

## 7 電子スピン (量子力学の概念)

電子のスピンの発見には多くの実験 (有名なシュテルン・ゲルラッハ実験を含む) とクロニッヒ、パウリ、ディラックなど多くの科学者による理論が関与しています。物理学の詳細については、このクラスの範囲を超えているため、我々は電子の固有のスピンの存在を単に受け入れます。パウリの排他原理およびフントの法則は、電子スピンの結果として得られます。スピンの性質は、 $\Psi$  に行列式を使用することを最も単純な近似として示唆しています。

### 7.1 電子スピン角運動量

各電子は、" スピン" と呼ばれる固有の角運動量を持っています。もし詳細を知りたい場合、シュテルン・ゲルラッハ実験や関連する物理学のクラスを読んでみることをお勧めします。ここでは、固有のスピン角運動量が整数の値を持たないことが実験から明らかになりました。実際、 $1/2$  がこの場合に適していることがわかりました。軌道  $\Psi$  に関連付けられる角運動量と同様に、

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\begin{array}{l} \hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha \quad \left| \quad \hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta \right. \\ \hat{S}_z \alpha = m_s \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \quad \left| \quad \hat{S}_z \beta = m_s \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \right. \end{array}$$

$\alpha, \beta$  は固有関数です。

$m_s = \pm \frac{1}{2}$  は  $\hat{S}_z$  演算子の固有値です。

したがって、完全な波動関数は  $\psi(x, y, z)\alpha$  または  $\psi(x, y, z)\beta$  です。

$\frac{1}{2} \neq -\frac{1}{2}$  なので、 $\alpha \perp \beta$  です。

$\int \alpha \beta d\omega = 0 \rightarrow$  電子のスピン座標です。

その後、W. パウリは量子力学に欠けていた重要なルールを見つけました。

量子力学の公理 # 6

⑥ すべての  $\Psi$  は任意の 2 つの  $e^-$  の交換に対して反対称でなければなりません (排他原理)。

i.e.  $\psi = \phi_1(1)\phi_2(2) = 1S\alpha(1)1S\beta(2)$

$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \parallel \\ \text{軌道 \#1} & 1S\alpha(2)1S\beta(1) & \downarrow e^- \text{ は同一です。} \\ \text{占有された} & & \\ \text{電子 \#1} & & \end{array}$

$\phi_1(1)\phi_2(2) \neq -\phi_2(1)\phi_1(2) \Rightarrow \Leftarrow$  という訳でハートリープロダクトは公理の基準を満たしません。

排他原理を満たすための一つの方法は、 $\Psi$  を反対称にすることです。

$$\psi(1, 2) = C_1 [1S\alpha(1)1S\beta(2) - 1S\beta(1)1S\alpha(2)]$$

$$\uparrow \text{正規化定数} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$  ですか？

我々は次のように書くことができます。

軌道

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{bmatrix} 1S\alpha(1) & 1S\beta(1) \\ 1S\alpha(2) & 1S\beta(2) \end{bmatrix} \downarrow e^-$$

$\uparrow$  電子の #

一般的に、

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

単一の行列行列式を使用して波動関数を作成することは、化学と物理学の分野で簡単で頻繁に使用されます。この単純な波動関数の形式は「スレーター行列式」と呼ばれます。行列の行を交換すると、必ず (-1) の乗数が生じるため、行列式は排他原理を自動的に満たします。<sup>4</sup>

#### 宿題

電子 1 と 2 を交換すると (-1) の乗数が生じることを示してください。一般的な場合が難しい場合、3x3 を手作業で試してみてください。Excel でゼロでない行列式を持つランダムな 5x5 行列を作成し、行を手動で交換してどうなるかを確認できます。

$$\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} = -\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

<sup>4</sup>一般的な化学では、 $1s^2 2s$  などの電子配置を教えますが、これは実際には行列式であり、説明を提供せずに行列式の対角要素を単に書いているだけだと言えます。

## 7.2 スピンの結果

### 7.2.1 4つの量子数の共有は許されていない

電子1番と電子2番が同じ軌道を占有していると仮定すると、  
ケース  $2e^-$  系

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} (1s\alpha(1)1s\alpha(2) - 1s\alpha(1)1s\alpha(2)) \\ &= 0 \quad \Rightarrow \Leftarrow\end{aligned}$$

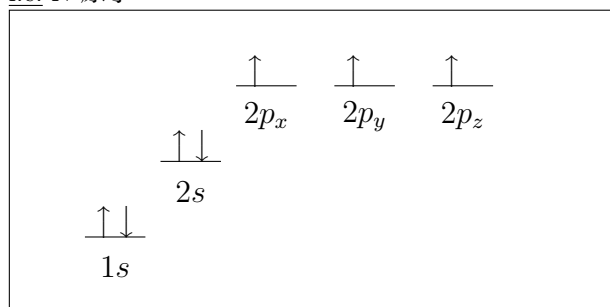
一般化学 I で学んだ結果が導かれます。

### 7.2.2 スピンの他の結果 (フントの法則)

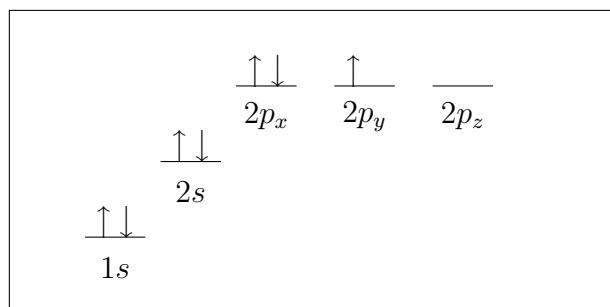
フントの法則は、サブシェル内の電子はスピンを最大限にする傾向があることを述べています。  
 高度な物理化学のクラスでは、同じスピンの  $e^-$  はお互いから遠ざかる傾向があることを学びます。

↓  
 より少ない反発相互作用  
 ↓  
 より安定な  $E_{\text{system}}$

i.e. N 原子



← より安定



フントの法則

この宿題の一部は、フントの法則を実証するための実験として使用できます。

#### 宿題

He 原子の次元を無次元の形でハミルトニアン演算子を記述してください。その後、この演算子を 3 つの異なる演算子に分割してください。最初の演算子は電子 1 の座標のみに依存し、2 番目の演算子は電子 2 の座標のみに依存し、3 番目の演算子 (2 電子演算子と呼ばれる) は座標 1 および 2 の両方に依存します。

#### 宿題

He の励起状態の場合、軌道が  $p_x$  と  $p_y$  の場合を考えましょう。同じスピンの場合のスレーター軌道を構築します。次に、 $p_x$  軌道がスピンアップで、 $p_y$  軌道がスピンドاونの場合の軌道を構築します。両方の場合について行列式を展開します。

#### 宿題

上記の質問で、完全なシュレディンガー方程式を記述してください。その後、エネルギーを計算します (これはハミルトニアン演算子と波動関数を書き出す必要があります)。方程式全体を展開してください。変数と符号について明示的にしてください。

#### 宿題

上記の質問で、変数の選択に関して積分後にゼロになる項を特定してください。ゼロの項をすべて除外した後、クーロン相互作用項を特定します。残りの二電子積分項は「交換項」と呼ばれます。これらは純粋に量子力学的な項であり、交換積分は説明のための古典的な方法は存在しません。対称性により、これらの交換積分は正の値であることが知られており、これらは系のエネルギーを安定化させることがわかっています。この情報をもとに、フントの法則がどのように機能するかを説明してください。