

分子科学アーカイブス

AC0014

## 直線分子における鏡映操作と $\Sigma^-$ 項について

### The reflection operation and the $\Sigma^-$ term of linear molecules

山川紘一郎, 杉本敏樹, 福谷克之 著

公開日 2010年 12月 17日 第1版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

#### 著者紹介



山川紘一郎 (やまかわ こういちろう)

所属：東京大学生産技術研究所

専門分野：表面界面物性



杉本敏樹 (すぎもと としき)

所属：東京大学生産技術研究所

専門分野：表面・原子分子物理



福谷克之 (ふくたに かつゆき)

所属：東京大学生産技術研究所

専門分野：表面界面物性

Abstract:

The  $\Sigma^-$  term of linear molecules changes its sign under the reflection operations with respect to any reflection planes that include the molecular axis. In this article, we describe the transformation properties of electronic terms under the symmetry operations by using the group theory. Whereas one-electron states cannot be the  $\Sigma^-$  term,  $n(\geq 2)$ -electron states can be  $\Sigma^-$  terms. We show that a  $\Sigma^-$  term is constructed of one-electron orbitals.

Keywords:

linear molecule, reflection operation,  $\Sigma^-$  term, slater determinant

## 1 序

分子の状態は、原子核系の波動関数および電子系の波動関数の 2 つの積で近似的に表され、後者は電子項と呼ばれる。電子項は、分子固有の対称操作に対する変換性により分類される。直線分子の場合、その対称操作の一部として「分子軸を通る任意の面に関する鏡映操作」がある。すなわち、鏡映操作の前後でハミルトニアンは不変である。したがって、エネルギーについて縮退していない電子項は、この鏡映操作について符号が不変もしくは逆転するかのいずれかであり、各々に対応して + 項、- 項と呼ばれる。しかし、分子軸を通る無数の面について符号が逆転するような関数とはどのようなものだろうか。これが本稿の主題である。

多くの分子の基底状態は + 項であるが、酸素分子は例外で、基底状態は - 項である。その他の対称操作についての変換性や、スピン多重度も考慮して、酸素分子の基底状態は  ${}^3\Sigma_g^-$  と表される。添え字  $g$  は、分子の反転中心に関する反転で符号が変化しないことを示し (変化する場合は  $u$ )、等核二原子分子である酸素分子が反転中心をもつことからくる分類である。添え字の  $3$  は、スピン 3 重項であることを示す。このことは、酸素分子が基底状態において磁気双極子をもつことに関連して広く認識されている。一方、酸素分子の基底状態が - 項であることは、あまり注目されていない。

- 項を考察する準備として、まず 2 節において直線分子の性質を概観する。3 節では群論を用いて電子項の分類を行う。この 3 節において、縮退していない  $\Sigma$  項のみが +, - の区別をなし得ることが示され、それぞれ  $\Sigma^+$  項,  $\Sigma^-$  項と呼ばれる。この点は、誤解がされやすいので特に注意を要する。わかりやすい例として、電子を 1 つだけもつ直線分子イオンを考えよう。Figure 1 に示すように、分子軸方向に  $z$  軸をとり、円筒座標  $(\rho, z, \phi)$  を用いて電子の座標を表す。電子項のうち  $\phi$  に依存する部分が  $\psi_\phi = \sin \phi$  であるとする。鏡映操作は  $\rho, z$  を変化させず、鏡映操作による変換性は  $\phi$  に依存する部分である  $\psi_\phi = \sin \phi$  のみで決まる。電子項の  $\phi$  依存性を示したのが Figure 2 である。 $\phi$  を  $\xi$  軸からの角度にとり、原点からの距離が  $\psi_\phi$  の大きさを表す。実線は符号が +, 破線は符号が - であることを表している。この電子項は  $xz$  面についての鏡映では符号を変えるが、 $yz$  面についての鏡映では符号を変えない。よって、上述した「分子軸を通る任意の面について」という条件を満たしておらず、この電子項は - 項ではない。より一般的に、1 電子項は - 項とはなりえないことが 4.1 節において示される。ただし、1 電子項を扱う際には、暗黙のうちに直線分子イオンが考えられている。4.2 節, 4.3 節においては、2 電子以上の場合での  $\Sigma^-$  項を、1 電子軌道を用いて構成する。4.4 節では、具体的な例として酸素分子の基底状態を考察する。

## 2 直線分子の電子項

本稿でいう電子項とは、原子核を固定して得られる、電子系の波動関数を指すものとする。直線分子を考えると、原子核は一直線上に固定されるものとする。本節においては、この電子項の性質を概観する。以下において電子項の具体的な関数形が与えられる場合、表記の簡略化のため、規格化定数は省略されていることに注意してほしい。また、 $\hbar = 1$  とする。

直線分子では軸対称性があるために  $z$  軸方向 (分子軸と平行に  $z$  軸をとる) の軌道角運動量が保存される。その絶対値を  $\Lambda$  とし、 $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  の電子項を各々  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  と名付ける。 $\Lambda \geq 1$  の電子項は、軌道角運動量  $z$  成分の正負により二重に縮退している<sup>1</sup>。

次に、電子項の具体的な表式を見ていく。Figure 1 に示すように、 $i$  番目の電子の座標を、円筒座標系を用い

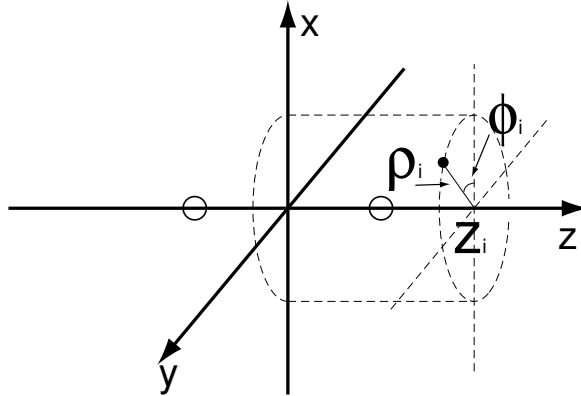


Figure 1 The cylindrical coordinate system. Open circles denote two nuclei of a diatomic molecule.

