第14章 同種粒子

電子などのミクロな粒子が2個あるとき,量子力学では古典力学と異なり,これらは互いに 区別することができない。このような粒子を同種粒子と呼ぶ。一方,固有のスピン角運動量 が半奇数の粒子と整数の粒子は異なる統計に従い,前者をフェルミオン,後者をボゾンと呼 ぶ。同種のフェルミオンからなる多粒子系の波動関数は,粒子の交換について反対称であり, 同種のボゾンの波動関数は対称である。

14.1 フェルミオンとボソン

14.1.1 スピンと統計

2個の電子は原理的に全く区別することができない(indistinguishable)。このように 区別のできない粒子が多数あるとき,ある種の粒子はフェルミ-ディラック統計(Fermi-Dirac statistics)に従い,別の種類の粒子はボーズ-アインシュタイン統計(Bose-Einstein statistics)に従う。

フェルミ-ディラック統計に従う粒子をフェルミオン(fermion), あるいはフェルミ粒子 という。1粒子状態 *i* を占める平均の粒子数は次のフェルミ-ディラック分布で与えられる:

$$n_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$
(14.1)

ここに, ε_i は状態 *i* の1粒子エネルギーである。 μ は化学ポテンシャル(chemical potential) と呼ばれ,1個の粒子を加えるのに必要なエネルギーである(μ をフェルミエネルギー(Fermi energy)と呼び, ε_F と表すこともある)。*k*はボルツマン定数であり,*T*は絶対温度であ る。*kT*はエネルギーの次元をもつが,ボルツマン定数は

$$k = 1.380\,650(2) \times 10^{-23} \,\mathrm{J}\,\mathrm{K}^{-1}$$

= 8.617343(15) × 10⁻⁵ eV K⁻¹ (14.2)

であるので, T = 1000 K でも $kT \approx 0.1$ eV 程度である。温度が $kT = 0.1\mu$, 0.3μ , 1.0μ の 場合の分布の様子を 図 14.1 に示す。絶対零度 (T = 0) で

$$n_i = \begin{cases} 1 & \varepsilon_i < \mu \\ 0 & \varepsilon_i > \mu \end{cases}$$
(14.3)

となる。温度が増加すると,エネルギーがフェルミエネルギーより低い状態の占有数は減少し,フェルミエネルギーより高い状態の占有数は増加する。ただし, $\varepsilon_i = \mu$ の状態の占有

数は $n_i = 0.5$ である。このように,温度 T,1粒子エネルギー ε_i に依らず,

$$0 \le n_i \le 1 \tag{14.4}$$

の範囲にある。



図 14.1: Fermi-Dirac 分布

図 14.2: Bose-Einstein 分布

一方,ボーズ-アインシュタイン統計に従う粒子をボソン(boson),あるいはボーズ粒子という。同種粒子系において,1粒子状態*i*を占める平均の粒子数は次のボーズ-アインシュタイン分布で与えられる:

$$n_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1} \qquad \varepsilon_i > \mu \tag{14.5}$$

温度が $kT = 0.1\mu, 0.3\mu$, 1.0μ の場合の分布の様子を 図 14.2 に示す。占有数 n_i の下限は 0 であるが, 1 粒子エネルギーが化学ポテンシャルに近づくに従い, いくらでも大きくなる。 また,占有数 n_i は1粒子エネルギー ε_i の単調減少関数であり,温度 T の関数と見ると単調増加を示す。

フェルミオン(フェルミ-ディラック統計に従う粒子)は半奇数の角運動量をもつ。たと えば、電子であり、電子固有のスピン角運動量は $\frac{1}{2}$ (\hbar を単位として)である。また、複 合粒子であっても角運動量が半奇数の粒子はフェルミオンである。たとえば、陽子や中性 子は3つのクォークからなると考えられるが、陽子や中性子の固有のスピン角運動量も $\frac{1}{2}$ である。それに対して、ボソン(ボーズ-アインシュタイン統計に従う粒子)の角運動量は $J = 0, 1, \cdots$ である。たとえば、光子(光の量子)はスピン1(\hbar を単位として)をもつ。 また、ヘリウム原子もボソンである。ヘリウムの原子核は2個の陽子と2個の中性子で構成 されてスピンが0であり、2個の電子も運動量0を組んでいる。従って、ヘリウム原子全 体の角運動量も0である。 14.1. フェルミオンとボソン

