

§ 12 1 中心多電子系の電子配置平均エネルギー

Russell-Saunders 結合からすると、縮重度(2J+1)を考慮したレベルエネルギーの「重心」が LS 項エネルギーである。一方、各 LS 項エネルギーも(2L+1)(2S+1)重に縮重しているのので、この縮重度を重みとする LS 項エネルギー全体の「重み付き平均値」を更に考えることが出来る。これが電子配置平均エネルギー (configuration-average energy) である。スピン・軌道相互作用と同様、電子反発の摂動も内場であるから、LS 項エネルギー分裂=0 の基準を考えることができる。電子配置平均エネルギーは、電子配置における 1 電子エネルギーの和に平均的な電子反発エネルギーが加わったもので、 $\hat{H}_0 + \hat{H}_{rep}(av.)$ に対応する。この章では、まず、閉殻と開殻の電子配置、ヘリウム原子の(1s)², (1s)(2s)や(np)(n'p), (np)² 配置の LS 項エネルギーについて述べ、その後、電子配置平均エネルギーについて議論する。電子反発エネルギーを指定する Slater 積分 (Slater-Condon パラメーター, Racah パラメーター) もここで説明する。そして、「電子配置平均エネルギー ⇔ (電子反発による LS 項への分裂) ⇔ 項 (terms) ⇔ (スピン・軌道相互作用によるレベルへの分裂) ⇔ レベル (levels)」の構図を理解する。

(12-1) 閉殻と開殻の LS 項

(n, l)副殻の電子数を q とすると、副殻の電子配置は (nl)^q と書ける。電子数 q は $1 \leq q \leq 2(2l+1)$ の範囲にある。(2l+1)は、各電子に割り振られる量子数の組み (n, l, m, m_s) のうち、異なる m の値の総数、係数 2 は m_s の異なる値 (±1/2) の総数である。電子数 q が最大値 2(2l+1)である副殻は閉殻 (closed subshell) と呼ばれる。 $q < 2(2l+1)$ ならその副殻は開殻 (open subshell) と呼ばれる。「幾つかの閉殻と一つの開殻(n,l)」からなる原子・イオンの電子配置全体は

$$「n_1l_1 \text{ 閉殻}」 「n_2l_2 \text{ 閉殻}」 \cdots (nl)^q \quad (12-1-1)$$

と書くことができる。開殻である副殻が二つある場合は、

$$「n_1l_1 \text{ 閉殻}」 「n_2l_2 \text{ 閉殻}」 \cdots (nl)^q (n'l')^q \quad (12-1-2)$$

と表現される。

全ての副殻が閉殻である電子配置は希ガスの基底電子配置に相当し、各副殻は完全に電子で満たされている。(nl)^q も閉殻であれば、 $q=2(2l+1)$ で、全体の電子配置は

$$「n_1l_1 \text{ 閉殻}」 「n_2l_2 \text{ 閉殻}」 \cdots 「nl \text{ 閉殻}」 \quad (12-1-3)$$

となりと、全体が一つの希ガスの基底電子配置である。この場合、§ 11-2 に述

べたように、1 電子のスピン軌道関数の量子数の組み $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$ は一義的に決まってしまう、Slater 行列式はただ一つ決まる。(nl)^q が閉殻である場合は、

$$M_L = \sum_{i=1}^q m_{l_i} = 2 \sum_{m=-l}^{+l} m = 0, \quad M_S = \sum_{i=1}^q m_{s_i} = (2l+1) \sum_{\pm 1/2} m_s = 0 \quad (12-1-4)$$

となるので、 $L = M_L = 0$, $S = M_S = 0$ である。この事情は各閉殻で同じであるから、これら全体の \hat{L}, \hat{S} 合成の結果もやはり $L = M_L = 0$, $S = M_S = 0$ である。従って、複数の閉殻からなる希ガスの基底電子配置(A12-1-3)では、 $L = S = J = M = 0$ であり、 1S_0 レベルのみが生じる。LS 項で言えば、 1S の 1 重項 (singlet) のみが存在する。

全体の電子配置が(12-1-1)の「閉殻 1」「閉殻 2」・・・(nl)^q であり、閉殻は (nl)^q だけの場合、閉殻部分は $L = S = 0$ であり \hat{L}, \hat{S} の合成に全く寄与しないので、この電子配置から生ずる LS 項は、閉殻部分の配置 (nl)^q だけから決まる。閉殻部分が二つの閉殻 $(n_1 l_1)^{q_1} (n_2 l_2)^{q_2}$ からなる場合(A12-1-2)でも、閉殻を含めた全体の電子配置から生ずる LS 項は、この閉殻部分 $(n_1 l_1)^{q_1} (n_2 l_2)^{q_2}$ における \hat{L}, \hat{S} の合成で決まってしまう。閉殻である副殻の存在は LS 項の分類に何の効果も与えない。閉殻の存在は同一電子配置の異なる LS 項エネルギーの相対差にも近似的に無関係ではあるが、各 LS 項エネルギーの値自体には関係する。この点には留意するとして、以後、(12-1-1), (12-1-2)の電子配置は、閉殻部分を省略して、単に (nl)^q, $(n_1 l_1)^{q_1} (n_2 l_2)^{q_2}$ と表記する。

(nl)^q の閉殻では、 $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$ の異なる量子数の組みは、 (m_i, m_{s_i}) 部分の異なる組み合わせだけ存在する。これは、 $2(2l+1)$ 個の異なる 1 電子スピン軌道関数から q 個を選ぶ組み合わせの数、

$${}_{4l+2}C_q = \frac{(4l+2)!}{(4l+2-q)!q!} = \text{「Slater 行列式の総数」} \quad (12-1-5)$$

に等しい。従って、これだけの「異なる電子状態」が考えられる。これは(nl)^q の閉殻に対して考え得る Slater 行列式の総数である。一方、この電子配置から生じる各 LS 項は $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮重しているので、縮重度 $(2L+1)(2S+1)$ を全 LS 項について足しあわせた結果も、

$$\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = {}_{4l+2}C_q \quad (12-1-6)$$

であり、「異なる電子状態の総数」＝「Slater 行列式の総数」に等しいはずである。左辺側は合成基底の数で、右辺側は 1 電子直積基底の数と思えば良い。

§ 10 で考えた二つの角運動量の合成で言えば、(10-2-14)の等式に相当する。従って、合成系 $\{LM_L SM_S\}$ の正規直交基底は、 $4l+2C_q$ 個の独立な Slater 行列の 1 次結合で与えられる。2 電子系の場合であれば、その 1 次結合係数は § 10 で述べた Clebsch-Gordan 係数で決まる（具体的には § 12-5 で述べる）。複数の開殻からなる場合は、各開殻の「電子状態数」(A12-1-2)を掛け合わせたものが、電子エネルギー状態の総数であり、エネルギー値はそこから生じる LS 項により縮重している。

LS 項エネルギーをどのように求めるかは、§ 11-2 で概念的に述べたが、やはり分かりにくい。次節以降では、2 電子系を例として、He 原子の基底および励起電子配置、 $(np)(n'p)$ や $(np)^2$ 配置などから生じる LS 項エネルギーについて具体的に述べる。この中では、§ 10 で述べた角運動量合成の結果を繰り返し使う。§ 10 の角運動量合成の具体的応用例ともなっているので、この考え方の理解にも役立つことと思う。

(12-2) ヘリウム原子の基底および励起電子配置

ヘリウム原子は1中心2電子系で、最も単純な1中心多電子系である(図12-1)。この基底電子配置 $(1s)^2$ と励起電子配置の一つである $(1s)(2s)$ から生じるLS項エネルギーについて考える。ヘリウム原子は希ガスであるから、基底配置は閉殻の $(1s)^2$ である。 $(1s)^2$ は $\text{He}(Z=2)$, $\text{Li}^+(Z=3)$, $\text{Be}^{2+}(Z=4)$, $\text{B}^{3+}(Z=5)$, $\text{C}^{4+}(Z=6)$ などの基底配置でもあるので、これら全体を「ヘリウム様原子・イオン」と呼ぶこともある。一方、ヘリウム原子の $(1s)(2s)$ 配置は、励起電子配置の一つで、二つの副殻が共に開殻である。

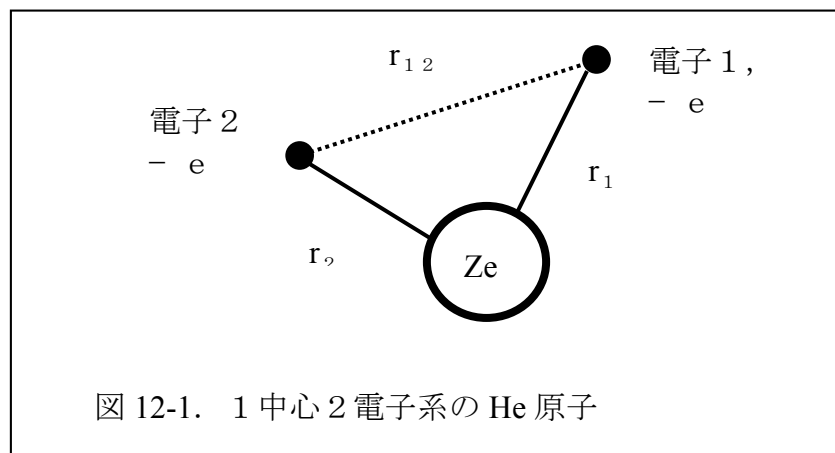
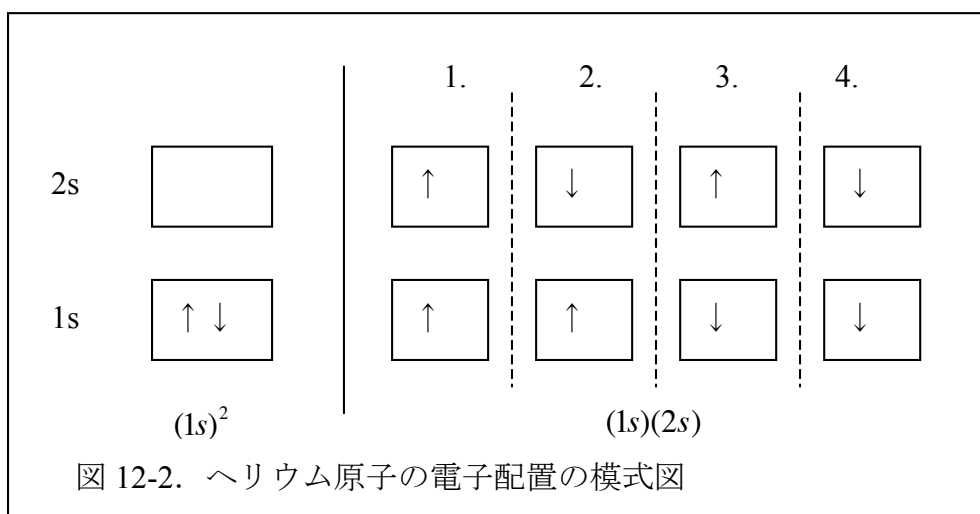


図12-2は、基底配置 $(1s)^2$ と励起配置 $(1s)(2s)$ を、電子を収容する「 m_l の箱」とスピン量子数 $m_s = \pm 1/2$ の $\uparrow \downarrow$ で模式的に表現したものである。箱の数は一般に $(2l+1)$ 個であるが、 ns 軌道では、 $l=0$ であるから、 $m_l=0$ の箱が一つだけ存在する。



基底配置 $(1s)^2$ では、量子数の組みは $(nlm_l m_s) = (100 \pm 1/2)$ のみで、Slater 行列式も一つしかない。しかし、励起配置 $(1s)(2s)$ では $(nlm_l m_s) = (100 \pm 1/2), (200 \pm 1/2)$ の組みが考えられるので、 $2 \times 2 = 4$ の異なる組み合わせが存在する。これに対応して、四つの異なる Slater 行列式を考えることが出来る。図 12-2 では、これらに 1 ~ 4 の番号を付けて区別した。まず、基底配置 $(1s)^2$ の LS 項エネルギーから考えよう。

(12-3) 基底配置 $(1s)^2$ の LS 項エネルギー

基底配置 $(1s)^2$ は閉殻であるから, LS 項は 1S のみである. 0 次近似波動関数は, 一電子波動関数を用いて, $|1s\rangle\uparrow$, $|1s\rangle\downarrow$ から Slater 行列式を作れば良い. $|1s\rangle$ の一電子空間波動関数は

$$|1s\rangle = \psi_{100}(r, \theta, \phi) = \psi_{1s}(r, \theta, \phi) \quad (12-3-1)$$

の意味である. 右端の表記のように, 「量子数の組み」は下付き記号で, 変数は () 内に引き数として書くのが丁寧で良い. しかし, ここでは二つの電子を考えるから, 電子 1 の波動関数である場合は

$$\psi_{100}(r_1, \theta_1, \phi_1) = \psi_{1s}(r_1, \theta_1, \phi_1) = \psi_{1s}(1) \quad (12-3-2)$$

の右端のように, 具体的変数名は電子の番号で代用する. $|1s\rangle$ などの表現は, 普通は $|1s\rangle|2s\rangle$ などの積の形であらわれるので, 第一のケットが電子 1, 二番目は電子 2 と約束しておけば, 電子を識別する番号はなくても良い.