て  $(\rho_i, z_i, \phi_i)$  と表す。まず、座標変換  $\phi'_1 = \phi_1, \phi'_j = \phi_j - \phi_1 (j \geq 2)$  を行う。 $\phi'_j$  は 1 番目の電子の方位から測った  $j$  番目の電子の方位角を表し、 $\phi'_1$  の変化は、系全体の分子軸回りの回転を表すことがわかる。 $\Lambda = 0$  の場合は、軸対称性により電子項は  $\phi'_1$  に依存しない。一方、 $\Lambda \neq 0$  の場合には、縮退した電子項は

$$\Psi_{e1} = \zeta e^{i\Lambda\phi'_1} \quad (1)$$

$$\Psi_{e2} = \bar{\zeta} e^{-i\Lambda\phi'_1} \quad (2)$$

と書き表せる<sup>2,3</sup>。 $\zeta, \bar{\zeta}$  は  $\phi'_1$  以外の変数  $\rho_i, z_i, \phi'_j (j \geq 2)$  に依存する関数であり、 $\bar{\zeta}$  は  $\zeta$  において  $\phi'_j (j \geq 2)$  の符号のみを変えた関数である。

関数  $\Psi_{e1}$  に鏡映操作を適用してみよう。Figure 3 に示すように、 $xz$  面とのなす角  $\phi_0$  により鏡映面を指定する。鏡映操作により、 $\rho_i, z_i$  は変化せず、方位角のみ  $\phi_i \rightarrow \phi_i^r$  と変化する。鏡映の性質から  $\phi_0 = \frac{\phi_i + \phi_i^r}{2}$  であり、 $\phi_i^r = 2\phi_0 - \phi_i$  が成り立つ。同様に、 $\phi'_i \rightarrow \phi_i^r$  のように変換を書き表すと、 $\phi_1^r = 2\phi_0 - \phi_1$ 、 $\phi_j^r = -\phi'_j (j \geq 2)$  となる。よって、 $\phi_0 = 0$  で指定される鏡映面についての鏡映操作により、 $\Psi_{e1}$  は  $\Psi_{e2}$  に移る。ここで、 $\Psi_{e1}, \Psi_{e2}$  の線形結合を用いて、

$$\Psi_{eI} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{e1} + \Psi_{e2}) \quad (3)$$

$$\Psi_{eII} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{e1} - \Psi_{e2}) \quad (4)$$

という 2 つの電子項を新たに定義する。鏡映操作を施すと、 $\phi_0 = 0$  においてのみ、 $\Psi_{eI}$  は不変、 $\Psi_{eII}$  は符号を変えることがわかる。つまり、特定の面に対する鏡映操作においてのみ  $+/-$  の性質をもち、これらは + 項、- 項にはなっていない。この点は次節において再び注目する。

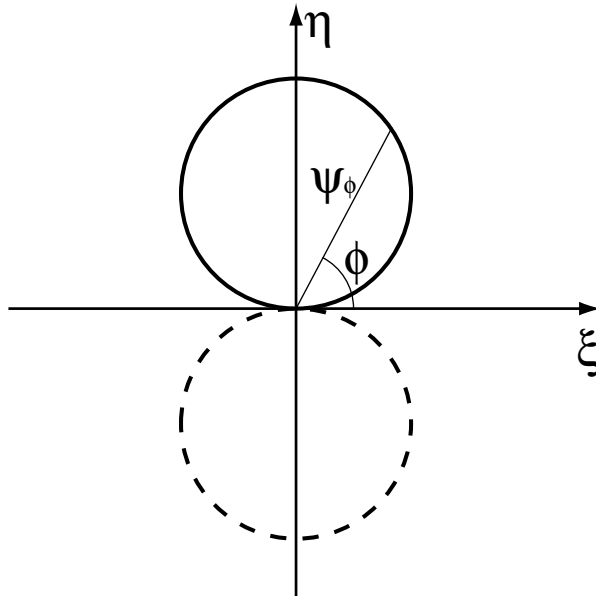


Figure 2 A polar coordinate representation of a  $\phi$  dependent term,  $\psi_\phi = \sin \phi$  of an electronic term of a diatomic molecule. The solid/broken line shows the sign of  $\psi_e$  is positive/negative.

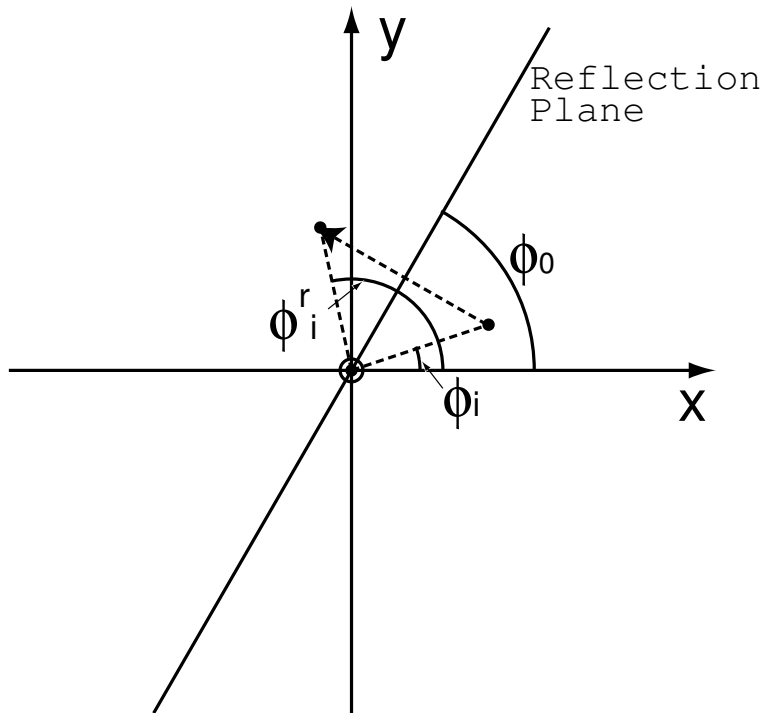


Figure 3 A reflection plane and reflection operation. The double circle denotes the z-axis, and the filled circles denote an electron.

