

1 電子のスピンの上向き (下向き) 状態を $|\alpha\rangle(|\beta\rangle)$ とすると、1 電子スピン演算子 $\hat{s}$ (小文字使用に注意) の固有状態であり、次の式を満たす。

$$\hat{s}^2|\alpha\rangle = \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|\alpha\rangle, \quad \hat{s}^2|\beta\rangle = \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|\beta\rangle. \quad (1)$$

2 電子系のスピンの合成により、スピン反対称な合成スピン $S=0(\hbar)$ 状態 (スピン一重項) とスピン対称な合成 $S=1(\hbar)$ スピン状態 (スピン三重項) が次のように与えられている。

$$\text{スピン一重項 } |S=0, M=0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle\} \quad (2)$$

$$\text{スピン三重項 } |S=1, M=1\rangle \equiv |\alpha_1\alpha_2\rangle \quad (3)$$

$$|S=1, M=0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle\} \quad (4)$$

$$|S=1, M=-1\rangle \equiv |\beta_1\beta_2\rangle \quad (5)$$

スピン一重項とスピン三重項の間の差 $2J(J>0)$ は 2 つの電子のスピンの間に次のハミルトニアン

$$\hat{H}_{ex} \equiv -\frac{2J}{\hbar^2}\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (J: \text{エネルギーの次元をもつ定数}, J>0) \quad (6)$$

であらわされる相互作用 (交換相互作用) が存在することと等価であることを次の手順で示せ。

1. 2 つのスピン・ベクトル (演算子) $\hat{s}_1, \hat{s}_2$ とそれらの和 $\hat{S}$ の間に $2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2$ が成立することを示せ。
2. $2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2|S=0, M=0\rangle$ を計算せよ。
3. $2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2|S=1, M\rangle$ を計算せよ。
4. $\Delta E(S=0, S=1) \equiv \langle S=0, M=0|\hat{H}_{ex}|S=0, M=0\rangle - \langle S=1, M|\hat{H}_{ex}|S=1, M\rangle$ を計算せよ。

(解答例) 以下、スピン演算子の文字記号において、1 電子スピンには小文字の s 、2 電子の合成スピンには大文字の S を使用することに注意する。

1. 2 つのスピン・ベクトル (演算子) の和の 2 乗を計算すると

$$\hat{S} \equiv \hat{s}_1 + \hat{s}_2, \quad (7)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (8)$$

$$\rightarrow 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2 \quad (9)$$

2. この結果、得られた演算子をスピン多重項にそれぞれ作用させると

$$2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2|S=0, M=0\rangle$$

$$= \hat{\mathbf{S}}^2 |S=0, M=0\rangle - (\hat{\mathbf{s}}_1^2 + \hat{\mathbf{s}}_2^2) \frac{|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle}{\sqrt{2}} \quad (10)$$

$$= 0 |S=0, M=0\rangle - 2 \times \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle \} \quad (11)$$

$$= -\frac{3\hbar^2}{2} |S=0, M=0\rangle \quad (12)$$

3.

$$2\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 |S=1, M\rangle = \left\{ \hbar^2 \cdot 1(1+1) - 2 \times \hbar^2 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right\} |S=1, M\rangle \quad (13)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} |S=1, M\rangle. \quad (14)$$

4. 前問までの結果を用い、固有関数の直交規格性に留意して

$$\langle S=0, M=0 | 2\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 | S=0, M=0 \rangle = -\frac{3\hbar^2}{2}, \quad (15)$$

$$\langle S=1, M | 2\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 | S=1, M \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \quad (16)$$

が得られる。 $\hat{H}_{ex}$ の係数の符号に留意すると

$$\Delta E(S=0, S=1)$$

$$\equiv \langle S=0, M=0 | \hat{H}_{ex} | S=0, M=0 \rangle - \langle S=1, M | \hat{H}_{ex} | S=1, M \rangle \quad (17)$$

$$= 2J \quad (18)$$

となる。

以上の結果を図示すると以下ようになる。

