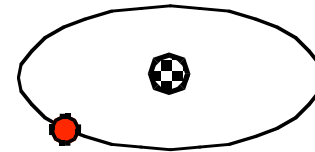


# 多電子原子のハミルトニアン

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

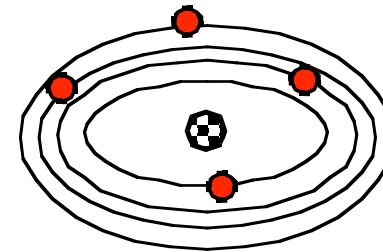
## 一電子波動方程式

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



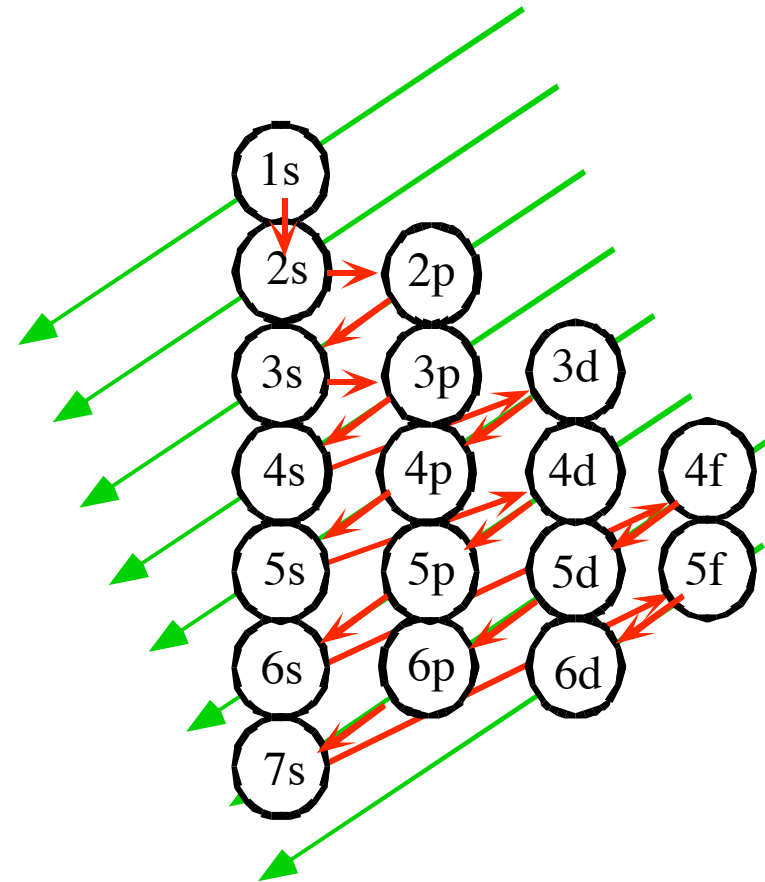
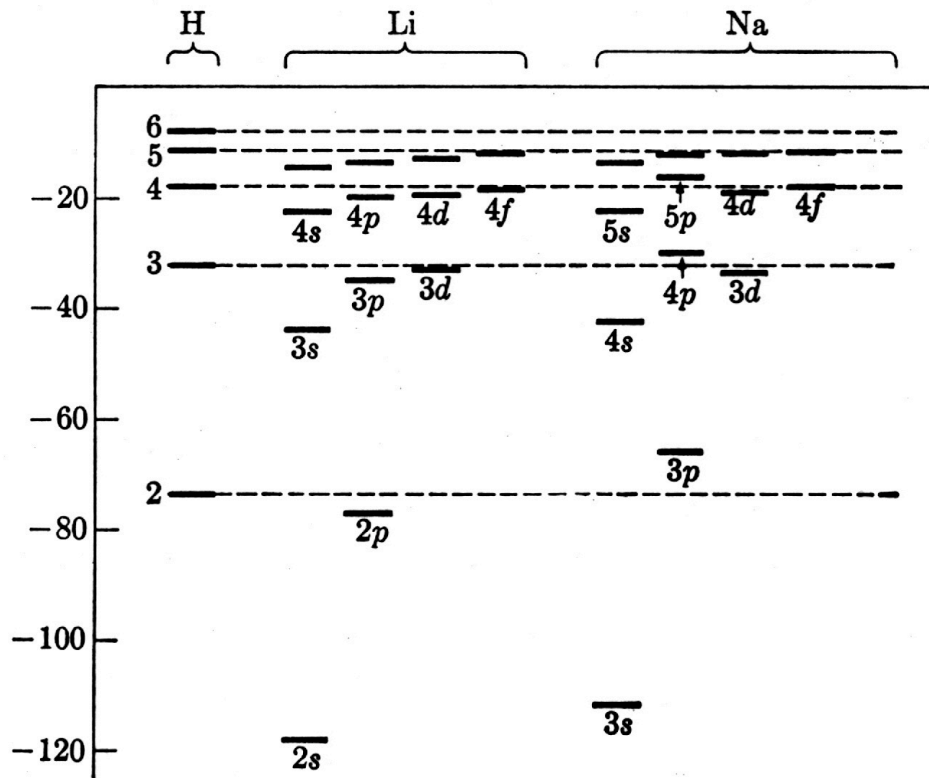
## 多電子波動方程式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$
$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi_i l_i \cdot s_i$$