### 3 既約表現による電子項の分類

対称操作における変換の性質による電子項の分類は、群論を用いると見通しよく行える。ただし、本節での議論は次節以降に直接必要ではないので、群論に馴染みのない方はとばしていただいて構わない。

まず、直線分子の属する点群は、反転中心をもたない場合  $C_{\infty v}$  となる。反転中心をもつ場合は  $D_{\infty h}$  に属し、 $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$  となることより、反転中心をもたない場合から簡単に一般化できる。ただし、点群  $C_i$  は恒等変換  $I$  および反転  $i$  の 2 つの元からなる群である。以下では反転中心を持たない直線分子を扱うことにする。 $C_{\infty v}$  に含まれる元は、恒等変換  $I$ 、分子軸周りの任意の角  $\phi$  の回転  $C_{\infty}^{\phi}$ 、分子軸を通る無数の鏡映面に関する鏡映  $\sigma_v$  である。回転軸を通る鏡映面が存在するために、 $C_{\infty}^{\phi}$  と  $C_{\infty}^{-\phi}$  は同じ類に属する<sup>4</sup>。また、無数の鏡映面は、 $C_{\infty}$  軸まわりの回転で互いに重ねることができるので、全ての鏡映操作は同じ類に属する。Table 1 は、点群  $C_{\infty v}$  の指標表である<sup>5</sup>。 $2C_{\infty}^{\phi}$  という類には、 $0 < \phi < \pi$  では、 $C_{\infty}^{\phi}$  及び  $C_{\infty}^{-\phi}$  の 2 つの元が含まれており、 $\phi = \pi$  では、 $C_{\infty}^{\phi}$  の 1 つの元のみ含まれる。 $\infty\sigma_v$  は無数の元からなる類である。

点群  $C_{\infty v}$  には、無数の類があることに対応して、無数の既約表現がある。このうち、 $\Sigma^+$ 、 $\Sigma^-$  は 1 次元表現、それ以外は 2 次元表現となっている。電子項は、これらの既約表現のうちの 1 つの基底となり、前節で示した、軌道角運動量の  $z$  成分による電子項の分類に対応する。ちなみに反転中心をもち、直線分子が点群  $D_{\infty h}$  に属する場合、電子項は  $C_{\infty v}$  の既約表現の基底となると同時に、 $C_i$  の既約表現の基底となる。Table 2 は点群  $C_i$  の指標表である<sup>5</sup>。

ここで、鏡映による変換性に再び着目しよう。上述したように、無数の鏡映操作はすべて同じ類に属し、これらの指標はすべて等しい。よって、1 次元表現の場合は指標は表現そのものとなることに注意すると、次の主張が成り立つ。「 $\Sigma$  項は、軸を通るある 1 つの面についての鏡映で符号が変わらない ( 変わる ) ならば、軸を通る任意の面についての鏡映で符号が変わらない ( 変わる ) 」つまり、 $\Sigma$  項は、ある 1 つの面での鏡映を調べれば、 $\Sigma^+$  か  $\Sigma^-$  かを調べることができる。

一方、2 次元表現の場合はこの議論が成り立たないことに注意してほしい。わざわざこれを指摘するのは、 $\Pi^+$ 、 $\Pi^-$ 、 $\Delta^+$ 、 $\Delta^-$ 、... 項という誤解を招きうる表記がしばしば用いられるためである。この場合の +、- は、

Table 1 The character table of the point group  $C_{\infty v}$ .

$C_{\infty v}$	$I$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$
$\Sigma^+$	1	1	1
$\Sigma^-$	1	1	-1
$\Pi$	2	$2 \cos \phi$	0
$\Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	0
...	...	...	...

Table 2 The character table of the point group  $C_i$ .

$C_i$	$I$	$i$
$A_g$	1	1
$A_u$	1	-1

ある一つの面についての鏡映による関数の符号の変化を表しており、 $\Sigma$  項のように任意の面での鏡映による符号の変化を表しているわけではない。このことは前節の最後で触れたが、あらためて確認してみよう。

$$\sigma_{v'} = C_{\infty}^{\phi} \sigma_v C_{\infty}^{-\phi} \quad (5)$$

という関係に着目する。ここで、 $\sigma_{v'}$  と  $\sigma_v$  の鏡映面は角度  $\phi$  をなす。式 (5) は  $\sigma_{v'}$  と  $\sigma_v$  が同じ類に属することを保証している。対称操作としては  $C_{\infty}^{\phi}$  と  $\sigma_v$  は可換ではない。では、表現を考えるとどうだろうか。ある対称操作  $\alpha$  の表現を  $R(\alpha)$  と表すものとする。1次元表現の場合には  $R(C_{\infty}^{\phi})$  と  $R(\sigma_v)$  は可換となり、 $R(\sigma_v)$  と  $R(\sigma_{v'})$  は同じ表現となる。その表現が  $+1$  の場合には基底は  $\Sigma^+$  項、表現が  $-1$  の場合は基底は  $\Sigma^-$  項である。一方、2次元表現では  $R(C_{\infty}^{\phi})$  と  $R(\sigma_v)$  は可換になる必要性がない。実際に式 (1), (2) の  $\psi_{e1}, \psi_{e2}$  を基底とする2次元表現を考えてみよう。 $\sigma_v$  面として  $xz$  面をとると、 $R(\sigma_v)$  は  $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  となる<sup>6</sup>。つまり、 $xz$  面についての鏡映で回転方向が逆転することに対応して、2つの基底関数は互いに他方に移る。 $R(C_{\infty}^{\phi})$  は  $\begin{pmatrix} e^{i\Lambda\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\Lambda\phi} \end{pmatrix}$  となる。式 (5) を用いると  $xz$  面と角  $\phi$  をなす面による鏡映操作  $\sigma_{v'}$  の表現  $R(\sigma_{v'})$  は

$$\begin{aligned} R(\sigma_{v'}) &= \begin{pmatrix} e^{i\Lambda\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\Lambda\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\Lambda\phi} & 0 \\ 0 & e^{i\Lambda\phi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & e^{2i\Lambda\phi} \\ e^{-2i\Lambda\phi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

となる。ただし、 $0 \leq \phi < \pi$  とする。この行列の固有値は  $\pm 1$  である。基底の変更により、 $R(\sigma_{v'})$  の対角化を行う。 $URU^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  となるようなユニタリー行列  $U$  は、

$$U(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i(\Lambda\phi+\delta_1)} & e^{i(\Lambda\phi-\delta_1)} \\ -e^{-i(\Lambda\phi+\delta_2)} & e^{i(\Lambda\phi-\delta_2)} \end{pmatrix} \quad (6)$$

