光化学　RS まとめ 20170529　(1)

● $\alpha(1)\beta(2) \neq \alpha(2)\beta(1)$ この式がどんなことを表しているのか、話が速く聞き取れませんでした。( )内の数字は何を表していますか。

→ 以下、授業で話をした内容の繰り返しです。復習がてら細かく書いておきましょう。

まず、約束事項です。状態を表す波動関数のうち、スピン部分の記述として、電子１が α スピンであるとき、$\alpha(1)$ と表します。また、電子２が β スピンであるとき、$\beta(2)$ と表します。同様に、電子１が軌道 φ_1 に入っているとき $\varphi_1(1)$ と表し、電子 2 が軌道 φ_2 に入っているとき $\varphi_2(2)$ と表します。これが同時に成立しているなら、積の形で表記され、$\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)$ となります。また、この 2 つの電子を入れ換えたとき、$\varphi_1(2)\,\varphi_2(1)$ となります。つまりカッコの中の数字が入れ替わるわけですね。

さて、授業でも説明しましたように、電子はフェルミ粒子なので、電子 1 と電子 2 は区別されます。そのため、構成原理で、同じ量子数の軌道には、異なるスピンの電子が 2 つまでしか入ることはありません。このことから、電子の入れ替えの前後で、状態を表す（波動）関数は変化しなくてはなりません。さらに、電子を２回入れ替えることで状態はもとに戻るのですから、1 回の電子の入れ替えは波動関数の符号のみが入れ替わることになります。

このことを考えると、「 $\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)$ 」や「 $\varphi_1(2)\,\varphi_2(1)$ 」は、そのままでは始状態の（電子の入れ替え前の）記述としてあまり適切ではありません。これらを基底とし、線形結合により、次のように基底の変換をします。$\Psi_1 =$「 $(\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\,\varphi_2(1))/\sqrt{2}$ 」と、$\Psi_2 =$「 $(\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\,\varphi_2(1))/\sqrt{2}$ 」です。$1/\sqrt{2}$ 倍しているのは、規格化定数です。和の形になっているものは、電子の入れ替えによって波動関数は変化しません。また、差の形になっているものは、電子の入れ替えによって波動関数の符号のみが変化します。念のため、Ψ_1 の電子を入れ換えて、式が変化しないことを確認してみます。カッコの中の数字を入れ換えますと、$\Psi_1' = (\varphi_1(2)\,\varphi_2(1) + \varphi_1(1)\,\varphi_2(2))/\sqrt{2}$ ですね。和は、順序を入れ換えてもよいので、Ψ_1 と同じであることが確認できました。同様に、Ψ_2 について、カッコの中の数字を入れ換えると、$-\Psi_2$ となることが確認できるはずです。

同様に、スピンの部分についても考えていくことにしましょう。単にスピンが異なるものが一重項、スピンが同じ向きならば三重項、という初期的な理解では「$\alpha(1)\beta(2)$」が一重項、「$\alpha(1)\alpha(2)$」が三重項の表記のように思えるかもしれませんが、これは間違いです。後者は、電子の入れ替えにより、関数がもとのままであるということになりますから、良いのですが、前者は、電子の入れ替えで「関数がもとのまま」であるか、「関数の符号のみが変化しているか」のいずれかであるという要請を満たしていません。質問者氏の書いた関係式は、この説明をしていたときのものです。$\alpha(1)\beta(2)$ の電子を入れ換えた（カッコの中の数字を入れ換えた）ものが $\alpha(2)\beta(1)$ ですが、もとの関数とは同じでもありませんし、また、もとの関数の符号が逆になったものでもありません。結論的に、電子１、電子２からなる系のスピンの状態を表すものは次の４通りとなります。

$\Phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$

$\Phi_2 = \beta(1)\beta(2)$

$\Phi_3 = (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2))/\sqrt{2}$

$\Phi_4 = (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2))/\sqrt{2}$

これらのうち、Φ_1 ～ Φ_3 は電子を入れ換えた（カッコの中の数字を入れ換えた）ときに関数がもとのままであるものです。Φ_4 は電子を入れ換えた（カッコの中の数字を入れ換えた）ときに符号が入れ替わります。

2 つの電子が 2 つの軌道に入っている系を表す波動関数は、軌道部分 Ψ と、スピン部分 Φ の積で表すことができます。電子の入れ替えによって、全体の符号が変わらなければいけないので、可能な組み合わせとして「 $\Psi_2\times\Phi_1$ 」、「 $\Psi_2\times\Phi_2$ 」、「 $\Psi_2\times\Phi_3$ 」、「 $\Psi_1\times\Phi_4$ 」ということになります。このうち前３者は、外部磁場がなければ同じエネルギーを持ちますので、縮退しており、三重項です。外部磁場があれば、Φ 部分の相互作用により縮退が解けます。