§ 6 で述べたように, 1 電子スピン波動関数は,

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{+1/2}(s_z) : \sigma_{+1/2}(+1/2) = 1, \sigma_{+1/2}(-1/2) = 0 \quad (6-1-6)$$

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{-1/2}(s_z) : \sigma_{-1/2}(+1/2) = 0, \sigma_{-1/2}(-1/2) = 1 \quad (6-1-7)$$

と定め, $\sigma_{m_s}(s_z) \equiv \delta_{m_s, s_z}$ とまとめて表現できる. しかし, 次のようにも表現されることを述べた:

$$\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z) \rightarrow \alpha(+1/2) = 1, \alpha(-1/2) = 0 \quad (6-2-4)$$

$$\beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z) \rightarrow \beta(+1/2) = 0, \beta(-1/2) = 1$$

二つの電子を考えるから, 電子 1 が \uparrow ($m_s = +1/2$), 電子 2 が \downarrow ($m_s = -1/2$) あるなら, $\sigma_{m_{1s}}(s_{1z}) = \sigma_{+1/2}(s_{1z}) = \alpha(s_{1z})$, $\sigma_{m_{2s}}(s_{2z}) = \sigma_{-1/2}(s_{2z}) = \beta(s_{2z})$ となる. これらも

$$\sigma_{+1/2}(s_{1z}) = \alpha(s_{1z}) = \alpha(1), \sigma_{-1/2}(s_{2z}) = \beta(s_{2z}) = \beta(2) \quad (12-3-3)$$

として, 右端に掲げた下付き記号なしの簡便表記を用いる.

従って, Slater 行列式は (§ A8-2) で説明した方法で作れば良い,

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (12-3-4)$$

各列に $|1s\rangle\uparrow$, $|1s\rangle\downarrow$ を並べ, 各列に同一電子の座標を入れて作っても (第一式), 各行でこれをやっても (第二式), 結果は同じである.

1 中心 2 電子系 Hamiltonian は, (A8-3-1) から,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (12-3-5)$$

である. 従って,

$$E(^1S) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi \rangle \quad (12-3-6)$$

が基底配置 $(1s)^2$ の 1S のエネルギーを与える。このようなスカラー積の結果は既に(A8-3-23)で調べている。

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \\ &= \sum_i^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi_i(r) dv \\ &\quad + \sum_{i>j}^N \sum_j^N \iint e^2 \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ &\quad - \sum_{i>j}^N \sum_j^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \cdot \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \psi_j(r_1) \psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (8-3-23) \end{aligned}$$

閉殻の $(1s)^2$ では、平行スピン対はないから、最後の交換積分は0となる。残るのは、一電子エネルギーの和とクーロン積分項である。故に、

$$\begin{aligned} E(^1S) &= \sum_{i=1}^2 \langle \psi_{1s}(i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) | \psi_{1s}(i) \rangle + \langle \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle \\ &= 2 \int \psi_{1s}^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(r_1) \right] \psi_{1s}^*(1) dv_1 + \iint e^2 \frac{|\psi_{1s}(1)|^2 |\psi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ &= 2\varepsilon_{1s} + J_{1s} \quad (12-3-7) \end{aligned}$$

核電荷が Z である水素様原子・イオンの一電子エネルギーは、 n を主量子数として(5-1-28)から、

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} = -\frac{Z^2e^2}{2a} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (\text{Bohr 半径}).$$

であった。故に、核電荷が Z である場合の水素様原子・イオン $1s$ 電子のエネルギー ε_{1s} を2倍したものが、一電子エネルギーの和である：

$$2\varepsilon_{1s} = -\frac{me^4}{\hbar^2} Z^2 = -\left(\frac{e^2}{a}\right) Z^2 \quad (12-3-8)$$

一方、クーロン積分については以下のようになる。

(§4-3)の $Y_{l,m}$ と(§A5-4)の $R_{n,l}$ から、 $\rho = 2Zr/a$ として、

$$\psi_{1s} = R_{1,0} \cdot Y_{0,0} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{\rho}{2}}, \quad |\psi_{1s}(1)|^2 |\psi_{1s}(2)|^2 = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2 e^{-\rho_1} \cdot e^{-\rho_2} \quad (12-3-9)$$

である。 $\rho_1 = 2Zr_1/a$, $\rho_2 = 2Zr_2/a$ なので、 $(1/r_{12}) = (2Z/a)(1/\rho_{12})$ である。また、

dv_1, dv_2 は、極座標系の体積素片であるから、 $dv = r^2 dr(\sin\theta)d\theta d\phi$ に対応する (§ 1-4). 故に、クーロン積分 J_{1s} は、

$$J_{1s} = \frac{Ze^2}{32\pi^2 a} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\rho_1=0}^{\infty} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\rho_2=0}^{\infty} \frac{e^{-\rho_1-\rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 d\rho_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \rho_2^2 d\rho_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

$$= \frac{5Ze^2}{8a} \quad (12-3-10)$$

となる(この導出はこの節の最後にまとめて記す). 従って、ヘリウム様原子・イオンの基底配置 $(1s)^2$ の 1S 項のエネルギーは、一次摂動の範囲で、

$$E(^1S) = -\left(\frac{e^2}{a}\right)\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) = -\left(\frac{me^4}{\hbar^2}\right)\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \quad (12-3-11)$$

となる. 水素原子の $\epsilon_{1s}(H) = -\frac{e^2}{2a} = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) = -13.598 \text{ eV}$ でくくると、

$$E(^1S) = -\left(\frac{e^2}{2a}\right)\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \quad (12-3-11')$$

である. ただし、エネルギー単位の $1 \text{ Rydberg} = \frac{e^2}{2a_0} = \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right) = 13.606 \text{ eV}$ である.

一電子エネルギーの和は負の値で、核電荷 Z の 2 乗に比例する. 一方、閉殻 $(1s)^2$ に於ける電子反発エネルギーを表すクーロン積分は正の値で、核電荷 Z の 1 乗に比例する. (12-3-11)から、He の $-E(^1S)$ の値は 74.8 eV となる. これに対応する分光学的測定値は、He の第一イオン化ポテンシャル ($I_1: He \rightarrow He^+ + e$) と第二イオン化ポテンシャル ($I_2: He^+ \rightarrow He^{2+} + e$) の和で、 79.00 eV である. 一次摂動のみの計算でも、この程度一致する. $Z > 2$ のヘリウム様イオンでは、測定値との差は約 -4 eV であるが、相対誤差は -0.5% まで低下する (表 12-1).

表 12-1. ヘリウム様原子の $-E(^1S)$ の測定値と計算値の比較 (Pauling and Wilson, 1935 による).					
Z	I_{Z-1} (eV)	I_Z (eV)	測定値 ($I_{Z-1} + I_Z$)	計算値 (eV)	相対差(%)
2 He	24.587	54.416	79.003	74.82	-5.3
3 Li^+	75.638	122.451	198.089	193.87	-2.1
4 Be^{2+}	153.893	217.713	371.606	367.34	-1.1
5 B^{3+}	259.368	340.217	599.585	595.23	-0.7
6 C^{4+}	392.077	489.981	882.058	877.55	-0.5

「クーロン積分に関する結果」

(12-3-10)の定積分の結果は、係数を除外した部分、

$$I = \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\rho_1=0}^{\infty} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\rho_2=0}^{\infty} \frac{e^{-\rho_1-\rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 d\rho_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \rho_2^2 d\rho_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

を次のように考えれば得られる。

$\rho_1 = 2Zr_1/a$, $\rho_2 = 2Zr_2/a$, $\rho_{12} = 2Zr_{12}/a$ と動径のみ ($2Z/a$) 倍されているが, ρ_1, ρ_2 は r_1, r_2 と同様に考えて良い. 初めに $(\rho_1, \theta_1, \phi_1)$ を固定して $r_1 = \rho_1$ の方向に z 軸を取る. これにより, $(\rho_2, \theta_2, \phi_2) = (\rho_2, \theta, \phi)$ とし, ρ_2 の角度の積分を行う.

$r_1 = \rho_1$ の方向に z 軸を取っているから,

$$\rho_{12} = \sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\theta}$$

であることを使う (§4-4 の図 4-4-1 参照のこと).

$$I = \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\rho_1=0}^{\infty} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} e^{-\rho_1-\rho_2} \rho_1^2 d\rho_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \rho_2^2 d\rho_2 \cdot \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta d\theta}{\sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\theta}} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi$$

となる.

一方, $(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\theta \equiv u^2$ と置くと, $\sin\theta d\theta = \frac{1}{\rho_1\rho_2} u du$ となるので,

θ に関する定積分は,

$$\int_0^{\pi} \frac{\sin\theta d\theta}{\sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\theta}} = \frac{1}{\rho_1\rho_2} \left(\sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 + 2\rho_1\rho_2} - \sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2} \right)$$

となる. ただし, 二番目の平方根には, 次の条件が付いている,

$$\sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2} = \sqrt{(\rho_1 - \rho_2)^2} = |\rho_1 - \rho_2| > 0$$

ゆえに,

$$\begin{aligned} (\rho_1 > \rho_2) \text{ の時は } & \sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2} = \rho_1 - \rho_2 \\ (\rho_2 > \rho_1) \text{ の時は } & \sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2} = \rho_2 - \rho_1 \end{aligned}$$

である. 以上から,

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta d\theta}{\sqrt{(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\theta}} &= \frac{1}{\rho_1\rho_2} (\rho_1 + \rho_2 - |\rho_1 - \rho_2|) \\ &= 2/\rho_1 \quad (\rho_1 > \rho_2), \quad = 2/\rho_2 \quad (\rho_1 < \rho_2) \end{aligned}$$

となる. 従って, ρ_2 に関する積分範囲は二つに分割されて,

$$I = \int_{\rho_1=0}^{\infty} e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_{\theta_1=0}^{\pi} \sin\theta_1 d\theta_1 \int_{\phi_1=0}^{2\pi} d\phi_1 \cdot 4\pi \left\{ \frac{1}{\rho_1} \int_{\rho_2=0}^{\rho_1} e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 + \int_{\rho_1}^{\infty} e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 \right\}$$

となる. { } 内の ρ_2 に関する積分は, 部分積分により,

$$\left\{ \frac{1}{\rho_1} \int_{\rho_2=0}^{\rho_1} e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 + \int_{\rho_1}^{\infty} e^{-\rho_2} \rho_2 d\rho_2 \right\} = \frac{1}{\rho_1} \{2 - e^{-\rho_1} (\rho_1 + 2)\}$$

となる。また、残っている角度変数の積分は $\int_{\theta_1=0}^{\pi} \sin\theta_1 d\theta_1 \int_{\phi_1=0}^{2\pi} d\phi_1 = 4\pi$ なので、

結局、

$$I = (4\pi)^2 \int_{\rho_1=0}^{\infty} \frac{1}{\rho_1} \{2 - e^{-\rho_1} (\rho_1 + 2)\} e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 = (4\pi)^2 \cdot (5/4) = 20\pi^2$$

となる。最後の積分でも部分積分による結果、

$$\int_{x=0}^{\infty} x e^{-x} dx = 1, \quad \int_{x=0}^{\infty} x^2 e^{-2x} dx = \int_{x=0}^{\infty} x e^{-2x} dx = 1/4$$

を利用する。従って、クーロン積分は、

$$J_{1s} = \frac{Ze^2}{32\pi^2 a} \cdot I = \frac{5}{8} \left(\frac{Ze^2}{a} \right)$$

となる。

最も簡単な 1s 電子の場合でも、クーロン積分にはこの程度の面倒さが伴う。問題は、角度部分の積分にあるのではなく、動径部分の積分にある。従って、Slater-Condon 理論で $l > 0$ の p, d, f の軌道電子を扱う場合、角度部分の積分を行った後の動径部分の積分は実際には実行せず、これらはパラメーターとして残される。実際上の電子反発エネルギーの積分は角度部分に留まることになる。そして、このパラメーターを Slater 積分と呼び、分光学データから決められるべきパラメーターであると考えられる。具体的には § 12-7 で述べる。

(12-4) 励起配置(1s)(2s)のLS項エネルギー

励起配置(1s)(2s)でのLS合成は、1s, 2s電子は $l_1=l_2=0$ であるから、 $L=M_L=0$ のみである。スピン角運動量 $\hat{S}=\hat{s}_1+\hat{s}_2$ では $S=1, 0$ となる(11-1-19)。 $2S+1=3, 1$ の3重項 3S ($S=1, M_S=+1, 0, -1$)と1重項 1S ($S=0, M_S=0$)が生じる。

$\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = 4$ である。図12-2で識別した四つの電子配置についてSlater

行列式を作る：

$$\begin{aligned}
 \text{No.1: } & \begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \uparrow \end{array} \quad (M_S = 1) \\
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \alpha(1)\alpha(2) \quad (12-4-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{No.2: } & \begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \uparrow \end{array} \quad M_S = 0 \\
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{2s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\alpha(1)\beta(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2) \} \quad (12-4-2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{No.3: } & \begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \downarrow \end{array} \quad M_S = 0 \\
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\beta(1)\alpha(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2) \} \quad (12-4-3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{No.4: } & \begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \downarrow \end{array} \quad (M_S = -1) \\
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \\ \psi_{2s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \beta(1)\beta(2) \quad (12-4-4)
 \end{aligned}$$

