

## 8 単一の原子を含む系

前の章で説明したように、電子間の反発相互作用を計算するのは難しいです。それは数値解析技術に大いに依存しており、それはコンピュータの進化の後に開発されました。それより前には、多電子原子系は原子分光学の実験結果をもとに詳細に研究されました。数値的なアプローチはこの教科書にはあまりにも複雑なので、私たちはこのアプローチに従います。GC1 と同様に手順が簡略化されているため、手順に沿って進むだけで十分です。この章の目標は、GC1 では教えられていない真のフントの法則を紹介することです。同時に、分光学の分野で一般的に使用される項記号も紹介します。

### 8.1 多電子原子の全軌道角運動量と全スピン角運動量

原子の電子状態の分類は、量子数に基づいています。

↑  
 $\hat{H}$  と交換する操作に関連している  
 複数の  $e^-$  系。

仮定

各  $e^-$  は  $H$  型原子の軌道を占有している (単一の  $e^-$  系)。

全軌道角運動量  $L_z = \sum_i \hat{l}_{z_i}$

全スピン角運動量  $S_z = \sum_i \underbrace{\hat{s}_{z_i}}$

↑  
 単一の  $e^-$  演算子。

例

$2s^1 3p^1$	$L_z = 1, 0, -1$
↑ $\psi$ の表現	$S_z = 1, 0, -1$
一般的な化学 I で使用	

GC1 で電子配置を書き始めますが、実際の波動関数は行列式です。GC1 の電子配置を対応する行列式に関連付ける最良の方法は、行列式の対角部分のみを書き出すことです。1 対 1 の対応があるので正当化されています。これ以降、電子配置を書くたびに、それが行列式であると理解されています。この例に対する可能な  $\psi$  の一つは

↓ 反対称性が必要  
 $\frac{1}{\sqrt{2}} [2s\alpha(1)2p_y\beta(2) - 2p_y\beta(1)2s\alpha(2)]$   
 今、 $\hat{l}_{z_i}$ 、 $\hat{s}_{z_i}$  はよく定義されていません

↑      ↑

実際、(微分方程式の許容解である  $\langle l \rangle = \frac{1}{2}$  は許可されていません。各原子軌道、放射状および球面調和関数の部分は、特定の整数値でのみ定義されています。)

### 宿題

与えられた電子配置に対する他の可能なスレーター行列式波動関数を書き出してください。その後、各々の可能な波動関数に対して全角運動量と全スピン角運動量を計算し、それらが適切に定義されていることを確認してください。各項が同じ軌道セットを持っていることに気付くことによって、これは論理的に容易に証明できます。

$\hat{l}_{z_i}$ 、 $\hat{s}_{z_i}$  は多電子原子では十分に定義されていません（スレーター行列式が必要ですが）、 $\hat{L}_z, \hat{L}^2, \hat{S}_z, \hat{S}^2$  は適切に定義され、 $\hat{H}$  と交換します。

全角運動量演算子

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\psi &= L(L+1)\hbar^2\psi & L &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z\psi &= M_L\hbar\psi & M_L &= L, (L-1), \dots, -(L-1), -L \\ \hat{S}^2\psi &= S(S+1)\hbar^2\psi & S &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \hat{S}_z\psi &= M_S\hbar\psi & M_S &= S, S-1, \dots, -S\end{aligned}$$

この章では  $\hat{L}^2$  や  $\hat{S}^2$  は使用しませんが、 $L$  や  $S$  の値を考えるのは有益です。これにより、すべての  $M_L$  の値が生成されます。