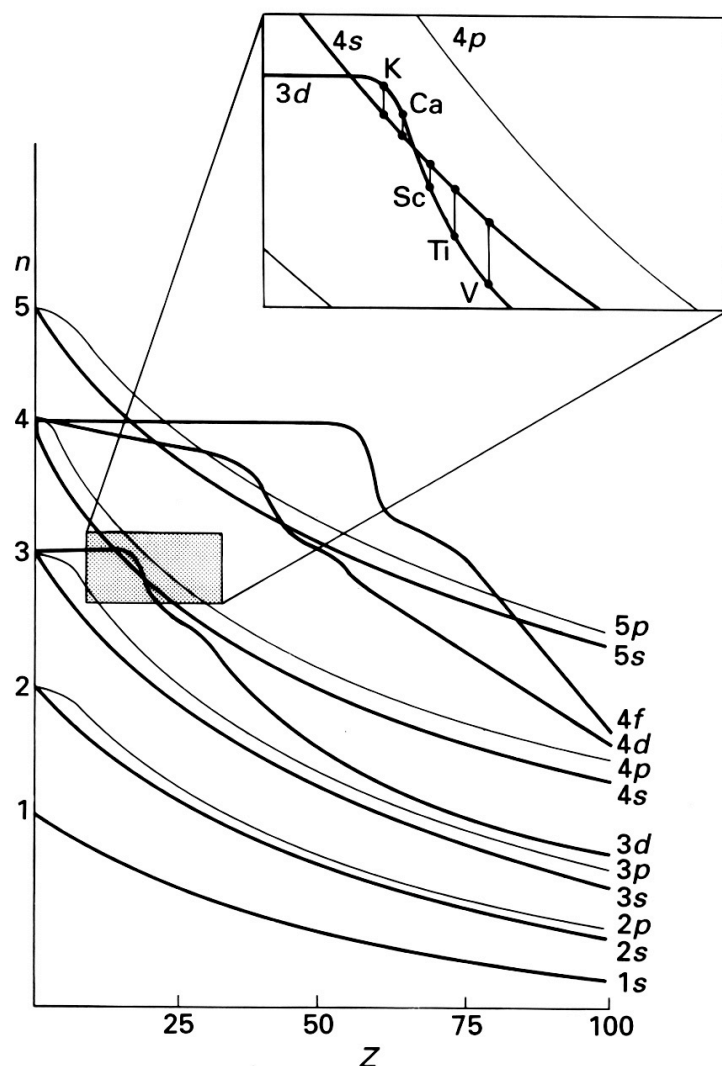


電子-電子    スピン-軌道

# 多電子原子のエネルギーレベル (1)



# 多電子原子のエネルギーレベル (2)



## 演算子の交換関係と良い量子数

● 演算子  $\hat{A}, \hat{B}$  が交換関係を満足するときには、共通の波動関数が存在し、そこに表れる量子数は良い量子数であるという。

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

例えば、水素類似原子における

$$\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$$

などは、互いに交換関係を満足するので  $(n, l, m_l, s, m_s)$  は良い量子数である。

● しかし、多電子原子になると

$$\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$$

などは交換関係を満足せず

$$(n, l, m_l, s, m_s)$$

は良い量子数とは言えなくなる。

## 合成角運動量 (1)

- 多電子原子の場合,  $\hat{H}$  中の  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$  までをとると, 次に定義される量子数が良い量子数となる.