14.1.2 パウリの排他律,ボーズ-アインシュタイン凝縮

フェルミオン

フェルミ-ディラック統計は,金属中の電子(スピンが $\frac{1}{2}$ のフェルミオン)の振る舞いを理解するのに導入された。それまでは,金属の電気伝導度と比熱を統一して理解するには困難があり,1926年,フェルミ(Enrico Fermi)とディラック(Paul Dirac)によって独立な論文としてその解決案が出版された。フェルミ-ディラック分布(14.1)は1つの1粒子状態にはたかだか1個の粒子しか占有することができないとの仮定から(量子)統計力学を用いて導かれる。この仮定は,1粒子状態*i*に粒子を生成する演算子 a_i^{\dagger} と消滅させる演算子 a_i に対して,次の反交換関係が成り立つとすることで表される:

$$\{a_i, a_j^{\dagger}\} = \delta_{ij}, \quad \{a_i^{\dagger}, a_j^{\dagger}\} = \{a_i, a_j\} = 0.$$
 (14.6)

ここに,反交換関係は

$$\{A, B\} = AB + BA \tag{14.7}$$

で定義される。上の2つの生成演算子に対する反交換関係から,i = jのとき

$$\{a_i^{\dagger}, a_i^{\dagger}\} = 2a_i^{\dagger}a_i^{\dagger} = 0 \tag{14.8}$$

となる。これは,同じ1粒子状態*i*に2個の粒子を生成すると0になることであり,すなわち,ひとつの1粒子状態には1個の粒子しか入れられないことを表している。これをパウリの排他律(Pauli exclusion principle),あるいはパウリ原理と呼ぶ。実際,フェルミ-ディラック分布 (14.1) においては,(14.4) に示すように,1粒子状態*i*にある粒子数の平均はたかだか1である。

ボソン

ボーズ-アインシュタイン統計は,アインシュタインの光量子仮説とプランクの放射法則(光 子はスピン1のボソン)に触発されたボーズ(Satyendra Nath Bose)によって1920年代に 提唱された。しかし,ヨーロッパの学術雑誌は彼の論文を受け入れず,ボーズはアインシュ タインに論文を送り,その結果彼の論文が出版されるに至ったと言われている。

ボーズ-アインシュタイン分布 (14.5) では、ひとつの1 粒子状態に同種粒子がいくつでも 入ることができる。フェルミオンの場合と同様に、1 粒子状態 i に粒子を生成する演算子 a_i^{\dagger} と消滅させる演算子 a_i を考えると、次の交換関係が成り立つとする:

$$[a_i, a_j^{\dagger}] = \delta_{ij}, \qquad [a_i^{\dagger}, a_j^{\dagger}] = [a_i, a_j] = 0.$$
(14.9)

交換関係の場合は $a_i^{\dagger}a_i^{\dagger}$ は 0 にならず,ひとつの 1 粒子状態に対する占有数の制限はない。 従って,多くの同種粒子が同時に最もエネルギーの低い状態を占有することができる。これ を ボーズ-アインシュタイン凝縮(Bose-Einstein condensate,略して BEC)と呼ぶ。たと えば,角運動量 0 をもつへリウム原子や整数のスピンをもつ同種の原子は低温でボーズ-ア インシュタイン凝縮を呈する。

14.2 同種粒子の2粒子波動関数

14.2.1 対称化仮説

量子力学において,同種粒子とは,同時観測可能な量の完全な組の固有値が,全て,2 個の粒子の入れ替えに対して対称な場合である。ここでは,同種粒子系に対して確率密度の 予言における問題から,波動関数の対称性の仮説が導入されることを示す。

簡単のため,2粒子系について考えてみる。2個の同種粒子は本来区別できない粒子で あるが,粒子1と粒子2と区別して呼ぶことにする。ハミルトニアンは2個の粒子の入れ替 えに対して対称的であるはずである。たとえば,ハミルトニアン

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}_1) + V_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}_2) + V(|\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2|)$$
(14.10)

