量子力学 2 講義　レポート
3 電子系の既約表現

Dohyun Kim*[1]

[1](04B22078) B3, Department of Physics, Osaka University.

令和 6 年 8 月 4 日

目次

1　多粒子系のスピン演算子

まず，自由場における電子のスピンを以下のように

$$S^2|j,m_s\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m_s\rangle,\quad S_z|j,m_s\rangle = \hbar m_s|j,m_s\rangle \quad \left(j=\frac{1}{2}, m_s=\pm\frac{1}{2}\right) \tag{1}$$

を満たすものとして $|j,m_s\rangle$ と書く。ここでは簡単のため，スピノル状態 $|j,m_s\rangle$ が 2 準位系を成すことに着目して簡単に

$$\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |\downarrow\rangle, \qquad \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\rangle \tag{2}$$

として縮約する。すると、3 電子系のスピン合成状態を以下のように 3 つのヒルベル空間*[1]場のテンソル積として以下の 8 つの基底でかける:

$$\begin{aligned}
|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle &= |\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle, & |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle,\\
|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle &= |\uparrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle, & |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle,\\
|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle, & |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle &= |\downarrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle,\\
|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle, & |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle &= |\downarrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle\otimes|\downarrow\rangle.
\end{aligned} \tag{3}$$

* Please, contact to u685087j@ecs.osaka-u.ac.jp.

*[1] 各電子の状態 $|j,m_s\rangle$ を生成する空間.

さて、この 8 つの基底から生成されるスピン空間を分類するために、3 粒子系の全スピン $\mathbf{S}^2$ を以下のように展開する:

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2 &= (S^{(1)} + S^{(2)} + S^{(3)}) \cdot (S^{(1)} + S^{(2)} + S^{(3)}) \\ &= (S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + (S^{(3)})^2 + 2\sum_{i>j} S_x^{(i)} S_x^{(j)} + S_y^{(i)} S_y^{(j)} + S_z^{(i)} S_z^{(j)},\end{aligned} \tag{4}$$

ここで演算子 $S^{(i)}$ は各粒子のスピン演算子を意味する。例えば、

$$S_z^{(1)}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad S_z^{(2)}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad \cdots \tag{5}$$

である。すると、一般の S^i に対して

$$\begin{aligned} S_x^{(i)}|\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, & S_x^{(i)}|\downarrow\rangle &= \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \\ S_y^{(i)}|\uparrow\rangle &= \frac{i\hbar}{2}|\downarrow\rangle, & S_y^{(i)}|\downarrow\rangle &= -\frac{i\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \\ S_z^{(i)}|\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, & S_z^{(i)}|\downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \end{aligned} \tag{6}$$

が成立することに注意すると、全スピン $\mathbf{S}^2$ を以下のように評価できる:

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ + 2\left(\frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle\right) \times 3 \\ = \frac{15}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle,\end{aligned} \tag{7}$$

また、同様なやり方で

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ + 2\left(\frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ + 2\left(\frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ + 2\left(\frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar^2}{4}|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle + \frac{\hbar^2}{4}|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ = \frac{7}{4}\hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\end{aligned} \tag{8}$$

を得ることができる。

ゆえに、8 つの基底について同じ操作を繰り返せば、以下のように $\mathbf{S}^2$ の演算を全て評価することができる:

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{S}^2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle = \frac{7}{4}\hbar^2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, \quad &&\mathbf{S}^2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle = \frac{7}{4}\hbar^2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \\
&\mathbf{S}^2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{7}{4}\hbar^2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, \quad &&\mathbf{S}^2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle = \frac{7}{4}\hbar^2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, \\
&\mathbf{S}^2|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle = \frac{7}{4}\hbar^2|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad &&\mathbf{S}^2|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle = \frac{15}{4}\hbar^2|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle.
\end{aligned}
\tag{9}
$$