$$L = \sum_i l_i$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$\hat{L}^2$  の固有値を  $\Lambda^2$  とすると

$$\Lambda^2 = L(L+1)\hbar^2$$

$$L_z = M_L \hbar$$

$$M_L = \sum m_l = -L, -L+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, L-1, L$$

$$S = \sum_i s_i$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$\hat{S}^2$  の固有値を  $\Sigma^2$  とすると

$$\Sigma^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$S_z = M_S \hbar$$

$$M_S = \sum m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

- このように角運動量を合成すると, 演算子

$\hat{H}_0 + \hat{H}_1, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$  は, 互いに交換し,  $(L, S, M_L, M_S)$

は良い量子数になっていることが示される.

## 角運動量合成の例題

C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) の場合  ${}_6C_2=15$

$$2p^2: l_1=l_2=1$$

$$s_1=s_2=1/2$$

$$L=l_1+l_2$$

$$S=s_1+s_2$$

●  $L=2, 1, 0$

●  $S=1, 0$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$L_z = M_L \hbar$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

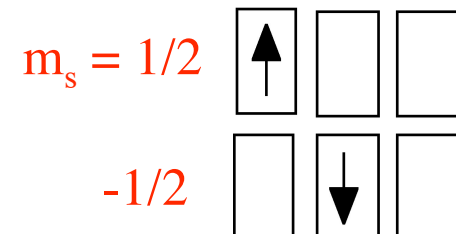
$$S_z = M_S \hbar$$

$$M_L = \sum m_l = -L, -L + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, L - 1, L$$

$$M_S = \sum m_s = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$$

$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \rightarrow S, P, D, F, G, \dots$  軌道と呼ぶ  $m_l = +1 \quad 0 \quad -1$

$^1S, ^3P, ^1D$  の3つの項が存在する。  
それは1重, 9重, 5重に縮退している。

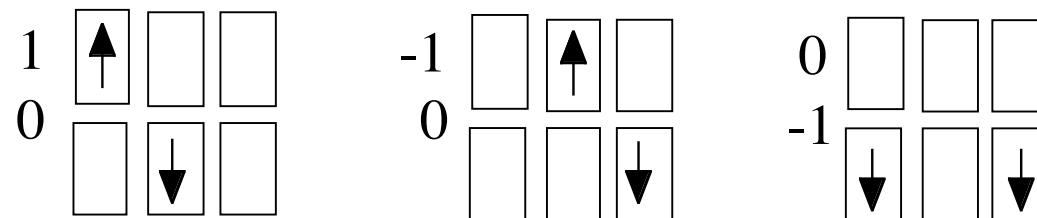
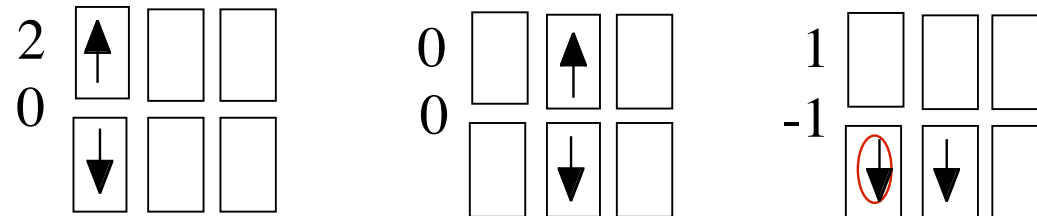
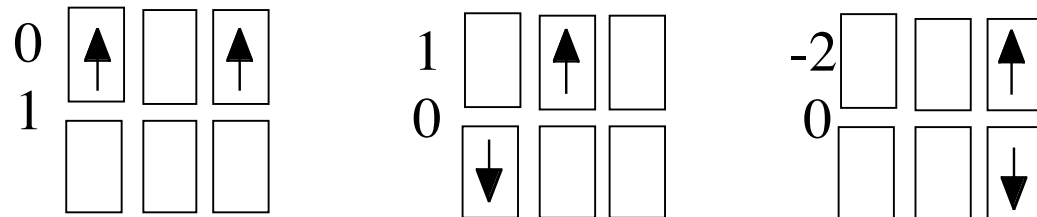
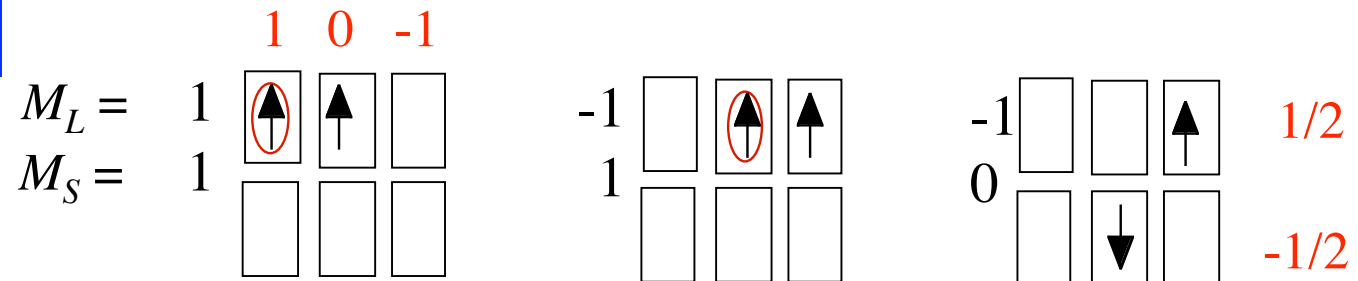


