数理物理演習 III　　No.11　　交換相互作用　　Dec.　8, 1999

二電子の波動関数を $\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2) = \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)c(s_1)c(s_2)$ とする。但し、$r_1, r_2$ 及び $s_1, s_2$ (=↑,↓)は、それぞれの電子の空間座標とスピン座標であり、$\varphi_a$，$\varphi_b$ は軌道波動関数(但し $\varphi_a \neq \varphi_b$ とする)、$c(s)$ はスピン波動関数 (例えば $s_{1z}\, c(s_1 = \downarrow) = -\frac{1}{2}\, c(s_1 = \downarrow)$)である。電子はフェルミ粒子であるので、波動関数は二つの電子の交換に対し反対称でなければならない。すなわち、$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2) = -\Psi(r_2, s_2, r_1, s_1)$ のように符号が変わらなければならない(注、ボーズ粒子の場合は二粒子の交換に対して波動関数は対称である。すなわち、$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2) = \Psi(r_2, s_2, r_1, s_1)$ となっている)。

0. (余談)：古典的な磁気的双極子－双極子作用の大きさを、3Å 離れた二つの電子スピンの磁気モーメントについて値を概算で評価し、温度の単位で示せ(典型的な金属の格子定数は 3Å 程度である)。

ヒント—厳密には、双極子モーメントの方向に依存するが概算で $E \sim \dfrac{m^2}{r^3}$ としてよい。

1. この波動関数Ψが、二電子の入れ替えに対し反対称になっているか調べよ(自明な問題。答は、もちろん反対称ではない)。

2. 波動関数Ψを反対称化するために、演算子 $A = \sqrt{\frac{1}{2}}\left(1 - P_{12}^{(Orb.)} P_{12}^{(Spin)}\right)$ を作用させよう。但し、$P_{12}^{(Orb.)}$ と $P_{12}^{(Spin)}$ は、それぞれ、一番目の電子と二番目の電子の軌道座標あるいはスピン座標

を入れ換える演算子である。$s_1, s_2$ が等しい場合(どちらも上向きか下向き)と異なる場合(どちらかが下向きで他方が上向き)について、$A$ を作用させた波動関数を書き下し、実際に反対称になっているかどうか確かめよ。

注意―$s_1, s_2$ が異なる場合、$A$ によって生成された波動関数のスピン状態は、全スピンの固有状態ではない。全スピンの固有状態とするには二つの状態の差・和を取ればよい。

3. 前問 2 で登場したスピン座標入換えの演算子 $P_{12}^{(Spin)}$ は、$\dfrac{1+4\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2}{2}$ と書けることを示せ。

ヒント：$\dfrac{1+4\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2}{2}$ を直接 $c(s_1=\uparrow)c(s_2=\downarrow)$ などに作用させて確かめよ。

4. 次に $\dfrac{1+4\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2}{2}$ を、二電子スピンの一重項状態($S$=0)と三重項状態($S$=1, $S_Z$ = −1, 0, +1)に作用させ、固有値を求めよ。

5. 前問 2,3 で求めた反対称の波動関数 $A\Psi$ について、二電子間にクーロン相互作用が働いているとして、そのエネルギー $E=\int (A\Psi)^* \dfrac{e}{r_{12}}(A\Psi)dr_1 dr_2$ を計算し比較せよ。

但し、$K=\int dr_1 dr_2 \varphi_a^*(r_1)\varphi_b^*(r_2)\dfrac{e}{r_{12}}\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)$ 及び $J=\int dr_1 dr_2 \varphi_a^*(r_1)\varphi_b^*(r_2)\dfrac{e}{r_{12}}\varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)$ と置き、$K$ をクーロン積分、$J$ を交換積分と呼ぶ。

後藤 gotoo-t@hoffman.cc.sophia.ac.jp (3-335B)