No.1 と No.4 が 3S ($S=1, M_S=+1, 0, -1$)の $M_S=+1, -1$ にそれぞれ対応しているのは

直ぐにわかる。しかし $M_S = 0$ は 3 重項にも 1 重項にもあるので、No.2 と No.3 のどちらが 3 重項でどちらが 1 重項かは直ちには判らない。No.2 と No.3 の 1 次結合でも良いはずである。

そこで、§ 10-3 の図 10-1 の手続きに従い、 $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ の合成基底を直積基底から作ってみる。最大の $S = 1$ は両方とも $\uparrow\uparrow$ であり、 $M_S = +1$ の合成基底であるから、これから順次作れば良い。初めのケットを一番の電子、2 番目のケットを 2 番目の電子とすれば、以下の四つの合成基底ができる(10-3-6)。

$$\begin{array}{ccc}
 & S = 1 & S = 0 \\
 M_S = +1 & |\uparrow\uparrow\rangle & \\
 M_S = 0 & (1/\sqrt{2})\{|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle\} & (1/\sqrt{2})\{|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle\} \\
 M_S = -1 & |\downarrow\downarrow\rangle &
 \end{array} \quad (12-4-5)$$

$|\uparrow\uparrow\rangle$ に下降演算子を作用させれば、(A10-2-5)式を使って、($S=1, M_S=0$) の合成基底が得られる。 $(1/\sqrt{2})\{|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle\}$ となる。これと直交するのが、($S=0, M_S=0$) の基底で、(A10-2-8)式から、 $(1/\sqrt{2})\{|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle\}$ となる。 $(S=1, M_S=0)$ の $(1/\sqrt{2})\{|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle\}$ に更に下降演算子を作用させて $|\downarrow\downarrow\rangle$ を得る。 $|\downarrow\rangle$ に個々の電子の下降演算子が作用すると 0 となるからである。 α, β の表記に直すと、

$$\begin{array}{ccc}
 & S = 1 & S = 0 \\
 M_S = +1 & \alpha(1)\alpha(2) & \\
 M_S = 0 & (1/\sqrt{2})\{\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)\} & (1/\sqrt{2})\{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\} \\
 M_S = -1 & \beta(1)\beta(2) &
 \end{array} \quad (12-4-6)$$

である。(12-4-5, 6)で電子 1 \rightleftharpoons 2 の交換を行ってみる。3 重項の全てのスピン関数は交換後も変化しない。即ち、交換に対して対称な関数である。一方、1 重項では電子 1 \rightleftharpoons 2 の交換を行うと交換前のものに負符号が付く。即ち、交換に対してに反対称な関数である。

$M_S = 0$ の 3 重項と 1 重項は、スピン関数に関する限り、

$$(1/\sqrt{2})\{\beta(1)\alpha(2) \pm \alpha(1)\beta(2)\}$$

で区別された。これは、 $(1/\sqrt{2})\{\Psi_2 \pm \Psi_3\}$ をつくれば得られることが判る。この時、空間波動関数は、各々、 $(1/\sqrt{2})\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) \mp \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\}$ となる。

(12-4-1~4)の Slater 行列式と対応させると, 3重項の ($S=1, M_S=+1$), ($S=1, M_S=-1$) は各々 No.1 と No.4. ($S=1, M_S=0$) は No.2 と No.3 の和で規格化係数の $1/\sqrt{2}$ が付く. 1重項の ($S=0, M_S=0$) は No.2 と No.3 の差でやはり規格化係数の $1/\sqrt{2}$ が付く.

$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ の Slater 行列式から作った 3重項の波動関数を次のように書こう,

$$\begin{aligned} {}^3\Psi_1 \equiv \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \alpha(1)\alpha(2) \\ {}^3\Psi_2 \equiv \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \beta(1)\beta(2) \\ {}^3\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 + \Psi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \} \end{aligned} \quad (12-4-7)$$

3重項の空間波動関数部分は共通で, 交換に対して反対称である. スピン関数はどれも交換に対して対称であるから,

「空間波動関数」×「スピン関数」=「反対称」×「対称」=「反対称」
となっている.

一方, 1重項の空間波動関数は交換に対して対称な関数である.

$${}^1\Psi \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 - \Psi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \quad (12-4-8)$$

「空間波動関数」×「スピン関数」=「対称」×「反対称」=「反対称」
の組み合わせとなっている. Slater 行列式は交換に対して反対称であるように作られているので, これらの一次結合が反対称であるのは当然である.

以上のように, LS 項の波動関数は Slater 行列式の一次結合で表現できる.

${}^3\Psi_1 \equiv \Psi_1$ と ${}^3\Psi_2 \equiv \Psi_4$ は単一の Slater 行列式であるから, (8-3-23)の結果をそのまま使って, $E({}^3S) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ を求めれば良い. 平行スピン対があるので, 交換積分項も残る. 即ち,

$$E({}^3S) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s,2s} - K_{1s,2s} \quad (12-4-9)$$

となる.

一方, 1重項の波動関数は ${}^1\Psi \equiv (1/\sqrt{2})(\Psi_2 - \Psi_3)$ で, (8-3-23)の結果をそのまま使えない. また, 3重項の ${}^3\Psi_3 \equiv (1/\sqrt{2})(\Psi_2 + \Psi_3)$ の場合, ${}^3\Psi_1 \equiv \Psi_1$, ${}^3\Psi_2 \equiv \Psi_4$ と同じ(12-4-9)の $E({}^3S)$ を与えねばならないはずである. 従って,

$(1/\sqrt{2})(\Psi_2 \pm \Psi_3)$ として、次のスカラー積を考える、

$$\begin{aligned} & \langle (1/\sqrt{2})(\Psi_2 \pm \Psi_3) | \hat{H} | (1/\sqrt{2})(\Psi_2 \pm \Psi_3) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle + \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle \} \quad (12-4-10) \end{aligned}$$

初めと最後のスカラー積は(8-3-23)をそのまま使えるから、両項は、

$$\frac{1}{2} \{ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle \} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J_{1s,2s} \quad (12-4-11)$$

となる。一方、 $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ となっている(12-4-10)の第二、第三のスカラー積は、 ${}^3\Psi_3 \equiv (1/\sqrt{2})(\Psi_2 + \Psi_3)$ が ${}^3\Psi_1 \equiv \Psi_1$ 、 ${}^3\Psi_2 \equiv \Psi_4$ と同じ(12-4-9)の $E({}^3S)$ を与えねばならないことから、

$$\pm(1/2)\langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm(1/2)\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle = \mp K_{1s,2s} \quad (12-4-12)$$

なるはずである。即ち、

$$\begin{aligned} & \langle (1/\sqrt{2})(\Psi_2 \pm \Psi_3) | \hat{H} | (1/\sqrt{2})(\Psi_2 \pm \Psi_3) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle + \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle \} \\ &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J_{1s,2s} \mp K_{1s,2s} \quad (12-4-13) \end{aligned}$$

である。

(12-4-12)が成立すること以下で確認しよう。まず $\langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$ から考える。

$$\Psi_3 = (1/\sqrt{2})\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\beta(1)\alpha(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2)\}$$

$$\Psi_2 = (1/\sqrt{2})\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\alpha(1)\beta(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2)\}$$

であるから、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle &= (1/2)\langle \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\beta(1)\alpha(2) | \hat{H} | \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\alpha(1)\beta(2) \rangle \\ &+ (1/2)\langle \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2) | \hat{H} | \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2) \rangle \\ &- (1/2)\langle \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2) | \hat{H} | \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\alpha(1)\beta(2) \rangle \\ &- (1/2)\langle \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)\beta(1)\alpha(2) | \hat{H} | \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2) \rangle \end{aligned}$$

である。第一項、第二項には四つの一電子スピン関数の積が現れるので、二つのスピン変数に関する積分(和を取る)では、

$$\sum_{s_{1z}=\pm 1/2} \alpha(1)\beta(1) \sum_{s_{2z}=\pm 1/2} \alpha(2)\beta(2) = \sum_{s_{1z}=\pm 1/2} \sigma_{+1/2}(s_{1z})\sigma_{-1/2}(s_{1z}) \sum_{s_{2z}=\pm 1/2} \sigma_{+1/2}(s_{2z})\sigma_{-1/2}(s_{2z}) = 0$$

となり、第一項、第二項は0となる。一方、第三項、第四項では $\alpha^2(1)\beta^2(2)$ 、

$\beta^2(1)\alpha^2(2)$ が現れるので、スピン変数の積分は、 $\alpha^2(1)\beta^2(2)$ の場合、

$$\sum_{s_{1z}=\pm 1/2} \alpha^2(1) \sum_{s_{2z}=\pm 1/2} \beta^2(2) = \sum_{s_{1z}=\pm 1/2} \sigma_{+1/2}^2(s_{1z}) \sum_{s_{2z}=\pm 1/2} \sigma_{-1/2}^2(s_{2z}) = 1$$

となる。 $\beta^2(1)\alpha^2(2)$ も同じである。従って、第三項、第四項に現れるスピン関数は除いて考えれば良い。両項あわせて、 $-\langle \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) | \hat{H} | \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) \rangle$ となる。 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep}$ で \hat{H}_0 に関するスカラー積は $\psi_{1s}(i), \psi_{2s}(i)$ の直交性から 0 となり、 $-\langle \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) | e^2/r_{12} | \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) \rangle$ だけが残る。これは交換積分 $K_{1s,2s}$ に (-1) を掛けたものである。 $\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle$ についても同じ結果になるから、(12-4-12)は

$$\pm \frac{1}{2} \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \pm \frac{1}{2} \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle = \mp K_{1s,2s}$$

となる。以上のように、ヘリウムの励起配置(1s)(2s)のLS項エネルギーは、

$$\begin{aligned} E(^3S) &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J_{1s,2s} - K_{1s,2s} \\ E(^1S) &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J_{1s,2s} + K_{1s,2s} \end{aligned} \quad (12-4-14)$$

である。この結果は、しばしば、次のような図に表現される。

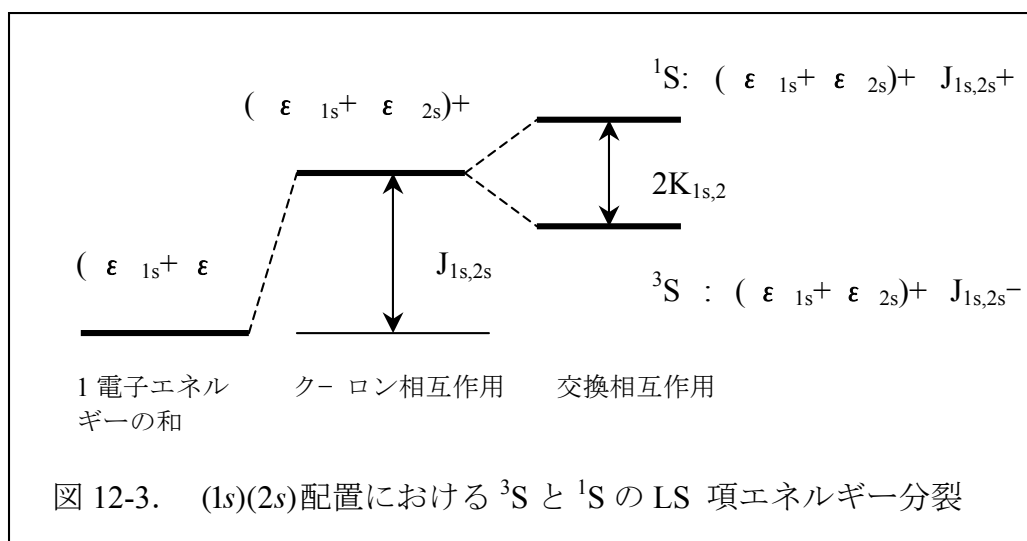


図 12-3. (1s)(2s)配置における³Sと¹SのLS項エネルギー分裂

$(\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}) + J_{1s,2s}$ が交換相互作用を考えない場合のエネルギーであり、³S項はこれより交換エネルギー分だけ実際は安定化しており、¹S項は交換エネルギー分だけ高いエネルギー状態にあると言える。この³S項の「安定化」は平行スピン対に由来する。このような一次摂動の計算結果は、現実のスペクトルデータ特徴を再現している。励起配置(1s)(2s)におけるLS項エネルギー分裂は多重項分裂の最も単純な例である。

(12-5) (np)(n'p)および(np)²配置のLS項

(np)(n'p)の電子配置は, $n \neq n'$ を意味し, 単に(pp')とも表現される. Heの(1s)(2s)配置と同様に2つの開殻を意味する. (np)(n'p)の配置では, $l=1$ であるから, 各々の開殻から $2(2+1)=6$ 個の一電子スピン軌道関数が選べる. 全部で $6 \times 6=36$ の異なる電子状態がある. $n \neq n'$ であるから, 2つのp電子について同一の (m_l, m_s) でも良い. 一方, $n=n'$ である(np)²配置では, (nl)が共通なので2つのp電子で同一の (m_l, m_s) はPauliの排他原理から許されない. まず, (np)(n'p)配置のLS項から議論することとし, (np)²配置については後で考える.