は,2個の粒子の入れ替えに対して不変である。なお,ここに,V_{ext}は外場のポテンシャル であり,最後の項は2粒子間の相互作用ポテンシャルを表す。粒子が相互作用していないと き,粒子1が状態 a にあり,粒子2が状態 b にある場合の2粒子系の波動関数は

$$u_{a,b}(\boldsymbol{x}_1; \boldsymbol{x}_2) = u_a(\boldsymbol{x}_1) u_b(\boldsymbol{x}_2), \qquad (14.11)$$

と表せる。この波動関数に2粒子の座標を交換する演算子 P₁₂ を作用させると

$$P_{12} u_{a,b}(\boldsymbol{x}_1; \boldsymbol{x}_2) = P_{12} u_a(\boldsymbol{x}_1) u_b(\boldsymbol{x}_2) = u_a(\boldsymbol{x}_2) u_b(\boldsymbol{x}_1) = u_b(\boldsymbol{x}_1) u_a(\boldsymbol{x}_2) = u_{b,a}(\boldsymbol{x}_1; \boldsymbol{x}_2)$$
(14.12)

が得られる。これは,粒子1が状態 b にあり,粒子2が状態 a にあるときの波動関数になる。これら2つの波動関数は物理量を観測することによって区別することはできない。古典 力学では,2つの粒子は区別できるので,上の2つの2粒子状態は別の状態であると区別で きるが,量子力学では粒子1と粒子2は区別できないので,2つの2粒子波動関数は区別で きない。これを 交換縮退 という。

ここで,2粒子波動関数を,2粒子の入れ替えに対して対称(symmetric)な波動関数 u_S と反対称 (antisymmetric)な波動関数 u_A の線型結合で表す。すなわち,

$$\begin{aligned} u_{S}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(u_{a,b}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) + u_{b,a}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) \Big) \\ u_{A}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(u_{a,b}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) - u_{b,a}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) \Big) \end{aligned}$$
(14.13)

として,

$$u(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) = C_{S} u_{S}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}) + C_{A} u_{A}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2})$$
(14.14)

である。係数 C_S と C_A は時間に依らない定数で規格化条件

$$|C_S|^2 + |C_A|^2 = 1 (14.15)$$

を満たす。時間の因子も含んだ波動関数を ψ と表して,波動関数をシュレディンガー方程 式に従って時間発展させる:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; t) = H \psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; t).$$
(14.16)

ハミルトニアンは対称的であるので,波動関数の(反)対称な成分は,時間が経過しても (反)対称である。すなわち,

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; t) = C_S \psi_S(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; t) + C_A \psi_A(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; t)$$
(14.17)

と表すことができ, C_S と C_A は時間発展によって変化しない。これより,時刻tで2つの 粒子を位置 x_1 と x_2 に見出す確率は

$$P(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}; t) = |\psi(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}; t)|^{2} + |\psi(\boldsymbol{x}_{2}, \boldsymbol{x}_{1}; t)|^{2}$$

$$= 2 |C_{S}|^{2} |\psi_{S}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}; t)|^{2} + 2 |C_{A}|^{2} |\psi_{A}(\boldsymbol{x}_{1}, \boldsymbol{x}_{2}; t)|^{2}$$
(14.18)

となる。対称な波動関数と反対称な波動関数の割合を表す $|C_S|^2 \ge |C_A|^2$ を含んでいるの で,これらの量を時間発展させる前に観測していないと,これらは時間発展した後にも不明 であり,確率 $P(x_1, x_2; t)$ を一意的に予言できない。シュレディンガー方程式に従って確率 密度を予言できるためには,2つの同種粒子からなる系の波動関数は対称か反対称でなけれ ばならない。これを 対称化仮説 (symmetrization postulate) と呼ぶ。

2 粒子系に限らず,同種粒子の多体系では,ハミルトニアン H は粒子座標の入れ替えに 対して対称である。これを座標交換演算子 P_{ij}を用いて表すと,任意の異なる2個の粒子 (*i*番目の粒子と*j*番目の粒子)に対して

$$P_{ij}HP_{ij}^{-1} = H$$
 $\sharp U$ $[P_{ij}, H] = 0$ (14.19)

が成り立つ。また,交換演算子は

$$P_{ij}^2 = 1$$
 (14.20)