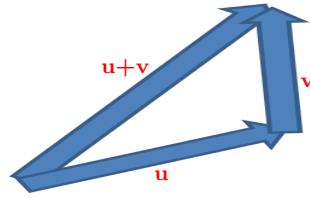


Figure 16: ベクトル  $u$  と  $v$  の合成によってベクトル  $u+v$  の長さが制限されます。

上記の図のように、ベクトルの合成はベクトルの長さの制限に使用されます。ベクトルの合成を計算するには、次の不等式を満たす  $L$  の整数値を見つけてください。

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

例えば、軌道  $p$  の方向を指定していない  $2p^1 3p^1$  の場合。

$$\begin{aligned}l_1 &= 1 \\ l_2 &= 1 & \Rightarrow & |1 - 1| \leq L \leq 1 + 1 \\ & & & L = 0, 1, 2 \\ s_1 &= \frac{1}{2} \\ s_2 &= \frac{1}{2} & \Rightarrow & |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ & & & S = 0, 1\end{aligned}$$

### 宿題

これは少し逸れていますが、次のように簡単に示すことができます。

$$[\hat{H}\hat{L}^2] = 0$$

$$[\hat{H}\hat{L}_z] = 0$$

## 8.2 原子の項記号

原子の項記号は以下の形式で表されます

$$^{2S+1}L$$

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ S & P & D & F & G & H & I \end{array}$$

$$^1S \quad \left( \begin{array}{l} S=0 \\ L=0 \end{array} \right) \quad ^3D \quad \left( \begin{array}{l} S=1 \\ L=2 \end{array} \right)$$

$$^2P \quad \left( \begin{array}{l} S=\frac{1}{2} \\ L=1 \end{array} \right) \quad ^5F \quad \left( \begin{array}{l} S=2 \\ L=3 \end{array} \right)$$

例

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [2s\alpha(1)2p_y\beta(2) - 2p_y\beta(1)2s\alpha(2)]$$

$$M_L = 1 \quad M_S = 0 \quad M_L = 1 \quad M_S = 0$$

この行列式は  $^1P$  系列に属しています。

例 次の  $M_L$  &  $M_S$  セットを生成する項記号は何ですか？

$$\begin{array}{l} M_L = 0 \\ M_S = 1, 0, -1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} ^3S \text{ は} \\ M_L \text{ および } M_S \text{ のすべての組み合わせを生成します} \end{array}$$

さて、原子記号に  $\psi$  のさらなる特性を追加します。

反転

$f$  は  $f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$  のとき偶数です。

$f$  は  $f(x, y, z) = -f(-x, -y, -z)$  のとき奇数です。

$\sin(x)$  は奇数、 $\cos(x)$  は偶数。

科学において

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 ungerade (奇数)      gerade (偶数) (German "even")

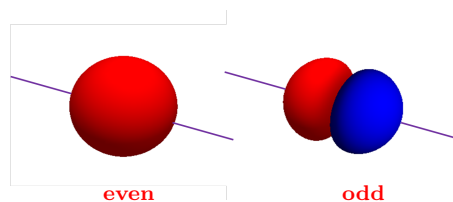


Figure 17: 関数の偶奇性

軌道を見ることで、

$$\begin{array}{lcl} s & = & \text{偶数} \\ p & = & \text{奇数} \\ d & = & \text{偶数} \\ f & = & \text{奇数} \\ & \vdots & \end{array}$$

多電子波動関数  $\phi$  が偶数または奇数であるかを判断する方法

考えてみてください

$1s^2 2s^2 2p^2$  アンチ対称な  $\psi$

$\xrightarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} \rightarrow$   
 $\downarrow \quad \searrow$   
 偶数    奇数  $\times$  奇数  
 $(-1) \times (-1)$   
 またはショートカット

各項が 2 つの奇数を含む

$\downarrow$   
 $1s^2 2s^2 2p^2$  は "g"

$$\sum_i l_i = \begin{cases} \text{偶数} & \Rightarrow \text{"g"}; \\ \text{奇数} & \Rightarrow \text{"u"} \end{cases}$$

$\uparrow$   
 長さ

例

$$\begin{array}{lcl} 1s^1 2s^1 & \rightarrow & {}^3S_g \text{ または } {}^1S_g \\ 1s^2 & \rightarrow & {}^1S_g \end{array}$$