$\hat{L} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2$ の合成は, $l_1 = l_2 = 1$ で, $L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2| = 2, 1, 0$ となる. $\hat{L} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2$ の合成基底は, §10-3の図10-1の手続きに従い, Clebsh-Gordan係数を使って直積基底から作る. 最大の $L=2$ は両方とも $(l_1, m_1) = (l_2, m_2) = (1, 1)$ の場合で, この直積基底を $|1, 1\rangle|1, 1\rangle$ と書く. 左のケットがnp電子, 右のケットがn'p電子を表すものとする. 他の場合も同様とすると, (3-10-7)から,

	$L=2$	$L=1$	$L=0$
$M_L = +2$	$ 1, 1\rangle 1, 1\rangle$		
$M_L = +1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 1, 1\rangle 1, 0\rangle + 1, 0\rangle 1, 1\rangle\}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 1, 1\rangle 1, 0\rangle - 1, 0\rangle 1, 1\rangle\}$	
$M_L = 0$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\{ 1, 1\rangle 1, -1\rangle + 1, -1\rangle 1, 1\rangle + 2 1, 0\rangle 1, 0\rangle\}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 1, 1\rangle 1, -1\rangle - 1, -1\rangle 1, 1\rangle\}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\{ 1, 1\rangle 1, -1\rangle - 1, 0\rangle 1, 0\rangle + 1, -1\rangle 1, 1\rangle\}$
$M_L = -1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 1, 0\rangle 1, -1\rangle + 1, -1\rangle 1, 0\rangle\}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 1, 0\rangle 1, -1\rangle - 1, -1\rangle 1, 0\rangle\}$	
$M_L = -2$	$ 1, -1\rangle 1, -1\rangle$		

(12-5-1)

$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ の合成は, $s_1 = s_2 = 1/2$ で, $S = 1, 0$. 既に(12-4-5)で得ている.

	$S=1$	$S=0$	
$M_S = +1$	$ \uparrow\rangle \uparrow\rangle$		
$M_S = 0$	$(1/\sqrt{2})\{ \downarrow\rangle \uparrow\rangle + \uparrow\rangle \downarrow\rangle\}$	$(1/\sqrt{2})\{ \downarrow\rangle \uparrow\rangle - \uparrow\rangle \downarrow\rangle\}$	(12-4-5)
$M_S = -1$	$ \downarrow\rangle \downarrow\rangle$		

(12-5-1)と(12-4-5)の直積から, 全部で $9 \times 4=36$ の異なる $(LM_L SM_S)$ 状態が区別出

来ることが判る。これは異なる一電子スピン波動関数を選ぶ場合の数に等しい。ならば、(12-5-1)と(12-4-5)の直積は正規直交性と反対称性を備えた LS 項の基底関数になっているだろうか？

(12-5-1)の各基底は動径関数も含むと考えると良いので、 (LM_L) の枠内にある一次結合は2つの一電子空間波動関数の積の1次結合である。図10-1の手続きに従っているので、正規直交性を備えている。 (LM_L) で $L=2$ の列の各合成基底を見てみると、(電子 1,2) の交換に対して「対称」となっていることが判る。 $L=1$ では「反対称」、 $L=0$ では「対称」であることも直ぐに判る。このような一電子空間波動関数の積と(12-4-5)のスピン合成基底との直積を作ると、スピン関数も「対称」と「反対称」のものがあるので、結果として、「対称な積関数」と「反対称な積関数」が出来る。このうち「対称な関数」は波動関数としては不適格である。即ち、(12-5-1)と(12-4-5)の直積は、LS 項に対する「積関数 (product functions)」基底 (§ A8-3)であり、一般的には、反対称性を備えていない。この「積関数」を、Slater 行列式の一次結合のように反対称性を備えた基底関数に変えることが出来れば、それが LS 項の基底関数になる。結果として、Slater 行列式の一次結合から LS 項の基底を作った場合と合致するはずである。この変換操作は「積関数の反対称化(anti-symmetrization)」と呼ばれ、この為の演算子「反対称化演算子(anti-symmetrizing operator)」を用いる。

「積関数の反対称化と反対称化演算子」

積関数の反対称化と反対称化演算子を理解するために、(12-5-1)における $(LM_L = 2, 2)$ の $|1,1\rangle|1,1\rangle$ と(12-4-5)の四つの合成スピン基底との直積を作り、Slater 行列式と比べてみよう。 $|1,1\rangle|1,1\rangle = \psi_{n11}(1)\psi_{n11}(2)$ と書き、四つの合成スピン基底も (A12-4-6)の α, β を使う。

$$\begin{array}{lll}
 (L = 2, M = 2) & S = 1 & S = 0 \\
 M_S = +1 & \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\alpha(1)\alpha(2) & \\
 M_S = 0 & \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\{\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)\} & \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\} \\
 M_S = -1 & \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\beta(1)\beta(2) & \\
 \end{array}
 \tag{12-5-2}$$

四つの各合成スピン基底に $|1,1\rangle|1,1\rangle = \psi_{n11}(1)\psi_{n11}(2)$ を掛けただけに過ぎない。

そこで、(12-5-2)の($L = 2, M = +2, S = 1, M_S = +1$)は次の一つの Slater 行列式、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n'11}(1)\alpha(1) & \psi_{n'11}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2) - \psi_{n'11}(1)\psi_{n11}(2) \} \alpha(1)\alpha(2) \quad (12-5-3)$$

と一致しなければならない。(12-5-2)の($L = 2, M = +2, S = 1, M_S = +1$)の積関数は $\psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\alpha(1)\alpha(2)$ であるから、両者は次ぎの関係になっていることが判る

反対称化された積関数 = $(1/\sqrt{2})$ {積関数 - (電子 1, 2 を交換した積関数)}

この関係は(nl)($n'l'$)配置の 2 電子系一般に拡張でき、2 電子の積関数を反対称化する「演算子」は、

$$\hat{A}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(E - P_{1,2}) \quad (12-5-4)$$

と書ける。ここで E は何もしない演算子、 $P_{1,2}$ は電子 1 と電子 2 を入れ替える演算子を意味する。($L = 2, M = +2, S = 1, M_S = +1$) の積関数 $\psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\alpha(1)\alpha(2)$ に作用させれば、もちろん(12-5-3)と同じ、

$$\hat{A}_2 \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2)\alpha(1)\alpha(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2) - \psi_{n'11}(1)\psi_{n11}(2) \} \alpha(1)\alpha(2) \quad (12-5-5)$$

となる。($L = 2, M = +2, S = 1, M_S = 0, -1$) の場合も、反対称化演算子を作用させると、空間波動関数部分は(12-5-5)と同じ反対称化されたものとなる。3 重項では全て共通である。対称関数のスピン関数部分は変らない。

残りの($L = 2, M = +2, S = 0, M_S = 0$)の積関数に「反対称化演算子」を作用させてみる：

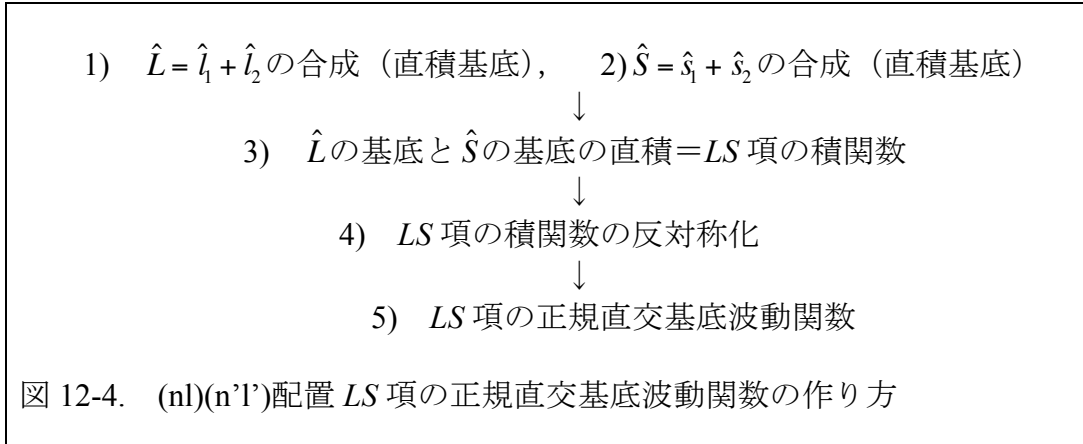
$$\begin{aligned} \hat{A}_2 \left[\psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \} \right) \right] \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n'11}(2) + \psi_{n'11}(1)\psi_{n11}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \} \quad (12-5-6) \end{aligned}$$

となる。空間波動関数部分が対称関数となるが、反対称のスピン関数はそのまま、全体では確かに反対称関数となっている。

以上の内容は、(nl)($n'l'$)電子配置 LS 項一般に拡張できて、図 12-4 のように要約できる。そこで、この波動関数を $\Psi(nln'l'LM_LSM_S)$ と書けば、

$$\begin{aligned} \Psi(nln'l'LM_LSM_S) = \hat{A}_2 \left\{ \sum_{m_s, m_{s'}} \sum_{(M_S = m_s + m_{s'})} \sigma_{m_s}(1)\sigma_{m_{s'}}(2) \left\langle \frac{1}{2}m_s, \frac{1}{2}m_{s'} \middle| SM_S \right\rangle \times \right. \\ \left. \sum_{m_l, m_{l'}} \sum_{(M_L = m_l + m_{l'})} \psi_{nlm_l}(1)\psi_{n'l'm_{l'}}(2) \langle lm_l, l'm_{l'} | LM_L \rangle \right\} \quad (12-5-6) \end{aligned}$$

となる. 2つの2重和は, $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ の合成と $\hat{L} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2$ の合成に伴う Clebsh-Gordan



係数付き基底の和を取ることに対応している. (12-4-5, 6) と(12-5-1)を作る時にこの種の和を取っている. 一電子空間軌道関数とスピン関数を一緒にして, 次のような一電子スピン軌道関数に書いてしまえば,

$$\begin{aligned}\psi_{nlm_l}(1)\sigma_{m_s}(1) &\equiv \psi_{nlm_l m_s}(1) \\ \psi_{n'l'm_l'}(2)\sigma_{m_s'}(2) &\equiv \psi_{n'l'm_l' m_s'}(2)\end{aligned}$$

(12-5-6)はもう少し簡単になる:

$$\begin{aligned}\Psi(n \ln' l' LM_L SM_S) &= \hat{A}_2 \left\{ \sum_{m_s} \sum_{m_s' (M_S = m_s + m_s')} \left\langle \frac{1}{2} m_s, \frac{1}{2} m_s' \middle| SM_S \right\rangle \times \right. \\ &\quad \left. \sum_{m_l} \sum_{m_l' (M_L = m_l + m_l')} \psi_{nlm_l m_s}(1) \psi_{n'l'm_l' m_s'}(2) \langle lm_l, l' m_l' | LM_L \rangle \right\} \quad (12-5-7)\end{aligned}$$

この結果を更に簡略化して次のように書こう:

$$\begin{aligned}\Psi(n \ln' l' LM_L SM_S) &= \hat{A}_2 \Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S) - P_{12} \Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S) \} \quad (12-5-8) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S) - \Psi_{21}(n \ln' l' LM_L SM_S) \}\end{aligned}$$

元の積関数が $\Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S)$ であり, この積関数で電子 1, 2 の交換をして得られる関数が $\Psi_{21}(n \ln' l' LM_L SM_S)$ である. 一方, Clebsh-Gordan 係数については, (10-2-23)と(10-5-3)を使えば, 次の一般的関係,

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_2 m_2, j_1 m_1 | jm \rangle \quad (12-5-9)$$

が成立する. 故に, $\Psi_{21}(n \ln' l' LM_L SM_S)$ は, 元の積関数 $\Psi_{12}(n \ln' l' LM_L SM_S)$ を使っ

て、

$$\begin{aligned}\Psi_{21}(n \ln^l l' LM_L SM_S) &= (-1)^{s_1+s_2-S} \cdot (-1)^{l_1+l_2-L} \Psi_{12}(n \ln^l l' LM_L SM_S) \\ &= (-1)^1 \cdot (-1)^{l_1+l_2-L-S} \Psi_{12}(n \ln^l l' LM_L SM_S)\end{aligned}\quad (12-5-10)$$

と表現できる。

そこで、 $(np)^2$ 配置など同一副殻に 2 個の電子が入る場合を考える為に、(12-5-10)で $nl=n'l'$ としてみる。 $l_1 = l_2 = l$ であるから、

$$\begin{aligned}\Psi_{21}(n \ln l LM_L SM_S) &= (-1)^1 \cdot (-1)^{2l-L-S} \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S) \\ &= -(-1)^{-L-S} \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S) \\ &= -(-1)^{L+S} \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S)\end{aligned}\quad (12-5-11)$$

これは、 $L+S = \text{奇数}$ の場合、 $\Psi_{21}(n \ln l LM_L SM_S) = \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S)$ となるので、

$$\Psi(n \ln l LM_L SM_S) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S) - \Psi_{21}(n \ln l LM_L SM_S) \} = 0 \quad (12-5-12)$$