である。よって,H と P_{ij} は同時固有関数をもち, P_{ij} の固有値は ± 1 である。すなわち,

$$P_{ij}\Psi(\boldsymbol{x}_1,\cdots,\boldsymbol{x}_i,\cdots,\boldsymbol{x}_j,\cdots) = \pm \Psi(\boldsymbol{x}_1,\cdots,\boldsymbol{x}_i,\cdots,\boldsymbol{x}_j,\cdots)$$
(14.21)

となる。固有値 +1 は対称な波動関数,固有値 -1 は反対称な波動関数である。ボソンの同 種粒子からなる系を表す波動関数は,2個の粒子の座標の交換に対して対称であり,フェル ミオンの同種粒子からなる系を表す波動関数は,2個の粒子の座標の交換に対して反対称で ある。

なお,粒子の座標として空間座標 x_i だけで表しているが,粒子固有のスピンの自由度を 考える場合は,交換演算子 P_{ij} を作用させたとき,i番目の粒子とj番目の粒子の空間座標 x_i だけでなく,スピン座標も交換する。 14.2.2 フェルミオンの2粒子状態

2 電子系を考える。電子は位置の座標とスピンをもつが,まず,2電子系のスピン波動関数の対称性を考える。電子のスピン角運動量の大きさは, \hbar を単位として $\frac{1}{2}$ であるので,そのz成分が $m_s = \pm \frac{1}{2}$ の2つの状態がある。1 番目の電子が $m_s = + \frac{1}{2}$ にある状態を $\chi_+(1)$, $-\frac{1}{2}$ にある状態を $\chi_-(1)$ で表す。2 番目の電子についても同様に $\chi_+(2)$, $\chi_-(2)$ で表す。このとき,2電子系のスピンとしては

$$\chi_{+}(1)\chi_{+}(2), \qquad \chi_{+}(1)\chi_{-}(2), \qquad \chi_{-}(1)\chi_{+}(2), \qquad \chi_{-}(1)\chi_{-}(2)$$
(14.22)

の4通りが考えられる。ここで,第1と第4の状態は粒子の交換に対して対称である。第2 と第3は対称でも反対称でもないが,両者から作られる2つの線型結合

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+}(1) \,\chi_{-}(2) + \chi_{-}(1) \,\chi_{+}(2) \right), \qquad \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+}(1) \,\chi_{-}(2) - \chi_{-}(1) \,\chi_{+}(2) \right) \tag{14.23}$$

の内,前者は粒子の交換に対して対称であり,後者は反対称である。従って,粒子の交換に 対して対称な状態が3つと反対称な状態が1つあることになる。

2電子系のスピン波動関数に作用するスピン演算子は

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \frac{\hbar}{2} \left(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2 \right) \tag{14.24}$$

である。ここに, s_1 は1番目の電子のスピン波動関数 $\chi_{\pm}(1)$ に作用する演算子で, s_2 は2番目の電子のスピン波動関数 $\chi_{+}(2)$ に作用する演算子である。Sの2乗は

$$S^{2} = s_{1}^{2} + s_{2}^{2} + 2 s_{1} \cdot s_{2} = s_{1}^{2} + s_{2}^{2} + 2 \left(s_{1x} s_{2x} + s_{1y} s_{2y} + s_{1z} s_{2z} \right)$$
(14.25)

と表せる。 4 つの 2 電子系スピン波動関数への作用はパウリ行列 (13.18) を用いて計算できる。 s^2 ,及び s_z を作用させると

$$s^{2} \chi_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^{2} \chi_{\pm} = \frac{3}{4} \hbar^{2} \chi_{\pm}, \qquad s_{z} \chi_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{\pm}$$
(14.26)

であり, s_x , s_y を作用させると

$$s_{x}\chi_{+} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{x}\chi_{+} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1\\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{-}$$

$$s_{x}\chi_{-} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{x}\chi_{-} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1\\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{+}$$

$$s_{y}\chi_{+} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{y}\chi_{+} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i\\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0\\ i \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{2}\chi_{-}$$

$$s_{y}\chi_{-} = \frac{\hbar}{2}\sigma_{y}\chi_{-} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i\\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{i\hbar}{2}\chi_{+}$$
(14.27)