宿題

完全に満たされた部分殻は次の結果を生じることを証明してください

$$\left. \begin{array}{l} S = 0 \quad \text{"g"}; \\ L = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^1S_g$$

$$1s^2 \rightarrow S = 0$$

$$1s^2 2p^6 \rightarrow L = 0$$

ヒント：まず  $M_L$  の可能な値を考えてください。次に、可能な  $L$  の値を導き出してください。

$2p_x^2$  &  $\underbrace{1s^2 s^2 2p_x^2}$  が同一の項記号を与えることを確認してください

完全に満たされた  $\rightarrow$  無視できます

宿題

同様の論理を使用して、 $2p^5$  と  $2p$  が同じ項記号を生成することを示してください。

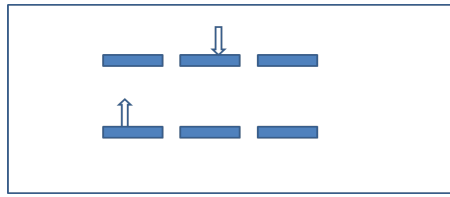


Figure 18:  $2p^1 3p^1$  の配置

$2p^1 3p^1$  の配置を考えてみましょう

↓  
 $3 \times 2$  の軌道のいずれかである可能性があります

↑ ↘  
 空間 スピン

全ての可能性  $6 \times 6 = 36$  状態。

$L = 2$	${}^3D_g$	$5 \times 3$	
	${}^1D_g$	$5 \times 1$	
$L = 1$		$3 \times 3$	
	${}^1P_g$	$3 \times 1$	
$L = 0$	${}^3S_g$	$1 \times 3$	
	${}^1S_g$	$1 \times 1$	
		36	予想通り

注意 実際の多電子原子の波動関数はこれらの状態の線形結合です。ただし、これに関する詳細な取り扱いは、高度な物理化学または分光学のクラスで行います。

### 8.3 アルゴリズム：項記号とフントの法則の生成

(前のページと同じ内容)

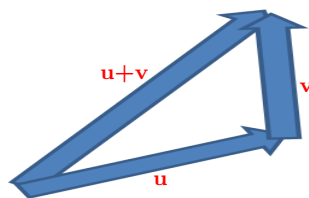


Figure 19:  $u$  と  $v$  のベクトル和が  $u+v$  の長さを制限

ベクトル和

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

$2p^1 3p^1$  について、(このシステムはサブシェルごとに 1 つの電子しか持たないため、排除原理について心配する必要はありません。その場合、項記号を生成することはあまり難しくありません。)

$$\begin{aligned} l_1 = 1 \\ l_2 = 1 & \Rightarrow |1 - 1| \leq L \leq 1 + 1 \\ & L = 0, 1, 2 \\ s_1 = \frac{1}{2} \\ s_2 = \frac{1}{2} & \Rightarrow |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ & S = 0, 1 \\ & \Downarrow \end{aligned}$$

$$^1S_g, ^3S_g, ^1P_g, ^3P_g, ^1D_g, ^3D_g \quad //$$

これらの六つの状態は、 $e^- - e^-$  反発により異なるエネルギーを持ちます。

フントの法則は最低の  $E$  状態を特定するのに役立ちます。

① G.S. は  $S$  の最大値を持つでしょう。

② もし最大の  $S$  値を持つ項が複数ある場合、最大の  $L$  は最大の  $S$  を持つ状態の中で最も低いものです。

例 前の例の 6 つの状態の中で、 $^3D_g$  が最低の  $E$  状態です。

この手法を  $2p^1 3p^1 4p^1$  に拡張することができ、まず  $2p^1 3p^1$  に手続きを適用し、それによって得られた  $L, S$  を  $4p^1$  に適用します。ただし、これはこのクラスでは行いません (それは  $2p^1 3p^1 4p^1$  を持つ可能性が低いいため)。