と求まる。 $\delta_1, \delta_2$  は、任意の位相因子である。このユニタリー行列によって基底の変更を行うと、新たに基底となった2つの電子項は、 $\sigma_{v'}$  面についての鏡映でそれぞれ  $+, -$  と変換する。しかし、 $\phi$  の値が異なるときには、 $\delta_1, \delta_2$  の値を調節したとしても  $U(\phi)$  を等しくとれない。よって、軸を通る任意の面についての鏡映に対して、 $+, -$  となるようには基底は選べないことがわかる。つまり、任意の鏡映に対する変換性として  $+ 項, - 項$  を定義すると、この分類は  $\Sigma$  項にのみ適用できることがわかる。

以上、2節、3節の議論から、直線分子の電子項は  $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \dots$  のいずれかに分類されることがわかった。しかし、 $\Sigma^-$  の電子項が実際にとりえるかどうかについてはいまだ示されていない。次節からは、直観的には理解しがたい  $\Sigma^-$  項がどのようなものなのかを、1電子軌道を基に考えていく。

## 4 $\Sigma^-$ 項

### 4.1 1電子の場合

まず、1電子項は  $\Sigma^-$  項とはなりえないことを示す。空間中に1つの点を任意にとり、点  $A$  と名付ける。点  $A$  のとり方によらず、分子軸と点  $A$  を通る面  $S_A$  が少なくとも1つとれる。面  $S_A$  は分子軸を通るので鏡映面である。1電子項  $\Psi_e$  が  $\Sigma^-$  項であると仮定すると、面  $S_A$  に関する鏡映操作で符号を変えねばならないため、電子が点  $A$  にある確率振幅は0でなければならない。点  $A$  のとり方は任意であるので、全ての点で確率振幅が0となることが要求され、仮定が誤っていることがわかる。よって、1電子項は  $\Sigma^-$  項にはなりえない。

以上の議論は2電子以上で成立しないことはすぐわかる。軸と2つ以上の点は一般には1つの平面にはの

らない。空間中に点  $A_1, A_2, \dots, A_n (n \geq 2)$  をとると、これらの点全てと分子軸が同一平面にのる場合のみ、上の議論と同様にして、 $\Sigma^-$  項では  $\Psi_e(A_1, A_2, \dots, A_n) = 0$  となる必要が生じる。ただし、 $\Psi_e(A_1, A_2, \dots, A_n)$  は、電子  $1, 2, \dots, n$  が位置  $A_1, A_2, \dots, A_n$  にある確率振幅を表す。よって、1 電子の場合のように、あらゆる変数の値で  $\Psi_e$  が 0 となる必要はなく、 $\Psi_e$  が  $\Sigma^-$  項であるという仮定との間に矛盾は生じない。

実際に、2 電子以上の場合に  $\Sigma^-$  項が構成できることは、以下に示される。

## 4.2 2 電子の場合

次に 2 電子項を考察する。以下のような電子項を考えよう。

$$\Psi_e = \{\psi_1(1)\psi_2(2) \pm \psi_1(2)\psi_2(1)\}(e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)})\chi_{\text{spin}} \quad (7)$$

$\psi_j(k)$  は 2 節で導入した円筒座標  $\rho, z$  の関数で、 $j$  は 2 つの関数を区別し、 $k = 1, 2$  は、 $\rho_1, z_1$  及び  $\rho_2, z_2$  をそれぞれまとめて表す。 $\lambda = 1, 2, 3 \dots$  である。また、後の議論のためにここでは 2 電子の合成スピンの固有関数  $\chi_{\text{spin}}$  を導入している。複合において + を選ぶ際には、スピン関数として 2 電子の交換に対して対称なスピン 3 重項をとり、- を選ぶ際には逆に、スピン 1 重項をとれば、2 電子の交換に対する反対称性が満たされている<sup>7</sup>。式 (7) を展開して得られる各項は、演算子  $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_1} + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi_2}$  を作用させると 0 になる。すなわち、各項の軌道角運動量  $z$  成分が 0 となっているので、 $\Psi_e$  は  $\Sigma$  項である。

では、鏡映操作による変換性を調べてみよう。2 節の結果より、軸を通る面についての鏡映により変化を受けるのは方位角  $\phi$  に依存する項のみであり、 $\phi_1 \rightarrow 2\phi_0 - \phi_1, \phi_2 \rightarrow 2\phi_0 - \phi_2$  と変換するため、鏡映面を指定する角  $\phi_0$  によらず  $\phi_1 - \phi_2 \rightarrow \phi_2 - \phi_1$  と変換する。したがって、 $\Psi_e$  は  $\Psi_e \rightarrow -\Psi_e$  と変換することがわかる。以上から、 $\Psi_e$  は  $\Sigma^-$  項であることがわかる。 $\Psi_e$  が  $\rho, z$  に依存する項、 $\phi$  に依存する項、スピン項の 3 つの積で表せているとき、各項は 2 電子の交換について対称もしくは反対称にならねばならないが、特に  $\phi$  に依存する項を電子交換について反対称にとることで、 $\Sigma^-$  項が可能になっている。

式 (7) はスレーター行列式の線形結合として表されることを指摘しておく。複合のうち + をとり、スピン関数として例えば  $\alpha(1)\alpha(2)$  をとると、式 (7) は

$$\Psi_e = \begin{vmatrix} \psi_1(1)e^{i\lambda\phi_1}\alpha(1) & \psi_2(1)e^{-i\lambda\phi_1}\alpha(1) \\ \psi_1(2)e^{i\lambda\phi_2}\alpha(2) & \psi_2(2)e^{-i\lambda\phi_2}\alpha(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_1(1)e^{-i\lambda\phi_1}\alpha(1) & \psi_2(1)e^{i\lambda\phi_1}\alpha(1) \\ \psi_1(2)e^{-i\lambda\phi_2}\alpha(2) & \psi_2(2)e^{i\lambda\phi_2}\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (8)$$

と書ける。ただし、見通しを良くするために、本稿では反対称化演算子  $\mathcal{A}$  を用いた表記

$$\Psi_e = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\psi_2(2)(e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)})\alpha(1)\alpha(2)\} \quad (9)$$

を採用する<sup>8</sup>。一方、式 (7) で複合の - をとった場合は、スピン関数は  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$  となり、4 つのスレーター行列式の線形結合で表され、反対称化演算子を用いれば、

$$\Psi_e = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\psi_2(2)(e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)})\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\} \quad (10)$$