となる。その結果,4つの状態は S^2 の固有状態であり,固有値は(\hbar^2 を単位として),対称な状態では2 = 1(1+1),反対称な状態では0 = 0(0+1)になる。すなわち,2電子の合成スピンの大きさはS = 1とS = 0であることがわかる。また,z成分は

$$S_z = s_{1z} + s_{2z} \tag{14.28}$$

であり,4つの波動関数は S_z の固有関数である。固有値は(\hbar を単位として) $M_s = m_{s1} + m_{s2}$ である。以上より,3つの対称な状態と1つの反対称な状態は次のように分類される:

$$\chi_{+}(1)\chi_{+}(2)$$
 $S = 1$ $M_{s} = +1$ 対称 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{-}(1)\chi_{+}(2))$ $S = 1$ $M_{s} = 0$ 対称 $\chi_{-}(1)\chi_{-}(2)$ $S = 1$ $M_{s} = -1$ 対称 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) - \chi_{-}(1)\chi_{+}(2))$ $S = 0$ $M_{s} = 0$ 反対称

上の3つの状態は2電子系のスピンがS = 1の3重項を構成し,一番下の状態はS = 0の1重項と呼ばれる。3重項をなす対称なスピン波動関数と1重項である反対称なスピン波動関数は $s_1 \cdot s_2$ の固有関数になっている。量子力学では正しい表現ではないが,対称な状態では2つのスピン $\frac{1}{2}$ が平行になっていて,それがz軸の正の向き,z軸に垂直,及び,z軸の負の向きに向いた場合の3つの状態であると考えられる。

2電子系において,位置座標の関数である空間波動関数は,2個の電子が2つの1粒子 状態 a と b を占める場合,粒子の交換に対して対称な状態と反対称な状態をつくることが できる:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \Big(u_a(\boldsymbol{x}_1) u_b(\boldsymbol{x}_2) + u_b(\boldsymbol{x}_1) u_a(\boldsymbol{x}_2) \Big)$$
 対称

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \Big(u_a(\boldsymbol{x}_1) u_b(\boldsymbol{x}_2) - u_b(\boldsymbol{x}_1) u_a(\boldsymbol{x}_2) \Big)$$
 反対称 (14.30)

空間波動関数における粒子の交換とは x_1 と x_2 の交換である。

電子はフェルミオンであり,波動関数は粒子の交換に対して反対称である。電子の波動 関数は位置座標に依存する空間波動関数とスピンの自由度を表すスピン波動関数からなる。 従って,2電子系の各部分の波動関数と全波動関数(空間波動関数とスピン波動関数の積) の対称性としては次の2つの場合がある:

空間波動関数	スピン波動関数	全波動関数	
対称	反対称	反対称	(14.31)
反対称	対称	反対称	

電子がフェルミオンであり,2電子系の波動関数が粒子の交換に対して反対称であるとは, このことを意味する。交換演算子 P₁₂ は空間部分とスピン部分の交換演算子の積で表され,

$$P_{12} = P_{12}^{\text{space}} P_{12}^{\text{spin}}, \qquad (14.32)$$

空間波動関数の対称性,スピン波動関数の対称性,及び,全波動関数の対称性は,それぞれ, P_{12}^{space} , P_{12}^{spin} , P_{12} を作用させたときの対称性である。なお,スピン交換演算子は次のよう に表すことができる:

$$P_{12}^{\text{spin}} = \frac{1}{2} \Big(1 + \frac{4}{\hbar^2} \, \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \Big). \tag{14.33}$$

多くの電子からなる系の場合は,任意の i 番目と j 番目の電子の空間座標とスピン座標を 同時に交換したとき,多体系の波動関数に負号がかかる。

-e

14.2.3 ヘリウム原子

ヘリウム原子は同種粒子である2個の電子をもつ系で あり,対称性の問題として興味深い。図14.3 にヘリウム 原子を示す。ハミルトニアンは

$$H = H_1 + H_2 + V \tag{14.34}$$

であり,2つの電子に1と2のラベルをつけ,

$$H_{i} = \frac{p_{i}^{2}}{2m} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_{i}}, \quad (i = 1, 2) \quad (14.35)$$
$$V = \frac{\alpha\hbar c}{r_{12}} \quad (14.36)$$

と表せる。摂動論の章で見たように,2つの電子間には たらくポテンシャル V のため,この系の波動関数は解析 的には求められない。



2e

非摂動1粒子波動関数

相互作用 V を無視したとき,電子の1粒子状態は H_i の固有関数であり,空間波動関数は 主量子数 n,軌道角運動量 ℓ とその z 成分 m で指定され,スピン波動関数は χ_{m_s} で与えられる:

$$H_i u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_i)\chi_{m_s} = E_n u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_i)\chi_{m_s}$$
(14.37)