**Hundの規則** (最も低いエネルギーを持つ項)

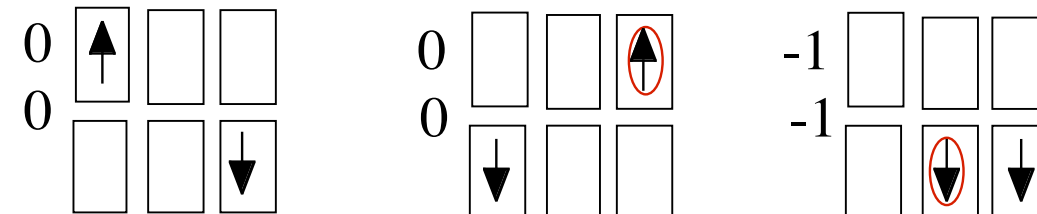
a)  $S$ が最大の項

b) 最大の $S$ でなおかつ、そのなかで $L$ の最大の項

# 角運動量の合成



(p<sup>2</sup>)の電子配置



# 角運動量の合成：電子配置 $p^2$ のまとめ

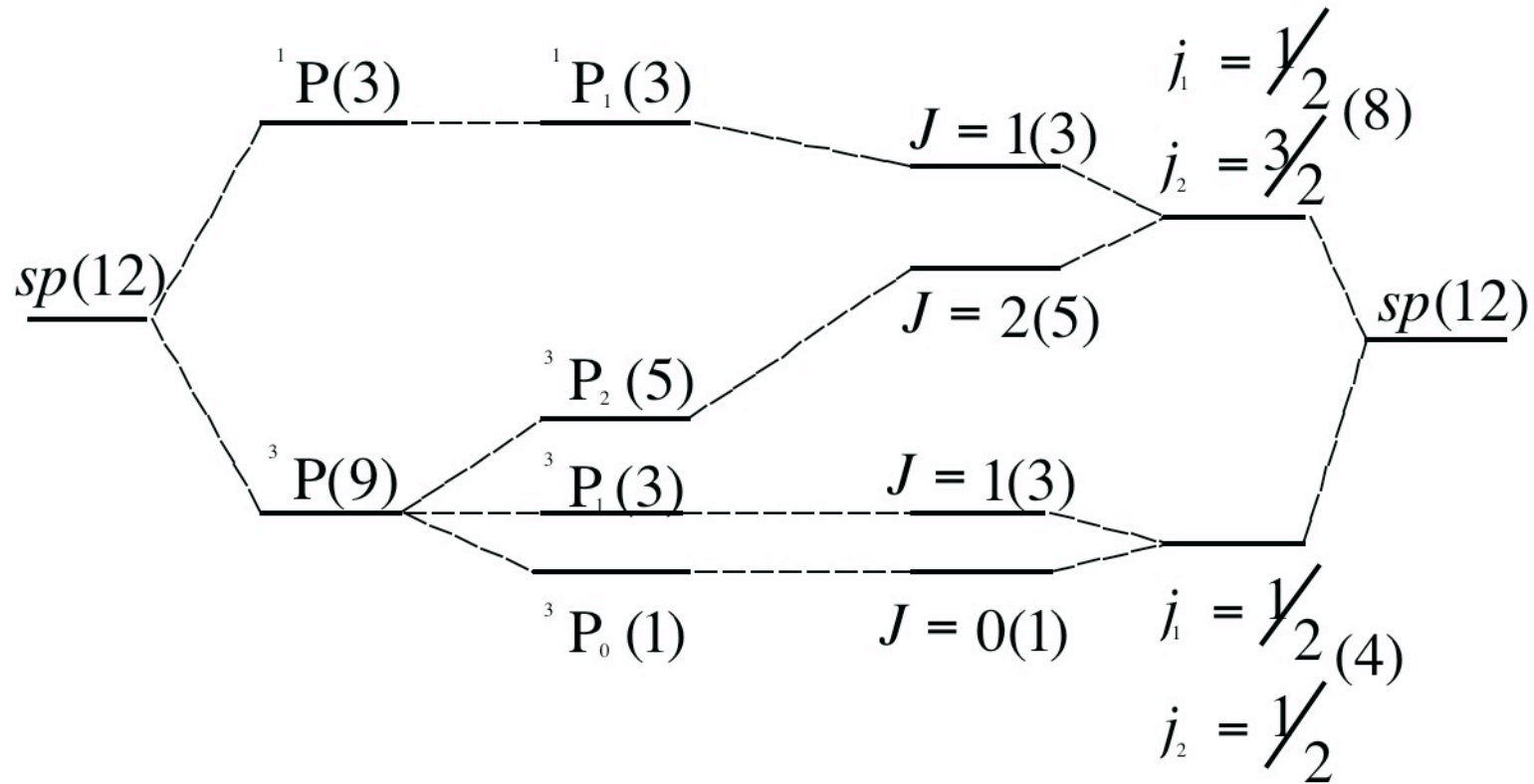
(↑ は  $\alpha$  スピン, ↓ は  $\beta$  スピンを表わす)

2p<sup>2</sup>の電子配置より得られるLの値は, 0, 1, 2であり, Sの値は0, 1である. したがって, 可能な項は<sup>3</sup>D, <sup>1</sup>D, <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>P, <sup>3</sup>S, <sup>1</sup>Sであるが, パウリの原理により全ては許されない.

<sup>3</sup>D, <sup>1</sup>P, <sup>3</sup>Sは  
許されない!

	1	0	-1	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$	LS 項
1	↑↓			2	0	<sup>1</sup> D
2	↑	↑		1	1	<sup>3</sup> P
3	↑	↓		1	0	<sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P
4	↓	↑		1	0	
5	↓	↓		1	-1	<sup>3</sup> P
6	↑		↑	0	1	<sup>3</sup> P
7	↑		↓	0	0	<sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P, <sup>1</sup> S
8		↑↓		0	0	
9	↓		↑	0	0	
10	↓		↓	0	-1	<sup>3</sup> P
11		↑	↑	-1	1	<sup>3</sup> P
12		↓	↑	-1	0	<sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P
13		↑	↓	-1	0	
14		↓	↓	-1	-1	<sup>3</sup> P
15			↑↓	-2	0	<sup>1</sup> D

# s<sup>1</sup>p<sup>1</sup>配置におけるLS couplingとj-j coupling



$$\sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \zeta l \cdot s$$

$$\sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \zeta l \cdot s$$

LS coupling (フント結合) →

← j-j coupling