と書き表される。

式 (7) の電子項は、1 電子軌道をもとに構成されている。1 電子軌道の角運動量  $z$  成分を  $\lambda_i$  で表し、 $\lambda_i$  の絶対値に応じて、1 電子軌道を  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  と名付ける。 $\pi, \delta, \dots$  はそれぞれ二重に縮退している。2 電子項を取り扱った式 (7) は、 $\lambda > 0$  として、 $(\lambda_1, \lambda_2) = (\lambda, -\lambda)$  および  $(\lambda_1, \lambda_2) = (-\lambda, \lambda)$  に相当している。 $\lambda = 1, 2, \dots$  に対応して、電子配置は  $\pi\pi, \delta\delta, \dots$  となっている。また、式 (7) において特に  $\psi_1 = \psi_2$  ならば<sup>9</sup>、対応する電子配置は  $\pi^2, \delta^2, \dots$  と書かれる。この場合は、縮退している 2 つの軌道を 2 電子が 1 つずつ占める状況に対応している。



### 4.3 3 電子以上の場合

4.1 節, 4.2 節では 1 電子, 2 電子の場合のみを考察したが, 3 電子以上の場合はどうなるだろうか。簡単のため, 3 電子の場合から始めよう。次のような電子項を考える。

$$\Psi_e = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)(e^{i(\lambda_1\phi_1+\lambda_2\phi_2+\lambda_3\phi_3)} - e^{-i(\lambda_1\phi_1+\lambda_2\phi_2+\lambda_3\phi_3)})\chi_{\text{spin}}\} \quad (11)$$

1, 2, 3 は座標  $(\rho_1, z_1), (\rho_2, z_2), (\rho_3, z_3)$  をそれぞれまとめて表す。 $\Sigma$  項であることから,  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$  ( $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$  の場合は  $\Psi_e = 0$  となってしまうため除く) が成立する。ここでも 4.2 節同様, 1 電子軌道をもとにして電子項を構成している。 $\chi_{\text{spin}}$  は全スピンの固有関数を表す。スピン関数にも反対称化演算子がかかることに注意してほしい。2 電子の場合では最終的にスピン部分がくりだせ, 軌道部分とスピン部分の積で書き表されるが, 3 電子以上では一般にはそうならない。これは, 3 電子以上の場合全スピンの固有関数が電子交換について対称でも反対称でもないことがありうるという事情による (補遺 6.1)。

式 (11) は, 反対称化演算子により, まず電子の交換に対する反対称性は満たされている。また,  $\Psi_e$  は全スピンの固有状態にもなっている (補遺 6.2)。 $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$  の条件は, 電子系の軌道角運動量  $z$  成分が 0 であることを保証している。Figure 3 の鏡映面を用いて, この項の鏡映操作による変換性を調べよう。 $\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2 + \lambda_3\phi_3 \rightarrow \lambda_1(2\phi_0 - \phi_1) + \lambda_2(2\phi_0 - \phi_2) + \lambda_3(2\phi_0 - \phi_1) = -(\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2 + \lambda_3\phi_3)$  と変換することから<sup>10</sup>, 式 (11) の  $\Psi_e$  は  $-\Psi_e$  と変換され,  $\Sigma^-$  項を表していることがわかる。

以上の考察は, 容易に 4 電子以上の場合に適用できる。一般に 2 電子以上において, 式 (12) に示すような  $\Sigma^-$  項を構成できる。

$$\Psi_e^- = \mathcal{A}\left\{\left\{\left(\prod_{k=1}^n \psi_k(k)\right)\left(e^{i(\sum_{k=1}^n \lambda_k \phi_k)} - e^{-i(\sum_{k=1}^n \lambda_k \phi_k)}\right)\right\}\chi_{\text{spin}}\right\} \quad \left(\sum_{k=1}^n \lambda_k = 0\right) \quad (12)$$

$\lambda_k$  がすべて 0 である場合は, 右辺が恒等的に 0 となるため除かれる。同じ電子軌道に 2 つの電子が入る場合は特別な注意を要する。たとえば  $\lambda_1 = \lambda_2$  かつ  $\psi_1 = \psi_2$  が成立する場合には, 同一の軌道に入る 2 電子の合成スピンは 0 でなければならない (補遺 6.1 及び補遺 6.3)。表 2 に, いくつかの電子配置と, 得られる  $\Sigma^-$  項を  $\Sigma^+$  項とともにまとめた。はじめの 4 つは 2 電子の場合の例, 下の 5 つは 3 電子以上の場合の例である。括弧の中の数字は, その項がいくつあるかを明示している。

本稿ではあまり触れてこなかったが,  $\Sigma^+$  項も, 1 電子軌道を用いて同じように書き表せ, 次のようになる。

$$\Psi_e^+ = \mathcal{A}\left\{\left\{\left(\prod_{k=1}^n \psi_k(k)\right)\left(e^{i(\sum_{k=1}^n \lambda_k \phi_k)} + e^{-i(\sum_{k=1}^n \lambda_k \phi_k)}\right)\right\}\chi_{\text{spin}}\right\} \quad \left(\sum_{k=1}^n \lambda_k = 0\right) \quad (13)$$

$\Sigma^+$  項の場合は, 全ての  $\lambda_k$  が 0 であってもよい。1 電子の場合も, 反対称化演算子を除いて考えれば, 式 (13) の中に含まれているといえる。同一の軌道に 2 つの電子が入る場合の条件は,  $\Sigma^-$  項の場合と同様, 2 電子の合成スピンは 0 でなければならない (補遺 6.1 及び補遺 6.3)。 $\Sigma$  項をつくる電子配置  $\pi^2, \delta^2, \pi^2\sigma, \pi^2\sigma\sigma$  などのように, 軌道角運動量  $z$  成分の符号のみが異なり, 縮退している 2 つの軌道を 2 電子が 1 つずつ占める場合を考えよう。 $\Sigma^+$  項においては, これら 2 つの軌道を占める電子の合成スピンは 0 でなければならない (補遺 6.1 及び補遺 6.3)。合成スピンの 1 であるとスピン部分  $\chi_{\text{spin}}$  がこれら 2 つの電子の交換について対称となるため, 反対称化演算子がかかる 2 つの項からの寄与が打ち消し合い,  $\Psi_e$  は恒等的に 0 になってしまう。実際に表 2 を見ると,  $\pi^2, \delta^2, \pi^2\sigma, \pi^2\sigma\sigma$  の電子配置では,  $\Sigma^+$  項は, 最大のスピン多重度をとれないことがわかる。スピン多重度が最大になるときは, スピン関数はあらゆる 2 電子の交換について対称になるからである。

Table 3 Examples of the  $\Sigma^-$  terms and the  $\Sigma^+$  terms <sup>2</sup>.