1 粒子ハミルトニアンはスピン波動関数に作用する演算子を含まないので,スピンの向き *m*_s は良い量子数になっている。また,エネルギー固有値は *n* だけに依存し,

$$E_n = -\frac{m(Z\alpha c)^2}{2n^2} \qquad (Z=2)$$
(14.38)

で与えられる。

基底状態

ヘリウム原子の基底状態では、2個の電子は最もエネルギーの低い1粒子軌道 $n = 1, \ell = 0, m = 0$ に入る。この配位 (configuration)を、しばしば、 $(1s)^2$ と表す。このとき、空間波動関数(非摂動)は

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = u_{100}(\boldsymbol{x}_1) u_{100}(\boldsymbol{x}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_{\rm B}^3} \exp\left(-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_{\rm B}}\right) \qquad (Z = 2) \qquad (14.39)$$

である(a_B はボーア半径)。この波動関数は2個の電子の座標の入れ替えに対して対称である。従って,全波動関数が粒子の入れ替えに対して反対称になるためには,スピン波動関数は反対称(S = 0の1重項)でなければならない

$$\chi_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) - \chi_{-}(1)\chi_{+}(2) \right).$$
(14.40)



1 粒子ハミルトニアンはスピン演算子を含まないので,非摂動の基底状態のエネルギー $E^{(0)}$ は,(14.38)でn = 1と置いて得られ,エネルギーの1次近似 $E^{(1)}$ は,0次近似の波動 関数に対するポテンシャルVの期待値で求められる。その結果, $E^{(0)} = 2E_Z^{(0)}$, $E^{(1)} = -(5/(4Z))E_Z^{(0)}$ となる(摂動論の章を参照)。

励起状態

ヘリウム原子の励起状態は無数にあるが,ここでは,一方の電子が100の1粒子状態にと どまり,他方が nlm の1粒子状態に入る場合を考える。非摂動の波動関数は粒子座標の交 換に対して対称な関数と反対称な関数がある:

$$u_{100}(\boldsymbol{x}_1)u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_2) \pm u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_1)u_{100}(\boldsymbol{x}_2)$$
(14.41)

2電子系のエネルギーを, 摂動の1次までの範囲で, $E = E^{(0)} + E^{(1)}$ として,第1項は摂動の0次のエネルギー $E^{(0)} = E_1 + E_n$ であり, 波動関数の対称性には依存しない。1次の摂動項はポテンシャル V の期待値であり,2つの動径積分で表される: $E^{(1)} = I \pm J$ 。ここに,

$$I = \int d^3 x_1 \int d^3 x_2 |u_{100}(\boldsymbol{x}_1)|^2 \frac{\alpha \hbar c}{r_{12}} |u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_2)|^2$$
(14.42)

$$U = \int d^3x_1 \int d^3x_1 \, u_{100}(\boldsymbol{x}_1) u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}_1) \frac{\alpha \hbar c}{r_{12}} \, u_{100}^*(\boldsymbol{x}_2) u_{n\ell m}^*(\boldsymbol{x}_2)$$
(14.43)

で定義され, I は直接積分, J は交換積分と呼ばれる。直接積分は明らかに正であるが, 交換積分も一般に正であることが示せる。

相互作用ポテンシャルの期待値 $I \pm J$ の複合のうち, + が対称な場合, - が反対称な場合である。空間波動関数が対称な場合,スピン波動関数は反対称な1重項(S = 0)であり, パラヘリウム(parahelium)と呼ばれる。パラヘリウムでは2個の電子が接近する確率が大



図 14.4: ヘリウム原子の (1s)(nl) 配位のエネルギー分岐

きいので, 斥力ポテンシャルの効果が大きく, 従って, エネルギーが高くなる。一方, 空間 波動関数が反対称な場合, スピン波動関数は対称な3重項(S=1)であり, オルソヘリウム(orthhelium)と呼ばれる。オルソヘリウムでは空間波動関数が反対称な2個の電子が接 近する確率は小さく, エネルギーは低い。エネルギーの分岐を模式的に 図 14.4 に示す。