である。一方、 $L+S = \text{偶数}$ の場合、 $\Psi_{21}(n \ln l LM_L SM_S) = -\Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S)$ で、

$$\begin{aligned}\Psi(n \ln l LM_L SM_S) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S) + \Psi_{21}(n \ln l LM_L SM_S) \} \\ &= \sqrt{2} \Psi_{12}(n \ln l LM_L SM_S)\end{aligned}\quad (12-5-13)$$

規格化定数ではない係数が付く。

このように、 $(nl)^2$ 配置の LS 項のうち $L+S = \text{偶数}$ の項は、積関数それ自体が既に反対称性を備えており、改めて反対称化する必要がない。積関数が、求めるべき基底関数となっている。 $L+S = \text{奇数}$ の項の基底関数は(A12-5-12)から 0 であり、 $(nl)^2$ 配置では $L+S = \text{奇数}$ の LS 項は存在しない。

即ち、 $(nl)^2$ 配置の LS 項は、 $S=1, 0$ であり、
 $L = (l+l), (l+l)-1, \dots, |l-l| = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, (2l)$ であるから、

$${}^{2S+1}L = {}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G, {}^3H, {}^1I, {}^3K, \dots, {}^1(L=2l) \quad (12-5-14)$$

となる。 $(nl)^2$ 配置では、積関数それ自体が LS 項の基底関数で、反対称化が不要なのは大きな福音である。手続きは簡単となる。 $(1s)^2$ 配置も $(nl)^2$ 配置の一つであるから、積関数だけを考えても良い。結果は(§ A12-3)の内容と同じになる。しかし、 $(1s)^2$ 配置は閉殻であったので、開殻 $(nl)^2$ 配置の一例として、 $(np)^2$ 配置の LS 項を次節で考える。

(12-6) (np)²配置 LS 項の基底関数

(np)(n'p)配置の LS 項が ³S, ³P, ³D, ¹S, ¹P, ¹D であるのに対し, (np)²配置の LS 項は, ¹S, ³P, ¹D となり, $\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = 15$ である. これらの LS 項の基底

関数は, $L+S = \text{偶数}$ の項のみで, 積関数それ自体が反対称性を備えており, 反対称化の必要はない. (np)²配置では ¹S, ³P, ¹D に対応する積関数(直積)を作れば良い. この作業は(A12-5-1)と(A12-4-5, 6)から直ちに実行できる. 全部で 15 の積関数は以下の通りである:

$$\lceil {}^1D = D(L=2) \times S(S=0) \rceil$$

$${}^1D(M_L = +2, M_S = 0): \{\psi_{n11}(1)\psi_{n11}(2)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\}$$

$${}^1D(M_L = +1, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) + \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\}$$

$${}^1D(M_L = 0, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{6}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n1-1}(2) + \psi_{n1-1}(1)\psi_{n11}(2) + 2\psi_{n10}(1)\psi_{n10}(2)\} \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\}$$

$${}^1D(M_L = -1, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n10}(1)\psi_{n1-1}(2) + \psi_{n1-1}(1)\psi_{n10}(2)\} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\}$$

$${}^1D(M_L = -2, M_S = 0): \{\psi_{n1-1}(1)\psi_{n1-1}(2)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\}$$

$$\lceil {}^3P = P(L=1) \times S(S=1,0) \rceil$$

$${}^3P(M_L = +1, M_S = +1): \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2)\} \alpha(1)\alpha(2)$$

$${}^3P(M_L = +1, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2)\} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)\}$$

$${}^3P(M_L = +1, M_S = -1): \frac{1}{2} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2)\} \beta(1)\beta(2)$$

$${}^3P(M_L = 0, M_S = +1): \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n1-1}(2) - \psi_{n1-1}(1)\psi_{n11}(2)\} \alpha(1)\alpha(2)$$

$${}^3P(M_L = 0, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n1}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n1}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \}$$

$${}^3P(M_L = 0, M_S = -1): \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n1}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n1}(2) \} \beta(1)\beta(2)$$

$${}^3P(M_L = -1, M_S = +1): \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n10}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n10}(2) \} \alpha(1)\alpha(2)$$

$${}^3P(M_L = -1, M_S = 0): \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n10}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n10}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \}$$

$${}^3P(M_L = -1, M_S = -1): \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n10}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n10}(2) \} \beta(1)\beta(2)$$

$$\lceil {}^1S = S(L=0) \times S(S=0) \rceil$$

$${}^1S(M_L = 0, M_S = 0):$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \psi_{n1}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n10}(2) + \psi_{n-1}(1)\psi_{n1}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \}$$

(A12-6-1)

以上の基底を (M_S, M_L) によつて LS 項を分類した結果が表 12-2 である。

	$M_L = +2$	$M_L = +1$	$M_L = 0$	$M_L = -1$	$M_L = -2$
$M_S = +1$		3P	3P	3P	
$M_S = 0$	1D	${}^1D, {}^3P$	${}^1D, {}^3P, {}^1S$	${}^1D, {}^3P$	1D
$M_S = -1$		3P	3P	3P	

この結果は、 1D だけで見ると、

$\langle {}^1D \rangle$	$M_L = +2$	$M_L = +1$	$M_L = 0$	$M_L = -1$	$M_L = -2$
$M_S = +1$					
$M_S = 0$	+1	+1	+1	+1	+1
$M_S = -1$					

また、 3P だけでまとめると

$\langle {}^3P \rangle$	$M_L = +2$	$M_L = +1$	$M_L = 0$	$M_L = -1$	$M_L = -2$
$M_S = +1$		+1	+1	+1	
$M_S = 0$		+1	+1	+1	
$M_S = -1$		+1	+1	+1	

1S については,

$\langle {}^1S \rangle$	$M_L = +2$	$M_L = +1$	$M_L = 0$	$M_L = -1$	$M_L = -2$
$M_S = +1$					
$M_S = 0$			+1		
$M_S = -1$					

であり, 表 12-2 はこれら三つを加えた形になっていることに注意しよう.

(群論ではこれを, $L \times S = {}^1D + {}^3P + {}^1S$ と書き, 可約な直積表現の既約分解と言う.)

ところで, 表 12-2 の (M_S, M_L) の要素 (枠) に一つの項しかないのは全部で 8 つあり, 1D が 2, 3P が 6 である. これらの各基底関数を見てみると, 一つの Slater 行列式になっていることが判る. 例えば,

$$\begin{aligned}
 {}^1D(M_L = +2, M_S = 0): & \quad \{\psi_{n11}(1)\psi_{n11}(2)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\} \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = R \quad (12-6-2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^3P(M_L = +1, M_S = +1): & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2)\} \alpha(1)\alpha(2) \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = T \quad (12-6-3)
 \end{aligned}$$

一つの (M_S, M_L) に 2 つの項があるのは, $(M_S = 0, M_L = \pm 1)$ の 2 つで, 1D , 3P が入っている. $(M_S = 0, M_L = +1)$ 枠の 1D , 3P 基底関数を(12-6-1)で見えてみると, 両者の次のような一次結合を作れば, Slater 行列式になることが判る,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\sqrt{2}}({}^1D + {}^3P): & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = Q \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}({}^1D - {}^3P): & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n10}(1)\beta(1) & \psi_{n10}(2)\beta(2) \\ \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = W
 \end{aligned}$$

即ち、 $(M_S=0, M_L=+1)$ 枠の ${}^1D, {}^3P$ 基底関数は、項の記号をそのまま使って書けば、 $\frac{1}{\sqrt{2}}({}^1D+{}^3P) = Q; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}({}^1D-{}^3P) = W$ であるから、

$$({}^1D, {}^3P) = (Q, W) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (12-6-4)$$

の関係にある。即ち、 ${}^1D, {}^3P$ 基底関数は、二つの Slater 行列式基底が直交変換されたものである。 $(M_S=0, M_L=-1)$ 枠の ${}^1D, {}^3P$ についても同様である。

残る $(M_S=0, M_L=0)$ 枠には、 ${}^1D, {}^3P, {}^1S$ が含まれるから、これらは三つの Slater 行列式の一次結合になっているはずである。 $(A12-6-1)$ で ${}^1D, {}^3P, {}^1S$ の基底関数を見比べてみよう：

$${}^1D(M_L=0, M_S=0)$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n-1}(2) + \psi_{n-1}(1)\psi_{n11}(2) + 2\psi_{n10}(1)\psi_{n10}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \}$$

$${}^3P(M_L=0, M_S=0):$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n-1}(1)\psi_{n11}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \}$$

$${}^1S(M_L=0, M_S=0):$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n-1}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n10}(2) + \psi_{n-1}(1)\psi_{n11}(2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \}$$

1D と 1S はスピン関数が共通であるから、 $\sqrt{2}{}^1D-{}^1S$ をつくってみる。ただし、項の記号をその基底波動関数として記す。

$$\begin{aligned} \sqrt{2}{}^1D-{}^1S &= \sqrt{3} \cdot \psi_{n10}(1)\psi_{n10}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2) \} \\ &= (-\sqrt{3}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\beta(1) & \psi_{n10}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \equiv (-\sqrt{3})B \end{aligned} \quad (12-6-5)$$

となる。確かに Slater 行列式になっている。これを B とする。

また $\sqrt{2}{}^3P + \sqrt{3}{}^1S$ をつくると、

$$\begin{aligned} \sqrt{2}{}^3P + \sqrt{3}{}^1S &= 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n-1}(1)\alpha(1) & \psi_{n-1}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\beta(1) & \psi_{n10}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \qquad \qquad \qquad 2C \qquad \qquad \qquad + \qquad \qquad \qquad B \end{aligned} \quad (12-6-6)$$

であり，新たに加わった Slater 行列式を C とする．

同様に， $\sqrt{2}^3P - \sqrt{3}^1S$ は，

$$\begin{aligned} \sqrt{2}^3P - \sqrt{3}^1S &= 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\beta(1) & \psi_{n10}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \qquad \qquad \qquad 2A \qquad \qquad - \qquad \qquad B \qquad \qquad (12-6-7) \end{aligned}$$

となる．新たな Slater 行列式は A と記す．このように ($M_S=0$, $M_L=0$) 枠にある (1D , 3P , 3S) の基底関数は Slater 行列式 (A , B , C) と次の関係にある．

$$(^1D \ ^3P \ ^1S) = (A \ B \ C) \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{3}} \\ \frac{-2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \qquad (12-6-8)$$

この基底変換行列の各列ベクトルの大きさは 1 であり，異なる列ベクトルとのスカラー積は全て 0 となっている．LS 項基底は Slater 行列式基底の直交変換である．

以上のように，(M_S , M_L) に対応して， $(np)^2$ 配置の LS 項波動関数は，1 個，2 個又は 3 個の Slater 行列式の一次結合で表現される．全部で 15 個ある $(np)^2$ 配置の Slater 行列式を基底セットとすれば，これが (M_S , M_L) に対応して直交変換された結果が LS 項波動関数であることがわかる．

ところで，15 個の Slater 行列式が基底セットであるなら，一般には， 15×15 次元の変換行列が現れて良いはずであるが，実際の変換行列は (1×1) が 8 個， (2×2) が 2 個， (3×3) が 1 個である．確かに， $1 \times 8 + 2 \times 2 + 3 \times 1 = 15$ ではあるが， 15×15 次元の変換行列は無い．この理由は，2 回の角運動量合成の際の Clebsh-Gordan 係数が $M_S \neq M_S$ と $M_L \neq M_L$ の場合は 0 であることによる． $(np)^2$ 配置の LS 項波動関数は (LM_LSM_S) の量子数で区別されるが， L と S は ^{2S+1}L の項(term)記号に移り， $^{2S+1}L(M_LM_S)$ となっている．即ち， $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮重した 0 次近似 \hat{H}_0 のエネルギー固有値が $E_0(^{2S+1}L)$ であり， (M_LM_S) で区別された固有関数はこれに属する 0 次近似固有関数である．

(§ 9-2) で述べた \hat{H}_0 の固有値が縮重している場合の摂動法のことを思い出そう． \hat{H} を電子反発の摂動 Hamiltonian として，15 個の Slater 行列式を基底関数にすると，(9-2-24) によれば， 15×15 次元行列の固有値を求めねばならないはずだ．これが一次摂動エネルギーである．しかし， $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮重

した 0 次近似 \hat{H}_0 のエネルギー固有値 $E_0(2S+1L)$ に属する $(M_L M_S)$ の 0 次近似固有関数を用いると、 15×15 次元の係数行列は、ブロック対角化され、 $(M_L M_S)$ で指定された少数の小行列に簡約される訳である (図 12-5)。基底を直交変換 (一般には、ユニタリー変換) しても係数行列の固有値は不変だからである。小行列の次元を全部加えた 15 は固有値の総数 (縮重している固有値はその重みを掛ける) であり、Slater 行列式基底の数である。Clebsch-Gordan 係数を用いた直交基底の作成 (12-5-1, 12-4-5) が重要な意味を持っている。

