7 電子スピン

電子の性質を考える上でスピンは重要な役割を果たす。電子スピンは，直感的には電子の自転としてとらえられるが，2 つの方向しか取ることが出来ないなど，古典的な自転からは理解不可能な性質を持っている。

7.1 Stern-Gerlach の実験

不均一磁場中に銀の原子線を通すと，磁気モーメントによって分裂が生じる。電子の軌道角運動量から考えれば原子線は奇数本に分裂する事が期待されるが，実際には 2 本に分裂する。

7.2 電子スピン

スピン角運動量演算子 $\hat{\mathbf{s}}$ （軌道角運動量演算子と同じ交換関係を持つ）

	演算子	量子数	固有値	固有関数
角運動量の 2 乗	$\hat{s^2}$	$s = 1/2$	$s(s+1)\hbar^2$	α, β
角運動量 z 成分	$\hat{s}_z$	$m_s = 1/2$	$\hbar/2$	α
		$m_s = -1/2$	$-\hbar/2$	β

s はスピン量子数であり，電子の場合には必ず $1/2$ という値を取る。m_s はスピン磁気量子数とよばれ $-s \leq m_s \leq s$ の値を取りうるが，電子の場合これは $1/2$ または -1/2 である。スピン波動関数 α と β とは規格直交している。つまり次の関係を満たす。

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \tag{7.1}$$

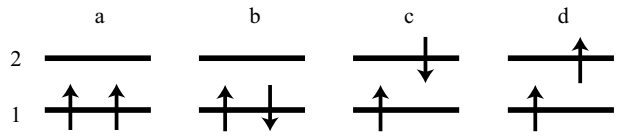
$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \tag{7.2}$$

7.3 Pauli の原理

多電子系について
「任意の一組の電子のラベルを交換すると全波動関数は絶対値はそのままで符号が換わるる」
これを次のようにいう。「任意の一組の電子のラベル交換に対して全波動関数は反対称である」

7.3.1 基底状態で許される波動関数

2 電子 2 準位モデル



a の場合の波動関数

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\alpha(1)\alpha(2) \tag{7.3}$$

Pauli の原理を満たさないので，許されない
b の場合の波動関数は 2 種類が考えられる

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\alpha(1)\beta(2) \tag{7.4}$$

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\beta(1)\alpha(2) \tag{7.5}$$

これらも，Pauli の原理を満たさないので許されない。そもそも，電子 1 が α で電子 2 が β であるとすることは，電子 1 と電子 2 が区別できるという前提に立った考え方である。しかし，現実には電子 1 と電子 2 は区別できないので，b の状態の波動関数は上のように書くことはおかしい。電子の非区別性を考慮するためには，上の 2 つの波動関数の線形結合を考える必要がある。

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{7.6}$$

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{7.7}$$

式 (7.6) は Pauli の原理を満たさないが，式 (7.7) は満たすのでこれだけが許される。

7.3.2 励起状態で許される波動関数

一重項

$$\Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\frac{1}{2} \tag{7.8}$$

三重項

$$\Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]\frac{1}{2} \tag{7.9}$$

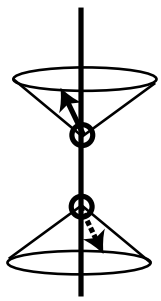
$$\Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\alpha(2)]\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{7.10}$$

$$\Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\beta(1)\beta(2)]\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{7.11}$$

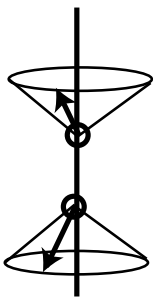
一重項よりは三重項が幾分安定である。

なお，以上に示した 2 電子系では，全波動関数は，軌道部分とスピン部分にすっきりと分離した形で表現できた。3 電子以上の系では，必ずしも軌道部分とスピン部分の積の形に整理できるわけではない。

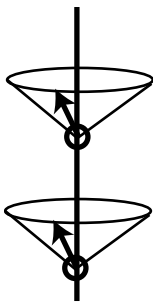
7.4 ベクトル模型



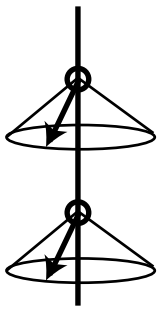
$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$



$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$



$\alpha(1)\alpha(2)$



$\beta(1)\beta(2)$

7.5 行列式による表示

Pauli の原理で許される波動関数は，次のような行列式波動関数 determinant wave function で表すことができる。

7.5.1 基底状態

2 電子 1 準位

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{7.12}$$

電子の交換は，行を入れかえることに相当する。行列式の値は，行を入れかえると絶対値はそのままで符号が変わる。つまり，上のように書けば Pauli の原理が満たされる。
もしも 3 電子 1 状態にしようとすると

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) \end{vmatrix} = 0 \tag{7.13}$$

等しい列または行がある場合には行列式の値が 0 になるという性質を用いた。
つまり，3 つの電子が 1 つの軌道に入り，しかも Pauli の原理を満たすのは不可能。
3 電子 2 状態なら

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \tag{7.14}$$

$2n$ 電子 n 状態なら

$$\Psi(1,2,\cdots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\alpha(2n) & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \tag{7.15}$$

