を考慮すると式(2)にスピン軌道相互作用項 $V_{SO} \propto \Sigma_i l_i \cdot s_i$ が加わり、L と S の配向に応じて異なるエネルギーを与える。すなわち、<u>(B) スピン軌道相互作用のもとで L と S は良い量子数ではなくなり、J が良い量子数として残る。</u>

問1　演算子 $\hat{A}$ がハミルトニアンと可換であれば、ハミルトニアンの固有関数は $\hat{A}$ についても固有関数となることを示せ。ハミルトニアンの固有関数のエネルギーは縮退していないものとする。

問2　（ア）に入る適当な語句を下から選び数字で解答せよ。

1. 全て縮退している　　2. 一部縮退している　　3. 縮退していない

問3　下線部(A)を示せ。外場がない場合、角運動量演算子の xyz 成分の内の一つの交換関係は他の xyz 成分についても同様の結果を与えることを用いてよい。

問4　下線部(B)を示せ。軌道角運動量とスピン角運動量は可換であり、異なる電子に対する角運動量も可換である。また一般に全ての角運動量演算子 $\hat{j}$ について $\hat{j}\times\hat{j}=i\hbar\hat{j}$ が成り立つものとする。

問5　価電子が np 電子2個から成る系を考える。l_i と s_i の磁気量子数 $m_l=0, \pm1$ と $m_s=\pm1/2$ に対してパウリの排他律を考慮すると15通りの電子配置が可能である。外場がない場合、これらは完全に縮退が解けた時点でエネルギーの低い方から順に ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$, ${}^1D_2$, ${}^1S_0$ の5個の電子項を生じる。これらの電子項の記法は ${}^{2S+1}L_J$ で、$L=0, 1, 2, \ldots$ に対して $S, P, D, \ldots$ とする。上記の①→②→③の各段階において、これらの電子項のエネルギー縮退が変化する様子をエネルギー準位図を書いて示せ。

問6　問5のような2電子系のスピン部分の固有関数は $\alpha_1\alpha_2$, $2^{-1/2}(\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2)$, $2^{-1/2}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2)$, $\beta_1\beta_2$ の4個である。ここで添字 1, 2 は電子の番号を示す。これらの関数の $\hat{S}^2=(\hat{s}_1+\hat{s}_2)^2$ に対する固有値を求めて一重項（$S=0$）と三重項（$S=1$）に分類せよ。