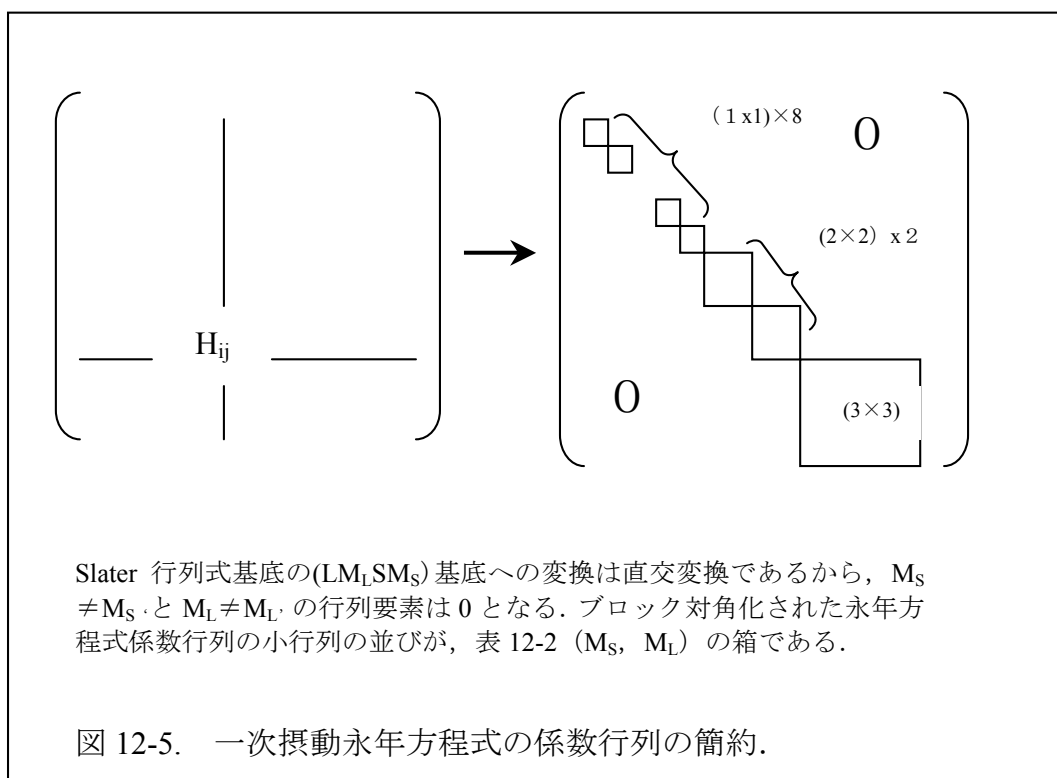


表 12-2 の各 (M_S, M_L) の要素 (枠) に一つの項のみ入っている 1D と 3P 基底関数は一つの Slater 行列式になっていた。このような Slater 行列式、例えば、

$$\begin{aligned}
 & ^1D(M_L = +2, M_S = 0): \\
 & \{\psi_{n1}(1)\psi_{n1}(2)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\} \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n1}(1)\beta(1) & \psi_{n1}(2)\beta(2) \\ \psi_{n1}(1)\alpha(1) & \psi_{n1}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = R \qquad (12-6-2)
 \end{aligned}$$

${}^3P(M_L = +1, M_S = +1)$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n11}(1)\psi_{n10}(2) - \psi_{n10}(1)\psi_{n11}(2) \} \alpha(1)\alpha(2) \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = T \end{aligned} \quad (12-6-3)$$

を用いれば, (A8-3-23)により 1D と 3P のエネルギー固有値が計算できる. 1D と 3P のエネルギー固有値は, 各々, 5重と9重に縮重しているので各々何れか一つの場合について計算すれば良い. これで, 1D と 3P のエネルギーが決まる. 1D と 3P が共存する ($M_S=0, M_L=\pm 1$) の場合を具体的に解く必要はない.

一方, 1S は ($M_S=0, M_L=0$) の箱に ${}^1D, {}^3P$ と共存しており, ($M_S=0, M_L=0$) の箱だけに現れる. これには, (§9-2)で述べた「対角和則」を使う. ($M_S=0, M_L=0$) の組みに対する永年方程式で, 「係数行列の対角成分の和=固有値の和」を利用する. (12-6-8)にあるように永年方程式の係数行列は 3×3 で, 「3つの対角成分の和」= $E({}^1D) + E({}^3P) + E({}^1S)$ であるので,

$$E({}^1S) = \text{「3つの対角成分の和」} - E({}^1D) - E({}^3P) \quad (A12-6-9)$$

である. 永年方程式を実際には解かないで, 単独で決められる $E({}^1D), E({}^3P)$ と行列の対角要素の和から $E({}^1S)$ が求まる点が重要である. もう少し具体的に考えてみよう.

($M_S=0, M_L=0$)小行列に関する一次摂動永年方程式は,

$$\text{基底: } \psi_i^{(0)} \quad (i=1=D^1, 2=P^3, 3=S^1),$$

$$\text{摂動 Hamiltonian: } \hat{H}'$$

とすると, (A9-2-24)から, 次のようになる:

$$\begin{vmatrix} \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle - E^{(1)} & \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle & \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle \\ \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle & \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle - E^{(1)} & \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle \\ \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle & \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle & \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

一次摂動エネルギー $E^{(1)}$ はこの永年方程式の三つの実根である. (12-6-9)の $E({}^1D), E({}^3P), E({}^1S)$ はこの一次摂動エネルギー $E^{(1)}$ のことで, その意味で, 上付きの 1) を $E^1({}^1D), E^1({}^3P), E^1({}^1S)$ と付けておいた方がより適切である. 「係数行列の対角要素の和は実根 $E^{(1)}$ の和に等しい」から,

$$E^1({}^1D) + E^1({}^3P) + E^1({}^1S) = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle + \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle + \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle \quad (12-6-10)$$

となる。多重項の理論では、これを特に「Slater の対角和則(Slater sum rule)」と呼んでいる。

(12-6-8)から、

$$\psi_1^{(0)} = \frac{-1}{\sqrt{6}}A + \frac{-2}{\sqrt{6}}B + \frac{1}{\sqrt{6}}C, \quad \psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}A + \frac{1}{\sqrt{2}}C, \quad \psi_3^{(0)} = \frac{-1}{\sqrt{3}}A + \frac{1}{\sqrt{3}}B + \frac{1}{\sqrt{3}}C$$

であり、A, B, C は(12-6-5~7)で定義した Slater 行列式である。これから(12-6-10)右辺の $\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle$ を作れば良い。 $E^1(^1D)$, $E^1(^3P)$ は、(12-6-2, -3)から(8-3-23)に基づき計算できるので、

$$E^1(^1S) = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle + \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle + \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle - E^1(^1D) - E^1(^3P)$$

$E^1(^1S)$ が求まる。

基底 $\psi_i^{(0)} : i=1=^1D^1, 2=^3P^3, 3=^1S$ は、(A12-6-8)から、A, B, C の三つの Slater 行列式の一次結合であるので、対角の $\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle$ のスカラー積には $\langle A | \hat{H}' | A \rangle$ のみならず、 $\langle A | \hat{H}' | B \rangle$ のタイプの異なる Slater 行列式のスカラー積も含まれる。また、 $l=1$ の p 電子であるので、(§ 12-4)で考えた(1s)(2s)配置の電子反発エネルギーよりもやや複雑になる。しかし、その分だけ $(nl)^2$ 配置一般に拡張可能な議論ができる。次節では、これらの問題について述べる。

(12-7) 閉殻の存在と Slater 積分：(np)² 配置 LS 項のエネルギー

E¹(¹D)と E¹(³P)は、各々が単一の Slater 行列であるから、

$${}^1D(M_L = +2, M_S = 0): R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (12-6-2)$$

$${}^3P(M_L = +1, M_S = +1): T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (12-6-3)$$

(8-3-23)を用いて直接求まる。ただし、電子配置を (np)² と書いているが、正確には(closed shell) (np)² の意味であるから、閉殻が存在することに注意が必要である。He 原子の場合は電子配置を正直に全部書いていたので、(8-3-23)をそのまま利用出来たが、これとは事情が異なる訳である。

<閉殻の取り扱い：(閉殻)(nl)^q である電子配置の場合>

「(閉殻)(nl)^q」の電子配置を前提にして、「閉殻の存在」をどう扱うか、(8-3-23)に戻って一般的に考えておこう。(8-3-23)は一つの Slater 行列式に対する結果である。Slater 行列式(基底)は ${}_{4l+2}C_q$ 個だけ存在するので、その α 番目と言う意味で、これを Ψ_α と書こう。Slater 行列式基底 α が与えるエネルギー固有値が (A8-3-23)である。即ち、

$$E(\alpha) = \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle = \sum_i \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j} \sum_j [\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle] \quad (12-7-1)$$

である。(8-3-23)で説明したように、 \hat{f}, \hat{g} は \hat{H} の一電子演算子、二電子演算子で、 $\hat{H} = \sum_{i=1} \hat{f}_i + \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij}$ の意味である。"i" = ψ_i , "j" = ψ_j は(量子数の組み) = i, j を持つ一電子スピン軌道関数である。これらは、 α 番目の Slater 行列式基底を作る際に用いられた個々の「一電子スピン軌道関数」である。次の 2 点に注意しよう：

- (1) 「(閉殻)(nl)^q」の電子配置に対して ${}_{4l+2}C_q$ 通りの異なる Slater 行列式が考えられるが、これらは同一の「一電子スピン軌道関数のセット」から必要な数の「一電子スピン軌道関数」を選んで作られる。
- (2) 閉殻部分の「一電子スピン軌道関数」の選び方は一通りしかないから、異なる Slater 行列式でも、この部分は共通である。

従って、(12-7-1)右辺の意味は次の通りである： α 番目 Slater 行列式に使われている個々の「一電子スピン軌道関数」で一電子演算子を挟んだスカラー積の単

純和が第一項，異なる「一電子スピン軌道関数」の対を選んでクーロン積分と交換積分を作り，両者の差を対の数だけ加えたものが第二項，である．単純和と可能な対の和までを考えれば良い．「1中心多電子系のSlater行列式」からは，「多数の一電子固有関数の積の1次結合」を思い浮かべるが，そのエネルギー期待値には，一電子固有関数の高々2個までの積しか現れない．従って，(12-7-1)の右辺は閉殻部分と開殻部分に分けて表現できるはずである．

一電子演算子の部分は直ぐに次のように分離して書ける：

$$\sum_i \langle i | \hat{f} | i \rangle = \sum_{i \text{ (Closed shell)}} \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i \text{ (Open shell)}} \langle i | \hat{f} | i \rangle \quad (12-7-2)$$

二電子演算子の部分は，

$$\sum_{i>j} \sum_j [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \quad (12-7-3)$$

である．左辺側は (i, j) の独立な対を集めるとの意味で， $(i, j) = (j, i)$ は同じ対であり， $1/r_{ij}$ を考えるから $i=j$ の場合は除かれている．しかし， $i=j$ の場合のクーロン積分と交換積分は等しく0となるので，右辺のように i, j の独立な和に $1/2$ を掛けたものと同じ結果になる．従って，CS=Closed Shell (閉殻)，OS=Open Shell (開殻) として，

$$\begin{aligned} \sum_{i>j} \sum_j &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j = \frac{1}{2} \sum_{i \text{ (CS)}} \sum_{j \text{ (CS)}} + \frac{1}{2} \sum_{i \text{ (CS)}} \sum_{j \text{ (OS)}} + \frac{1}{2} \sum_{i \text{ (OS)}} \sum_{j \text{ (CS)}} + \frac{1}{2} \sum_{i \text{ (OS)}} \sum_{j \text{ (OS)}} \\ &= \sum_{i \text{ (CS)} > j \text{ (CS)}} + \sum_{i \text{ (OS)}} \sum_{j \text{ (CS)}} + \sum_{i \text{ (OS)} > j \text{ (OS)}} \end{aligned} \quad (12-7-4)$$

となる．故に，(12-7-2)と(12-7-3)から，

$$\begin{aligned} E(\alpha) = \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle &= \sum_{i \text{ (Closed shell)}} \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j \text{ (Closed shell)}} [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \\ &+ \sum_{i \text{ (Open shell)}} \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{\substack{i \text{ (Open shell)} \\ j \text{ (Closed shell)}}} [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \\ &+ \sum_{\substack{i>j \text{ (Open shell)}}} [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \end{aligned} \quad (12-7-5)$$

となる．ここで，第一，第二項は閉殻だけで決まるからこの和を W_c と記す．第

三項の各スカラー積は、一電子スピン軌道関数の正規直交性から、 (nl) のみに依存し、 (m_l, m_s) に依存しないので、各一電子スピン軌道関数 $(n l m_l m_s)$ で共通となる。第四項は、一電子スピン軌道関数 $(n l m_l m_s)$ の開殻電子 i と閉殻電子間の電子反発エネルギーである。クーロン積分項は、球対称の閉殻電荷と開殻電子 i の電荷との相互作用であるから、

$$\sum_{j(\text{Closed shell})} \langle i j | \hat{g} | i j \rangle = \int \{ |\psi_i(1)|^2 \sum_{j(\text{CS})} \int |\psi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} d\xi_2 \} d\xi_1$$