Electron configurations	The $\Sigma^-$ terms and the $\Sigma^+$ terms
$\pi\pi$	$^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\delta\delta$	$^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\pi^2$	$^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+$
$\delta^2$	$^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+$
$\pi\pi\delta$	$^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+$
$\pi^2\sigma$	$^2\Sigma^-, ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^+$
$\pi^2\delta$	$^2\Sigma^-, ^2\Sigma^+$
$\pi^2\sigma\sigma$	$^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-(2), ^5\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\pi^3\pi$	$^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$

#### 4.4 具体例:酸素分子の基底状態

具体例として酸素分子の基底状態  $^3\Sigma_g^-$  を考察しよう。電子配置は、 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$  である。よって、式 (12) は

$$\begin{aligned} \Psi_e^- = \mathcal{A}\{ & (\psi_{1\sigma_g}(1)\psi_{1\sigma_g}(2)\dots\psi_{1\pi_g}(15)e^{i\phi_{15}}\psi_{1\pi_g}(16)e^{-i\phi_{16}} \\ & - \psi_{1\sigma_g}(1)\psi_{1\sigma_g}(2)\dots\psi_{1\pi_g}(15)e^{-i\phi_{15}}\psi_{1\pi_g}(16)e^{i\phi_{16}})\chi_{\text{spin}} \} \end{aligned} \quad (14)$$

となる。やはり、 $\psi$  は 1 電子軌道のうち  $(\rho, z)$  に依存する部分を示す。反対称化演算子がかかる  $\{\}$  の中身を見てみよう。酸素分子の基底状態は  $\Sigma$  項であるので、電子 15, 16 は、 $1\pi_g$  軌道のうち、軌道角運動量  $z$  成分の正負が異なる軌道を 1 つずつ占める。一方、 $\chi_{\text{spin}}$  は、電子 1, 2, ..., 14 の合成スピン 0 のスピン関数である  $\chi_{1,2,\dots,14}$  と電子 15, 16 の合成スピン関数  $\chi_{15,16}$  を用いて

$$\chi_{\text{spin}} = \chi_{1,2,\dots,14}\chi_{15,16} \quad (15)$$

と書き表せる (補遺 6.3)。フントの規則によると、縮退した  $1\pi_g$  軌道を 2 つの電子が占めるとき、スピン多重度の大きな状態の方がエネルギーは低くなる。この規則通り、酸素分子の基底状態はスピン 3 重項となり、 $\chi_{15,16}$  は合成スピン 1 のスピン関数となる。以上から、式 (12) は  $^3\Sigma^-$  項を表すことがわかる。さらに、等核二原子分子であるため反転対称性が加わる。1 電子軌道が反転で不変なら +1, 符号が変わるなら -1 を、電子が占める 16 の軌道についてすべて掛け合わせると、結果は +1 である。よって、 $^3\Sigma_g^-$  項を表している。

では、同様に式 (13) に従って  $\Sigma^+$  項をつくるとどうなるだろうか。

$$\begin{aligned} \Psi_e^+ = \mathcal{A}\{ & (\psi_{1\sigma_g}(1)\psi_{1\sigma_g}(2)\dots\psi_{1\pi_g}(15)e^{i\phi_{15}}\psi_{1\pi_g}(16)e^{-i\phi_{16}} \\ & + \psi_{1\sigma_g}(1)\psi_{1\sigma_g}(2)\dots\psi_{1\pi_g}(15)e^{-i\phi_{15}}\psi_{1\pi_g}(16)e^{i\phi_{16}})\chi_{\text{spin}} \} \end{aligned} \quad (16)$$

しかし、これは電子 15, 16 の交換に着目すると、2 つの項からの寄与が完全に打ち消し合っただけで恒等的に 0 となることになる。つまり、 $^3\Sigma^+$  項は成立しないことがわかる。この結果は、表 2 からわかるように、2 電子系での電子配置  $\pi\pi$  の場合の結果と全く同様である。つまり、成立しうる項を考える際には、スピン 1 重項を形成して軌道を完全に占有している電子ペアは除いて考えてよいことがわかる。

## 5 まとめ

本稿では、普段あまり注目されない直線分子における鏡映操作と、それによる変換性で特徴付けられる  $\Sigma^+$  項、 $\Sigma^-$  項という電子項に焦点をあてた。 $\Sigma^+$  項は容易にその描像が得られるのに対し、 $\Sigma^-$  項は直観的に理解することが難しい。その理由は、4.1 節で述べたように 1 電子項は  $\Sigma^-$  とはなりえないからである。2 電子以上の場合には、2 電子の交換に対して反対称、全スピンの固有状態、軌道角運動量の  $z$  成分が 0、分子軸を通る任意の面についての鏡映で符号が反転する、というすべての条件を満たす電子項は、1 電子軌道によって式 (12) のように構成でき、スレーター行列式の線形結合の形に表されることがわかった。

## 6 補遺

### 6.1 3電子以上の場合におけるスピン関数

3電子以上では、全スピン  $S$  とその  $z$  方向射影値  $S_z$  はスピン状態を指定するのに十分な量子数の組をなさない<sup>11</sup>。言い換えれば、同じ  $S, S_z$  を持ちながらスピン状態は異なることがありえる。このことを3電子の場合に具体的に見てみよう。 $S, S_z$  の固有状態は以下ようになる。

$$S = \frac{3}{2} : \begin{cases} \alpha\alpha\alpha & (S_z = \frac{3}{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\{\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\} & (S_z = \frac{1}{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\{\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha\} & (S_z = -\frac{1}{2}) \\ \beta\beta\beta & (S_z = -\frac{3}{2}) \end{cases}$$

$$S = \frac{1}{2} : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}}\{2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\} & (S_z = \frac{1}{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{6}}\{-2\beta\beta\alpha + (\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta)\} & (S_z = -\frac{1}{2}) \end{cases} \quad S = \frac{1}{2} : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) & (S_z = \frac{1}{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta) & (S_z = -\frac{1}{2}) \end{cases}$$