2 多粒子系におけるスピン演算子の行列表現

すると、以上の計算 (7), (8), (9) から、基底の組み (3) の下での $\mathbf{S}^2$ の表現行列は:

$$
\mathbf{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4}
\begin{pmatrix}
15 & & & & & & & \\
 & 7 & 4 & 4 & & & & \\
 & 4 & 7 & 4 & & & & \\
 & 4 & 4 & 7 & & & & \\
 & & & & 7 & 4 & 4 & \\
 & & & & 4 & 7 & 4 & \\
 & & & & 7 & 4 & 4 & \\
 & & & & & & & 15
\end{pmatrix}
\tag{10}
$$

今探そうとしているのは、$\mathbf{S}^2$ と $\mathbf{S}_z$ との同時固有状態なので、行列の言葉で言えば式 (10) の表現行列を対角化する基底を求めることである。しかし、この表現行列 (10) は既にブロック分解されているので、ブロック分解された部分の行列を対角化することで十分である:

$$
\det\begin{pmatrix} 7-\lambda & 4 & 4 \\ 4 & 7-\lambda & 4 \\ 4 & 4 & 7-\lambda \end{pmatrix} = (3-\lambda)\{(7-\lambda)^2+4(7-\lambda)-32\} = 0 \qquad \to \qquad \underline{\lambda = 3, 15} \quad (\text{重解})
\tag{11}
$$

すると、この行列の固有ベクトルは以下の手順で求められる:

$\underline{1.\ \lambda = 15}$

$$
\begin{pmatrix} 7 & 4 & 4 \\ 4 & 7 & 4 \\ 4 & 4 & 7 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix} = 15\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix} \qquad \to \qquad a_1 = b_1 = c_1; \quad u_+ = \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}
\tag{12}
$$

1 の自由度をもつ。また、前の係数 $1/\sqrt{3}$ は規格化[*2]のためにつけた。

[*2] norm が 1 になるように.

2. $\lambda = 3$

$$\begin{pmatrix} 7 & 4 & 4 \\ 4 & 7 & 4 \\ 4 & 4 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{pmatrix} = 3 \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{pmatrix} \qquad \to \qquad a_2 + b_2 + c_2 = 0; \quad u_+ = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{13}$$

2 の自由度をもつ。以上の計算により得られる行列 (ユニタリ行列でないことに注意せよ):

$$U = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} \\ \sqrt{2} & -\sqrt{3} & -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \qquad U^{-1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \\ 2\sqrt{2} & -\sqrt{2} & -\sqrt{2} \\ -\sqrt{2} & 2\sqrt{2} & -\sqrt{2} \end{pmatrix} \tag{14}$$

を持って対角化できる。

3　3 電子系の既約表現

この行列 (14) による基底の変換は

$$\begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle' \\ |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle' \\ |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle' \\ |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle' \\ |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle' \\ |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle' \\ |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle' \\ |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & U^{-1} & & \\ & & U^{-1} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \tag{15}$$

として与えられ、この新しい基底の下での $\mathbf{S}^2$ の表現行列は

$$\mathbf{S}^2 \quad \to \quad \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 15 &&&&&&& \\ & 15 &&&&&& \\ && 3 &&&&& \\ &&& 3 &&&& \\ &&&& 15 &&& \\ &&&&& 3 && \\ &&&&&& 3 & \\ &&&&&&& 15 \end{pmatrix} \tag{16}$$

で変わる (対角化される)。ゆえに、この新しい基底 (15) が同時固有状態であることがわかる。これの基底をスピン状態ごとで分類すると:

1. $s = 3/2$

$$\begin{aligned} m_s &= \frac{3}{2}; & & |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, \\ m_s &= \frac{1}{2}; & & \frac{|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}, \\ m_s &= -\frac{1}{2}; & & \frac{|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}, \\ m_s &= -\frac{3}{2}; & & |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \tag{17}$$

1. $s = 1/2$

$$
\begin{aligned}
m_s &= \frac{1}{2}; \qquad \frac{2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}, \quad \frac{-|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}, \\
m_s &= -\frac{1}{2}; \qquad \frac{2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}, \quad \frac{-|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{3}}.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

2 の縮退度をもつことに注意。