であり、一電子演算子のスカラー積のように開殻電子 i の (nl) のみに依存し、 (m_l, m_s) には依存しない。また、交換積分項も、

$$\sum_{j(\text{Closed shell})} \langle i j | \hat{g} | j i \rangle = \int \{ \psi_i^*(1) \sum_{m_j(\text{CS})} \sum_{m_j'(\text{CS})} \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\xi_2 \} d\xi_1$$

であり、やはり、開殻電子 i の (nl) のみに依存し、 (m_l, m_s) には依存しない。故に、第三、第四項は両者を合せて qW_{nl} と書ける。第五項は開殻電子間の電子反発エネルギーである。

以上のことから、(8-3-23)に基づく(12-7-1)は、

$$E(\alpha) = \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle = W_c + q \cdot W_{nl} + \sum_{i \rightarrow \substack{j \\ (\text{Open} \quad \text{shell})}} [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \quad (12-7-6)$$

である。「(閉殻) $(nl)^q$ 」の電子配置の一つの Slater 行列式 α で与えられるエネルギー固有値 $E(\alpha)$ では、 $(W_c + q \cdot W_{nl})$ の部分は他の Slater 行列式の場合と同じであり、LS 項で共通である。異なるのは、開殻電子間の電子反発エネルギーの部分だけである。従って、(8-3-23)に (12-6-2, -3)のなどの「(閉殻)部分を見捨てた簡略 Slater 行列式」を持ち込めば、結局、(12-7-6)の第三項の部分だけを与えることと理解すれば良い。

話しを元に戻す. $E^1(^1D)$ と $E^1(^3P)$ は, 単一の省略 Slater 行列であるから,

$${}^1D(M_L = +2, M_S = 0): R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (12-6-2)$$

$${}^3P(M_L = +1, M_S = +1): T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (12-6-3)$$

(12-7-9)の結果から求まる. 1D は平行スピン対がなく, 3P にはこれがあるので,

$$E(^1D) = W_c + 2W_{np} + J_{11} \quad (12-7-7)$$

$$E(^3P) = W_c + 2W_{np} + J_{10} - K_{10} \quad (12-7-8)$$

となる. クローロン積分と交換積分は

$$J = \iint e^2 \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

$$K = \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

であるが, 1D の J では $i=j=(n,1,1)$ なので J_{11} , 3P の J, K は $i=(n,1,1), j=(n,1,0)$ なので, J_{10}, K_{10} と記す. 一方, 1S は, (A12-6-10)から,

$$E^1(^1S) = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_1^{(0)} \rangle + \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}' | \psi_2^{(0)} \rangle + \langle \psi_3^{(0)} | \hat{H}' | \psi_3^{(0)} \rangle - E^1(^1D) - E^1(^3P) \quad (12-7-9)$$

で, (12-6-8)から,

$$\psi_1^{(0)} = \frac{-1}{\sqrt{6}}A + \frac{-2}{\sqrt{6}}B + \frac{1}{\sqrt{6}}C,$$

$$\psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}A + \frac{1}{\sqrt{2}}C, \quad (12-7-10)$$

$$\psi_3^{(0)} = \frac{-1}{\sqrt{3}}A + \frac{1}{\sqrt{3}}B + \frac{1}{\sqrt{3}}C$$

であり, A, B, C は次の Slater 行列式である:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\alpha(1) & \psi_{n11}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n1-1}(1)\beta(1) & \psi_{n1-1}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ B &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n10}(1)\alpha(1) & \psi_{n10}(2)\alpha(2) \\ \psi_{n10}(1)\beta(1) & \psi_{n10}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ C &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n11}(1)\beta(1) & \psi_{n11}(2)\beta(2) \\ \psi_{n1-1}(1)\alpha(1) & \psi_{n1-1}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (12-7-11)$$

これらから $\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle$ をつくり和を求めると, $\langle A | \hat{H}' | B \rangle$ などのスカラー積の和は全て0となり, 以下のような結果となる:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^3 \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle &= \langle A | \hat{H}' | A \rangle + \langle B | \hat{H}' | B \rangle + \langle C | \hat{H}' | C \rangle \\
&= J_{1-1} + J_{00} + J_{1-1} \\
&= 2J_{1-1} + J_{00}
\end{aligned} \tag{12-7-12}$$

従って、 $(W_c + 2W_{np})$ を補えば、三つの項のエネルギーは、

$$\begin{aligned}
E(^1S) &= W_c + 2W_{np} + 2J_{1-1} + J_{00} - J_{11} - J_{10} + K_{10} \\
E(^1D) &= W_c + 2W_{np} + J_{11} \\
E(^3P) &= W_c + 2W_{np} + J_{10} - K_{10}
\end{aligned} \tag{12-7-13}$$

となる。np 電子が実際に感じる核電荷は「閉殻電子によって部分的に遮蔽された核電荷」である。従って、 W_{np} はこれを前提に評価されるべきである。

(12-7-13)には幾つかのクーロン積分と一種類の交換積分がある。§ 12-3 の最後で述べたように、Slater-Condon 理論では動径関数部分の積分はやらないが、角度関数部分の積分は実行するので、この作業がまだ残っている。これを次に考えよう。§ 10-5 で述べた事項が関連する。

「電子反発エネルギーの計算と Slater 積分」

§ A8-3 で、クーロン積分と交換積分を統一的に表現する表記法(8-3-13)を述べた。ここでは $\hat{g}(\xi_i, \xi_j) = e^2 / r_{ij}$ として、

$$\langle a b | \hat{g} | c d \rangle = \iint \psi_a^*(\xi_i) \psi_b^*(\xi_j) (e^2 / r_{ij}) \psi_c(\xi_i) \psi_d(\xi_j) d\xi_i d\xi_j \tag{12-7-14}$$

である。a,b,c,d は全て一電子固有関数で、実際の積分変数は $\xi_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, s_{z_i})$, $\xi_j = (r_j, \theta_j, \phi_j, s_{z_j})$ の 8 個である。スピン変数に関する積分は和で置き換えるから、2つのスピン変数に関する和と空間座標 6 変数に関する積分となる。これを使って、クーロン積分と交換積分は次のように書ける：

$$\langle a b | \hat{g} | a b \rangle = J_{ab}, \quad \langle a b | \hat{g} | b a \rangle = K_{ab} \tag{12-7-15}$$

(12-7-14) に現れる一電子固有関数を次のように書くことにする、

$$\begin{aligned}
\psi_a(\xi_i) &= \frac{1}{r_i} P_{n_a l_a}(r_i) Y_{l_a m_a}(\theta_i, \phi_i) \sigma_{m_{s_a}}(s_{z_i}), & \psi_b(\xi_j) &= \frac{1}{r_j} P_{n_b l_b}(r_j) Y_{l_b m_b}(\theta_j, \phi_j) \sigma_{m_{s_b}}(s_{z_j}) \\
\psi_c(\xi_i) &= \frac{1}{r_i} P_{n_c l_c}(r_i) Y_{l_c m_c}(\theta_i, \phi_i) \sigma_{m_{s_c}}(s_{z_i}), & \psi_d(\xi_j) &= \frac{1}{r_j} P_{n_d l_d}(r_j) Y_{l_d m_d}(\theta_j, \phi_j) \sigma_{m_{s_d}}(s_{z_j})
\end{aligned} \tag{12-7-16}$$

まず、(12-7-14)のスピン変数に関する積分（和）だけ先に考えておくと、

$$\sum_{s_{iz}=\pm 1/2} \sigma_{m_{sa}}(s_{iz}) \sigma_{m_{sc}}(s_{iz}) \sum_{s_{jc}=\pm 1/2} \sigma_{m_{sb}}(s_{jc}) \sigma_{m_{sd}}(s_{jc}) = \delta(m_{sa}, m_{sc}) \cdot \delta(m_{sb}, m_{sd}) \quad (12-7-17)$$

となる。これは(a,c)と(b,d)でスピン量子数 m_s が同一なら係数 1 をかけることになり、(a,c)と(b,d)の少なくとも一方が同一でなければ全体が 0 となる。

§ 3-1 で見たように、2 電子間の静電反発エネルギーは、ルジャンドルの多項式を用いて、

$$E_{rep} = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{\sqrt{(r_1)^2 + (r_2)^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}} = (e^2/r_+) \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \cdot (r_-/r_+)^l \quad (3-1-10)$$

であった。更に、ルジャンドルの多項式には、§ 4-4 で確認した球面調和関数の加法定理、

$$P_l(\cos \omega) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}^*(\theta_2, \phi_2) \cdot Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) \quad (4-4-6)$$

が使える。図 2-9-1 と図 4-4-1 を比べれば、(3-1-10)の θ と(4-4-6)の ω は同じ角度である。故に、

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = (e^2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_-^l}{r_+^{l+1}} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) \cdot Y_{l,m}(\theta_i, \phi_i) \quad (12-7-18)$$

また(4-2-5)から、 $Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta_j, \phi_j)$ である。これを使って、

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = (e^2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_-^l}{r_+^{l+1}} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m Y_{l,-m}(\theta_j, \phi_j) \cdot Y_{l,m}(\theta_i, \phi_i) \quad (12-7-19)$$

ここで、§ 10-5 で定義した再規格化された球面調和関数 (renormalized spherical harmonic function) を思い出そう：

$$C_q^{(k)} \equiv \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \cdot Y_{k,q}(\theta, \phi) \equiv \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \cdot Y_{k,q} \quad (10-5-14)$$

$k \rightarrow l$, $q \rightarrow m$ の対応で、しばしば角度変数が省略されることを注意した。これを使うと、(12-7-19) は、

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = (e^2) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_-^k}{r_+^{k+1}} \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \cdot C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (12-7-20)$$

となる。この結果を、(12-7-14) のクーロン積分・交換積分の一般式に代入すると、角度部分の積分は 2 つの変数の組み (θ_i, ϕ_i) と (θ_j, ϕ_j) について実行されるから、次のような二つのスカラー積の積となって現れる：

$$\langle Y_{l_b, m_b}(\theta_j, \phi_j) | C_{-q}^{(k)} | Y_{l_a, m_a}(\theta_j, \phi_j) \rangle \langle Y_{l_a, m_a}(\theta_i, \phi_i) | C_q^{(k)} | Y_{l_c, m_c}(\theta_i, \phi_i) \rangle \quad (12-7-21)$$

これは、(§ 10-5)で述べた再規格化された球面調和関数に関するスカラー積に対応している、

$$\begin{aligned} \langle l m | C_q^{(k)} | l' m' \rangle &\equiv [4\pi / (2k+1)]^{1/2} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l m}^* Y_{k q} Y_{l' m'} \sin\theta d\theta d\phi \\ &= (-1)^{-m} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \\ &\equiv \delta(q, m-m') \cdot c^k(l m; l' m') \end{aligned} \quad (10-5-15)$$

ϕ に関する積分は δ 因子を与え、 θ に関する積分結果は $c^k(l m; l' m')$ と表記される Gaunt の式である。 $c^k(l m; l' m')$ は長い式となるので、通常は表にまとめられた結果として利用し、 k の取りうる値は次のように制限される。

$$k = |l-l'|, |l-l'|+2, |l-l'|+4, \dots, l+l'-2, l+l'. \quad (10-5-16)$$

また、

$$c^k(l' m'; l m) = (-1)^{m-m'} c^k(l m; l' m') \quad (10-5-17)$$

の関係が成立することを述べておいた。

これらの結果を使って(12-7-14)は、

$$\begin{aligned} \langle Y_{l_b m_b}(\theta_j, \phi_j) | C_{-q}^{(k)} | Y_{l_a m_a}(\theta_j, \phi_j) \rangle \langle Y_{l_a m_a}(\theta_i, \phi_i) | C_q^{(k)} | Y_{l_c m_c}(\theta_i, \phi_i) \rangle \\ = \delta(-q, m_b - m_d) \delta(q, m_a - m_c) c^k(l_b m_b; l_d m_d) c^k(l_a m_a; l_c m_c) \\ = \delta(q, m_d - m_b) \delta(q, m_a - m_c) c^k(l_b m_b; l_d m_d) c^k(l_a m_a; l_c m_c) \end{aligned} \quad (12-7-22)$$

となる。ここで、 $\delta(q, m_d - m_b) \delta(q, m_a - m_c)$ は $q = m_d - m_b = m_a - m_c$ の場合が1、そうでないと0である。 $q = m_d - m_b = m_a - m_c$ の場合のみ意味のある結果となるから、これを書き直して、 $\delta(m_a + m_b, m_c + m_d)$ としても良い。

一方、動径関数のスカラー積は $R^k(ab, cd)$ を用いて次のように表記される：

$$\begin{aligned} R^k(ab, cd) &\equiv e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{r_-^k}{r_+^{k+1}} \right) P_{n_a l_a}^*(r_i) P_{n_b l_b}^*(r_j) P_{n_c l_c}(r_i) P_{n_d l_d}(r_j) dr_i dr_j \\ &= e^2 \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{r_j^{k+1}} \int_0^{r_j} r_i^k P_{n_a l_a}^* P_{n_c l_c} dr_i + r_j^k \int_{r_j}^\infty \frac{1}{r_i^{k+1}} P_{n_a l_a}^* P_{n_c l_c} dr_i \right\} P_{n_b l_b}^* P_{n_d l_d} dr_j \end{aligned} \quad (12-7-23)$$