ただし、1電子スピン関数3つの積において、その引数は左から電子1, 2, 3のスピン座標をとるものとする。例えば、 $\alpha\alpha\beta$  であれば  $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$  を意味する。実際に、 $S = \frac{1}{2}$  は、スピン多重度の他に2重に縮退している。これを、スピン多重度と区別するために、縮重度が2であるここでは表現する。スピン多重度及び縮重度を考慮すれば、3電子系において一次独立なスピン関数の数は  $4 + 2 \times 2 = 2^3$  となり、個々の電子スピンの  $z$  成分を対角化する基底を選ぶ場合と矛盾しない。

ここで、 $S = \frac{1}{2}$  の縮重について考察しよう。電子1, 2の合成スピンを  $S_{1,2}$  と表すと、 $S_{1,2} = 0, 1$  の二つの値がとりうる。 $S_{1,2} = 0$  の場合、電子3のスピン  $s_3 = \frac{1}{2}$  と合成して、全スピン  $S = \frac{1}{2}$  が得られる。一方、 $S_{1,2} = 1$  からは、 $s_3 = \frac{1}{2}$  と合成して、全スピン  $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  が得られる。このように、 $S = \frac{1}{2}$  の縮重は  $S_{1,2}$  の値によって区別できる。実際、上に挙げたスピン関数はこのような合成の手続きに従って得られる。

さて、ここで電子交換についての対称性を考えてみよう。 $S = \frac{3}{2}$  のスピン関数はすべて、電子交換について対称になっている。一方、 $S = \frac{1}{2}$  のスピン関数はあらゆる電子の交換を考えると、対称にも反対称にもなっていない。試みに、 $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}$  のスピン関数の1つ  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$  において電子2, 3を交換してみると、

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\{2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\} + \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad (17)$$

となり、 $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}$  の2つのスピン関数の線形結合で表されている。よって、この新たなスピン関数も  $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}$  の固有関数である。実はこのことは、上で縮重度を考察した際に用いた方法を思い出せば、当然であることがわかる。すなわち、電子2, 3を交換して出てくるスピン関数は、まず電子1, 3のスピンから合成スピン  $S_{1,3} = 0$  得、続いて電子2のスピンと合成して  $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}$  を得るという手順によって求められるスピン関数に他ならない。つまり、 $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}, S_{1,3} = 0$  のスピン関数を表しており、これは  $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}, S_{1,2} = 0$  のスピン関数と  $S = \frac{1}{2}, S_z = \frac{1}{2}, S_{1,2} = 1$  のスピン関数の線形結合で表すことができる。以上の結果を任意の電子の交換に一般化すれば、縮重している3電子以上のスピン関数の1つに反対称化演算子を作用させると、縮重しているスピン関数の線形結合が得られるといえる。

## 6.2 3 電子以上の場合における電子項

補遺 6.1 での議論を基に、あらゆる電子の交換に対して反対称で、かつ全スピン及びその  $z$  成分の固有状態であるような電子項を構成する方法を述べる<sup>11</sup>。  $n$  電子系で構成しうる全スピンの最大値を  $S_{\max}$  とする。一般に  $S = S_{\max}$  は縮重度 1 であり、任意の  $S_z$  について、固有関数は電子の交換に対して対称である。よって、この場合には軌道部分として電子の交換に対して反対称の項をもってくれば、電子項は軌道部分とスピン部分の積で表される。これは 2 電子の場合とまったく同様である。しかし、3 電子以上では、 $S \neq S_{\max}$  の場合に縮重度は必ず 2 以上である。そして、その場合に全スピンの固有関数はあらゆる電子の交換に対しては、対称にも反対称にもならない。よって、電子項を軌道部分とスピン部分の積で表すことはできない。 $S \neq S_{\max}$  の場合も含めて、一般に電子項  $\Psi_e$  は以下のように構成できる。

$$\Psi_e = \mathcal{A}\{\Phi_1\Phi_2\dots\Phi_n\chi(S, S_z, i)\} \quad (18)$$

ただし、 $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$  を 1 電子軌道とする。電子の空間座標は省略されており、1 電子軌道の積において、その引数は左から電子 1, 2, 3... の空間座標であるとする。例えば、 $\Phi_1\Phi_2\Phi_3$  ならば、 $\Phi_1(1)\Phi_2(2)\Phi_3(3)$  を意味する。 $\chi(S, S_z, i)$  は全スピン  $S$ 、その  $z$  成分  $S_z$  を固有値とするスピン固有関数で、最後の  $i$  は縮重を考慮してその内の一つを指定する。具体例として 3 電子の場合を考える。 $\chi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1) = \frac{1}{\sqrt{6}}\{2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\}$  を式 (18) に代入すると、

$$\begin{aligned} \Psi_e &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \Phi_1\Phi_2\Phi_3\{2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\} - \Phi_2\Phi_1\Phi_3\{2\alpha\alpha\beta - (\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha)\} \right. \\ &\quad + \Phi_3\Phi_1\Phi_2\{2\beta\alpha\alpha - (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha)\} - \Phi_3\Phi_2\Phi_1\{2\beta\alpha\alpha - (\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta)\} \\ &\quad \left. + \Phi_2\Phi_3\Phi_1\{2\alpha\beta\alpha - (\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta)\} - \Phi_1\Phi_3\Phi_2\{2\alpha\beta\alpha - (\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\alpha)\} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( (\Phi_1\Phi_2 - \Phi_2\Phi_1)\Phi_3\{2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\} \right. \\ &\quad + \Phi_3(\Phi_1\Phi_2 - \Phi_2\Phi_1)\{2\beta\alpha\alpha - (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha)\} \\ &\quad \left. + (\Phi_2\Phi_3\Phi_1 - \Phi_1\Phi_3\Phi_2)\{2\alpha\beta\alpha - (\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta)\} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \left\{ (\Phi_1\Phi_2 - \Phi_2\Phi_1)\Phi_3 - \frac{1}{2}\Phi_3(\Phi_1\Phi_2 - \Phi_2\Phi_1) - \frac{1}{2}(\Phi_2\Phi_3\Phi_1 - \Phi_1\Phi_3\Phi_2) \right\} \chi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right) \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_3(\Phi_1\Phi_2 - \Phi_2\Phi_1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(\Phi_2\Phi_3\Phi_1 - \Phi_1\Phi_3\Phi_2) \right\} \chi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2\right) \right) \end{aligned} \quad (19)$$

となる。ここで、 $\chi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$  とした。 $\chi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$  がかかる項と  $\chi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$  がかかる項の線形結合で表されていることに注意してほしい。すなわち、 $\Psi_e$  はあらゆる電子の交換について反対称であり、かつ  $S, S_z$  の固有状態となっている。