## 8.4 排他原理を用いた項記号の生成

$2p^2$  — 同じサブシェル内の 1 個以上の電子  
 排他原理を用いた場合

$2p_1$	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow$	$\uparrow$		$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$			$\downarrow$	$\downarrow$	
$2p_0$		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$		$\uparrow$	$\downarrow$		$\uparrow$		$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$		$\downarrow$
$2p_{-1}$			$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$
$M_L$	2	0	-2	1	0	-1	1	0	1	0	-1	-1	1	0	-1
$M_S$	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
	$\times$	$\times$	$\times$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$	$\times$		$\triangle$	$\triangle$	$\times$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$

手順

① 最大の  $M_L$  を見つけ、そのセットから最大の  $M_S$  を選択します。

i.e.  $M_L = 2$

$M_S = 0$

② この  $M_L$  と  $M_S$  から出てくるすべての状態を取り消します。

i.e.

1 回目  $\times$

2 回目  $\triangle$

3 回目  $\square$

③ ステップ①と②を繰り返します。

i.e.

$$\begin{array}{ccccc}
 & & & & M_L = 0 \quad M_S = 0 \\
 M_L = 2 & {}^1D_g & M_L = 1 & {}^3P_g & {}^1S_g \\
 M_S = 0 & & M_S = 1 & & \\
 & \otimes & & \triangle & \square
 \end{array}$$

## 8.5 全角運動量を項記号に加える

総角運動量を定義できます。

$$\begin{aligned}\hat{J}^2\psi &= J(J+1)\hbar^2\psi & J &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \hat{J}_z\psi &= M_J\hbar\psi & M_J &= J, J-1, \dots, -J\end{aligned}$$

$^{2S+1}L_{J\leftarrow}$  は総角運動量であり、 $|L-S| \leq J \leq L+S$  です。

例

$$\begin{aligned}^3D &\xrightarrow[S=\frac{3}{2}, L=3]{S=1, L=2} J=3, 2, 1 \Rightarrow ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1 \\ ^4F &\xrightarrow[S=\frac{3}{2}, L=3]{S=\frac{3}{2}, L=3} J=\frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \Rightarrow ^4F_{\frac{9}{2}}, ^4F_{\frac{7}{2}}, ^4F_{\frac{5}{2}}, ^4F_{\frac{3}{2}}\end{aligned}$$

Hund の法則

③ ①と②に追加,

サブシェルが半分以上埋まっている場合 → 大きな  $J$  がより安定

サブシェルが半分未満の場合 → 小さな  $J$  がより安定

例  $2p^2$

$^1D_g, ^3P_g, ^1S_g$  が見つかりました。

Hund の法則①と②によれば、 $^3P_g$  が最も安定です。

それから、 $^3P$  が生成されます。

$$\begin{aligned}S &= 1 \\ L &= 1 & J &= 2, 1, 0\end{aligned}$$

$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

半分未満であるため、 $^3P_0$  が最も安定です。

$J$  に関する重複度

$^{2S+1}L_J$

$2J+1$  この項には状態があります。

i.e.

$$2P^1 \rightarrow ^2P_{3/2} \quad J = \frac{3}{2} \Rightarrow M_J = \underbrace{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}}_{4 = 2\left(\frac{3}{2}\right) + 1}$$

$$^3D_3 \quad J = 3 \Rightarrow M_J = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \\ 7 = 3 \times 2 + 1$$

$2P^2$  の場合、 $^1D_g, ^3P_g, ^1S_g$  が見つかりました。



## 8.6 項記号は原子分光学に有用

分光学の領域では、選択則を満たす遷移を観察できます。

選択則

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

例

${}^2S$	$\rightarrow$	${}^2S$	$L = 0 \rightarrow L = 0$
${}^2S$	$\rightarrow$	${}^2D$	$\Delta L = 2$
${}^1S$	$\rightarrow$	${}^3S$	$\Delta S = 1$
${}^2S_{\frac{1}{2}}$	$\rightarrow$	${}^2P_{\frac{1}{2}}$	✓
$S = \frac{1}{2}$		$S = \frac{1}{2}$	
$L = 0$		$L = 1$	
$J = \frac{1}{2}$		$J = \frac{1}{2}$	