7.5.2 **励起状態**

2 電子 2 状態モデルでは，次の 4 つの行列式波動関数が考えられる。

$$\Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \tag{7.16}$$

$$\Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{7.17}$$

$$\Psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{7.18}$$

$$\Psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \tag{7.19}$$

ただし，(7.16), (7.17) 式は，(7.10), (7.11) 式にそのまま対応するが，(7.18), (7.19) 式は，このままの形ではなく線形結合をとる必要がある。

$$\Psi_t(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_3(1,2) + \Psi_4(1,2)\right) \tag{7.20}$$

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_3(1,2) - \Psi_4(1,2)\right) \tag{7.21}$$

これで，(7.20) 式は (7.9) 式に，(7.21) 式は (7.8) 式に対応する。

7.6 **電子スピン共鳴** Electron Spin Resonance (**または 電子常磁性共鳴** EPR)

電子のスピン磁気モーメント

$$\mu_e = g_e \gamma_e m_s \hbar \tag{7.22}$$

g_e は電子の g ファクターである。
一様な磁場（磁束密度 B ）中の電子スピンのエネルギー

$$E = -g_e \gamma_e m_s \hbar B = g_e \mu_B B \tag{7.23}$$

縮退していた $m_s = \pm 1/2$ の準位が磁場によって分裂

(7.24) $$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B$$

共鳴条件（振動数 ν の電磁波を吸収する条件）

(7.25) $$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B B$$

ESR の測定では，通常 ν を固定して，B を連続的に変化させる。
不対電子を持つ分子の研究（ラジカル，遷移金属錯体，三重項）に応用可能である。
電子の感じている磁場は，巨視的磁場ではなく，局所磁場 B_{loc}

(7.26) $$h\nu = g_e \mu_B B_{loc} = g_e \mu_B (1-\sigma) B \equiv g \mu_B B$$

g は分子の電子構造に関係する。σ は遮蔽定数
超微細構造（核の磁気に関係）

演習問題

7-1. 2 つの電子軌道だけが許されている系があるとする。エネルギーの低い準位の規格化された波動関数を ϕ_A, 高い準位のものを ϕ_B と書く。いまこの系に 2 つの電子が存在する。電子間反ぱつは無視する。
(1) 基底状態の規格化された波動関数はどのようになるか。スピン部分を含めて述べよ。
(2) 第 1 励起状態の規格化された波動関数はどのようになるか。スピン部分を含めて述べよ。

7-2. He の第一励起状態の波動関数は次のように書ける。

(7.27) $$\Psi_+ = A_+ [1\mathrm{s}(1)2\mathrm{s}(2) + 1\mathrm{s}(2)2\mathrm{s}(1)]$$

(7.28) $$\Psi_- = A_- [1\mathrm{s}(1)2\mathrm{s}(2) - 1\mathrm{s}(2)2\mathrm{s}(1)]$$

(1) なぜこのように書けると考えられるか述べよ。
(2) 規格化定数を計算せよ。
(3) 許される規格化されたスピン関数を書け。
(4) 電子間反ぱつを無視した場合のエネルギー期待値を計算せよ。
(5) 電子間反ぱつエネルギーを考慮した時，どちらのエネルギーが高いと考えられるか。

7-3. 電子スピンについて。
(1) 電子スピンの磁気モーメントの z 成分は，スピン角運動量の z 成分とどのような関係にあるか。
(2) 一様な磁場（磁束密度 B ）中の電子スピンのエネルギーはどのように書けるか。
(3) 電子スピン共鳴の共鳴条件について述べよ。
(4) 電子スピン共鳴はどのような分子の研究に適しているか。理由とともに述べよ。

7-4. 分光計の周波数が 9.33 GHz であるとき，メチルラジカルの ESR スペクトルの中心が 329.4 mT にあった。g はいくらか。

7-5. ベンゼンカチオンは $g = 2.00242$ である。9.33 GHz で動く ESR 装置における ESR 吸収の中心磁場強度を計算せよ。

7-6. ヘリウム原子で，軌道部分の波動関数が $\psi_1(1)$, $\psi_2(1)$ と表されるような 2 つの準位に電子が一つずつ入っている状態を考える。電子が一つしかない状態では，$\psi_1(1)$ のエネルギーは E_1°，$\psi_2(1)$ のエネルギーは E_2° であるとする。
次の 4 つの行列式波動関数が考えられる。

(7.29) $$\Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

(7.30) $$\Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{7.31}$$

$$\Psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \tag{7.32}$$

次の試行関数を仮定して，変分法を用いて 2 電子が存在する場合のエネルギーを求めよ。

$$\Phi(1,2) = C_1\Psi_1(1,2) + C_2\Psi_2(1,2) + C_3\Psi_3(1,2) + C_4\Psi_4(1,2) \tag{7.33}$$

ただし，電子間の反ぱつを考慮することとして，次の記号を用いること。

$$J = \left\langle \psi_1(1)\psi_1(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_2(2)\psi_2(2) \right\rangle \tag{7.34}$$

$$K = \left\langle \psi_1(1)\psi_2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(2)\psi_2(2) \right\rangle \tag{7.35}$$

これによって，一重項状態と三重項状態があり，三重項の方がエネルギーが低いことを示すことができる。