以上から、式 (18) が求める電子項の表式であることがわかった。 $S = S_{\max}$  の場合も式 (18) は含んでいることを指摘しておく。この場合は反対称化操作を行って得られる各項のスピン関数が等しくなり、くりだすことができる。すなわち、 $\Psi_e$  は軌道部分とスピン部分の積で表されるという、すでに述べた結論に帰着する。

### 6.3 完全に占有された軌道がある場合のスピン関数

ここでは、式 (15) を示す。まず、補遺 6.1 で示されたように、3 電子以上の場合には、全スピン  $S$  とその  $z$  成分  $S_z$  はスピン関数を指定するのに十分でない。スピン関数の十分な指定にはスピンを合成する「経過」に着目すればよいことがわかったが、ここでは以下のようにスピンの合成を進めてみよう。まず、電子 1, 2, ..., 16 を (1, 2), ..., (15, 16) と 2 つずつの計 8 つの組にする。ただし、(1, 2), ..., (13, 14) の 7 つの各組は、酸素分子の同じ 1 電子軌道を占めているものとする<sup>12</sup>。そして、電子 1, 2 から合成スピン  $S_{1,2}$  の 2 電子スピン関数をつくる、というようにそれぞれの組でスピンを合成する。合成されてできた 8 つのスピンを、さらに補遺 6.1 で 3 電子の場合に示したように 1 つずつ合成していくと、最終的に 16 電子の合成スピンがでてくる。そして、その経過には、4 電子, 6 電子, ..., 14 電子の合成スピン、というように合成スピンが 6 回現れる。これを  $X_4, \dots, X_{14}$  と表すと、 $(S, S_z, S_{1,2}, \dots, S_{15,16}, X_4, \dots, X_{14})$  は 16 電子のスピン関数を指定するのに十分な量子数の組となる。酸素分子の基底状態はスピン 3 重項であるので、たとえば  $S_z = 1$  を考えると、 $\chi_{\text{spin}}$  は  $\chi(1, 1, S_{1,2}, \dots, S_{15,16}, X_4, \dots, X_{14})$  の線形結合となるはずである。

ここで電子 1, 2 は同一の電子軌道を占めるとしたので、フェルミオンの交換に対する反対称性から、 $S_{1,2} = 0$  のものだけが線形結合の中にのこる。同様にして  $S_{3,4} = \dots = S_{13,14} = 0$  であり、このことから、 $X_4 = \dots = X_{14} = 0$  も成立する。スピン 0 のスピン関数との合成は、単純にスピン 0 のスピン関数との積をとることにより得られるため、結局

$$\chi_{\text{spin}} = \chi_{1,2}\chi_{3,4}\cdots\chi_{13,14}\chi_{15,16} \quad (20)$$

$$= \chi_{1,2,\dots,14}\chi_{15,16} \quad (21)$$

となる。ただし、 $\chi_{1,2}, \chi_{3,4}, \dots, \chi_{13,14}$  はスピン 0 の 2 電子スピン関数を表し、 $\chi_{1,2,\dots,14}, \chi_{15,16}$  は、4.4 節で定義したように、スピン 0 の 14 電子スピン関数及びスピン 1 の 2 電子スピン関数をそれぞれ表している。

### 参考文献

- <sup>1</sup> スピン軌道相互作用や分子回転との相互作用をとりいれるとこの縮退が解ける。低次の近似では縮退しているこれら 2 項を  $\Lambda$  型 2 重項 という。
- <sup>2</sup> Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1939; Vol. 1
- <sup>3</sup> 厳密には、電子交換についての反対称性を満たすように式 (1), (2) の頭に反対称化演算子  $A$  がかかるが、ここでは話がわかりやすいよう省略されている。式 (3), (4) についても同様である。電子交換についての反対称性は、4 節以降において、きちんと取り入れられる。
- <sup>4</sup> Landau, L. D.; Lifshitz E. M.; 好村滋洋, 井上健男訳, 量子力学 2; 東京図書: 東京, 1970
- <sup>5</sup> Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1945; Vol. 2
- <sup>6</sup> 方位角は  $x$  軸から測るものとする。

<sup>7</sup> それぞれの場合に、スピン関数もあらわに書くと以下ようになる。

$$\Psi_e = \{\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)\}(e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)}) \begin{cases} \{\alpha(1)\alpha(2)\} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\ \{\beta(1)\beta(2)\} \end{cases} \quad :3 \text{ 重項}$$

$$\Psi_e = \{\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)\}(e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)}) \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad :1 \text{ 重項}$$

ただし  $\alpha, \beta$  はスピン上向き及び下向きの 1 電子スピン関数を表し、それらに続く括弧中の 1, 2 は 2 つの電子のスピン座標を表す。何れの場合も電子の交換に対して反対称になっていることを確認してほしい。

<sup>8</sup>  $\mathcal{A}$  は反対称化演算子を表し、電子  $1, 2, \dots, n$  を並び替えて得られるすべての項について、その並び替えが二つの電子の置換を偶数回行うことと等価な場合は加え、奇数回行うことと等価な場合は減じるという操作を行うことに対応する。例えば、

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\{\psi_1(1)\psi_2(2)e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)}\alpha(1)\alpha(2)\} &= \psi_1(1)\psi_2(2)e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)}\alpha(1)\alpha(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)e^{i\lambda(\phi_2-\phi_1)}\alpha(2)\alpha(1) \\ &= \{\psi_1(1)\psi_2(2)e^{i\lambda(\phi_1-\phi_2)} - \psi_2(1)\psi_1(2)e^{-i\lambda(\phi_1-\phi_2)}\}\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

となる。

<sup>9</sup> 当然このときは複合の + をとる。よって、スピン 3 重項のみがとりえることになる。

<sup>10</sup>  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$  という条件により、鏡映面を指定する  $\phi_0$  (Figure 3 参照) が消え、「任意の鏡映面について」という条件が満たされることに注意してほしい。

<sup>11</sup> Pauncz, R. *The Construction of Spin Eigenfunctions*; Kluwer Academic/ Plenum Publishers: New York, 2000

<sup>12</sup> 当然これは、反対称化演算子がかかる前、すなわち式 (15) でいうと  $\mathcal{A}$  の後ろの  $\{\}$  内においての話である。