最後の積分の分割は、§ 12-3のクーロン積分で行ったことに対応している。

この結果、スピン変数の積分(12-7-17)、角度変数の積分(12-7-22)、を(12-7-14)の一般式に代入すると、

$$\begin{aligned} \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | cd \rangle &= \delta(m_{sa}, m_{sc}) \delta(m_{sb}, m_{sd}) \sum_{k=0}^{\infty} R^k(ab, cd) \\ &\times \sum_{q=-k}^{+k} \delta(q, m_a - m_c) \delta(q, m_d - m_b) (-1)^q \cdot c^k(l_a m_a, l_c m_c) \cdot c^k(l_b m_b, l_d m_d) \end{aligned} \quad (12-7-24)$$

となる。

クーロン積分は(a, b; c=a, d=b)の場合だから、 $q = m_a - m_a = m_b - m_b = 0$ となり、

$$J_{ab} = \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | ab \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(a, b) c^k(l_a m_a; l_a m_a) \cdot c^k(l_b m_b; l_b m_b) \quad (12-7-25)$$

である。ここで新しいパラメーター $F^k(a, b)$ が導入された：

$$F^k(a, b) \equiv R^k(ab, ab) = e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\frac{r^k}{r_+^{k+1}} \right) |P_{n_a l_a}(r_i)|^2 |P_{n_b l_b}(r_j)|^2 dr_i dr_j \quad (12-7-26)$$

交換積分は、(12-7-24)で(a, b; c=b, d=a)の場合であるので、

$$\begin{aligned} K_{ab} &= \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | ba \rangle = \delta(m_{sa}, m_{sb}) \delta(m_{sb}, m_{sa}) \sum_{k=0}^{\infty} R^k(ab, ba) \\ &\times \sum_{q=-k}^{+k} \delta(q, m_a - m_b) \delta(q, m_a - m_b) (-1)^q \cdot c^k(l_a m_a; l_b m_b) \cdot c^k(l_b m_b; l_a m_a) \end{aligned}$$

となる。一方、(10-5-7)の関係より、

$$c^k(l_b m_b; l_a m_a) = (-1)^{m_a - m_b} c^k(l_a m_a; l_b m_b)$$

である。また、0にならないのは、 $q = m_a - m_b$ の時であるから、 $(-1)^q$ を一緒にして、 $(-1)^q c^k(l_b m_b; l_a m_a) = (-1)^q \cdot (-1)^{m_a - m_b} c^k(l_a m_a; l_b m_b) = c^k(l_a m_a; l_b m_b)$ となる。故に、

$$K_{ab} = \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | ba \rangle = \delta(m_{sa}, m_{sb}) \sum_{k=0}^{\infty} G^k(a, b) [c^k(l_a m_a; l_b m_b)]^2 \quad (12-7-27)$$

ここでも新しいパラメーター $G^k(a, b)$ が導入される：

$$G^k(a, b) \equiv R^k(ab, ba) = e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\frac{r^k}{r_+^{k+1}} \right) P_{n_a l_a}^*(r_i) P_{n_b l_b}^*(r_j) P_{n_b l_b}(r_i) P_{n_a l_a}(r_j) dr_i dr_j \quad (12-7-28)$$

クーロン積分(12-7-25)と交換積分(12-7-27)に伴って新たに導入されたパラメーター F^k と G^k が Slater 積分 (Slater integrals) である。これら Slater 積分は、Gaunt の角度積分と共に、電子反発エネルギーの計算に使われる。動径関数は (nl) の量子数のみで区別されているから、単一副殻が開殻である (nl)^q の電子配置では、 $R^k(ab, cd)$ の定義により、

$$F^k = G^k \quad (12-7-29)$$

である。さらに、(12-7-26, 28)では、無限級数の $\sum_{k=0}^{\infty}$ が使われているが、(10-5-16)

に記しておいたように、角運動量の合成の際の三角関係と、角度積分に於ける奇偶性から、 k には制限がある。結果として、 k は次のように限られる：

$$F^k(a,b): k=0, 2, 4, \dots, \min(2l_a, 2l_b)$$

$$G^k(a,b): k=|l_a - l_b|, |l_a - l_b|+2, |l_a - l_b|+4, \dots, l_a + l_b - 2, l_a + l_b. \quad (12-7-30)$$

開殻が一つである場合は、 $(n_a, l_a) = (n_b, l_b)$ であるから、

$$(np)^q \text{ の電子配置 : } k=0, 2$$

$$(nd)^q \text{ の電子配置 : } k=0, 2, 4 \quad (12-7-31)$$

$$(nf)^q \text{ の電子配置 : } k=0, 2, 4, 6$$

の F^k のみが残り、他の項は全て0である。

また、 F^k の相互関係については、定義より、

$$F^0 > F^2 > F^4 > F^6 > \dots > 0$$

である。 G^k における関係は、

$$\frac{G^k}{2k+1} > \frac{G^{k+1}}{2(2k+1)} > 0$$

である(Cowan, 1981; Condon and Odabasi, 1980).

以上で Slater 積分の最低限の説明が終わったので、後は、Slater 積分の係数と Gaunt の角度積分値の表を参照すれば、クーロン積分や交換積分を評価できる。しかし、一般には、Gaunt の角度積分の積を単一係数として表すのが一つの慣習となっている。即ち、

$$\begin{aligned} a^k(l_a m_a; l_b m_b) &\equiv c^k(l_a m_a; l_a m_a) \cdot c^k(l_b m_b; l_b m_b) \\ b^k(l_a m_a; l_b m_b) &\equiv [c^k(l_a m_a; l_b m_b)]^2 \end{aligned} \quad (12-7-32)$$

とさらに定義して、

$$J_{ab} = \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | ab \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_a m_a, l_b m_b) F^k(a, b) \quad (12-7-33)$$

$$K_{ab} = \langle ab | \frac{e^2}{r_{ij}} | ba \rangle = \delta(m_{sa}, m_{sb}) \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_a m_a, l_b m_b) G^k(a, b) \quad (12-7-34)$$

と表現する。そして、Gaunt の角度積分 c^k だけではなく、 a^k, b^k の一覧表を作っておきこれを利用する (Condon and Shortley, 1953 ; Condon and Odabasi, 1980 ; Cowan, 1981).

「Slater 積分で表現した(np)² LS 項エネルギー」

以上で最低限必要な説明を終えたので、(12-7-6)に戻り、Slater 積分を用いて (np)² 配置の LS 項エネルギーを表現してみよう。

$$\begin{aligned} E(^1S) &= W_c + 2W_{np} + 2J_{1-1} + J_{00} - J_{11} - J_{10} + K_{10} \\ E(^1D) &= W_c + 2W_{np} + J_{11} \\ E(^3P) &= W_c + 2W_{np} + J_{10} - K_{10} \end{aligned} \quad (12-7-13)$$

(np)² 配置に関する Gaunt の角度積分 c^k だけを Condon and Shortley(1953)の表から引用したものが表 12-3 である。

l_a	l_b	m_a	m_b	$k=0$	$k=2$
p	p	± 1	± 1	+1	$-\sqrt{1/25}$
		± 1	0	0	$+\sqrt{3/25}$
		0	0	+1	$+\sqrt{4/25}$
		± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6/25}$

$$* c^k(l_b m_b; l_a m_a) = (-1)^{m_a - m_b} c^k(l_a m_a; l_b m_b)$$

この表から、直ちに以下の結果を得る：

$$\begin{aligned} J_{11} &= F^0 + \frac{1}{25} F^2, & J_{10} &= F^0 - \frac{2}{25} F^2, & J_{1-1} &= F^0 + \frac{1}{25} F^2 \\ J_{00} &= F^0 + \frac{4}{25} F^2, & K_{10} &= \frac{3}{25} F^2 \end{aligned} \quad (12-7-35)$$

従って、(12-7-13)の LS 項エネルギーは、

$$\begin{aligned} E(^1S) &= W_c + 2W_{np} + 2J_{1-1} + J_{00} - J_{11} - J_{10} + K_{10} = W_c + 2W_{np} + F^0 + \frac{2}{5} F^2 \\ E(^1D) &= W_c + 2W_{np} + J_{11} = W_c + 2W_{np} + F^0 + \frac{1}{25} F^2 \end{aligned} \quad (12-7-36)$$

$$E(^3P) = W_c + 2W_{np} + J_{10} - K_{10} = W_c + 2W_{np} + F^0 - \frac{1}{5} F^2$$

クーロン積分・交換積分における角度積分を実行したことによって、pp 電子反発エネルギーを2つの Slater 積分 F^0 , F^2 を用いて表現出来たことになる。

以上で、この章の主題である電子配置の平均エネルギー(Configuration average energy)を具体的に議論できる準備が出来た。

(12-8) (np)²電子配置の配置平均エネルギー

この章の初めに強調したように、Russell-Saunders 結合では、縮重度(2J+1)を考慮したレベルエネルギーの「重心=平均値」が LS 項エネルギーである。ならば、(2L+1)(2S+1)重に縮重している各 LS 項エネルギーに対しても、この縮重度を重みとする平均値を考えることができる。スピン・軌道相互作用と同様、電子反発の摂動も内場であるから、LS 項エネルギー分裂=0の基準を考えることができる訳である。これが電子配置平均エネルギー (configuration-average energy) である。単に、配置平均エネルギー、平均エネルギーなどとも呼ばれる。

(np)²配置の配置平均エネルギーを(12-7-36)から求めてみると、

$$E_{av.} = \frac{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) \cdot E(LS)}{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1)} = \frac{5 \cdot E(^1D) + 9 \cdot E(^3P) + E(^1S)}{15}$$

$$= W_c + 2W_{np} + (F^0 - \frac{2}{25}F^2) \quad (12-8-1)$$

となる。この $E_{av.}$ が (np)²配置の LS 項分裂の基準値である。(12-7-36)の LS 項エネルギーを $E_{av.}$ を用いて表現してみよう：

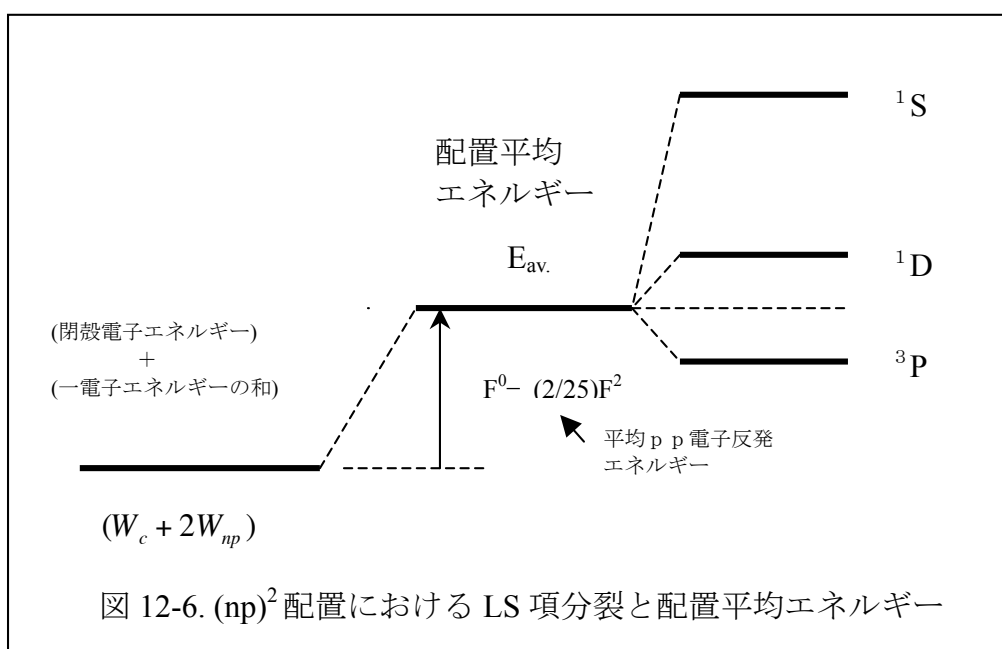
$$E(^1S) = W_c + 2W_{np} + F^0 + \frac{2}{5}F^2 = E_{av.} + \frac{12}{25}F^2$$

$$E(^1D) = W_c + 2W_{np} + F^0 + \frac{1}{25}F^2 = E_{av.} + \frac{3}{25}F^2 \quad (12-8-2)$$

$$E(^3P) = W_c + 2W_{np} + F^0 - \frac{1}{5}F^2 = E_{av.} - \frac{3}{25}F^2$$

となる。エネルギーの違いは一つのパラメーター F^2 で表現できる。(12-8-1)の $E_{av.}$ において、右辺の第1項、第2項は、各々、閉殻部分のエネルギー、一電子エネルギーの和である。第三項の $(F^0 - \frac{2}{25}F^2)$ は pp 電子対の平均的電子反発エネルギーを表す。(np)²配置では電子の対は一個しかないが、この配置で許される全ての $(nlm_l m_s)(nlm_l m_s) = (m_l m_s)(m_l m_s)$ 対での電子反発エネルギーが平均されたものである。

(12-8-2)の結果を模式的に表現したのが図 12-6 である。LS 項分裂とは配置平均エネルギー $E_{av.}$ からの偏差が、各 LS 項で異なることを言う。平行スピン対を持つ3重項の³Pが基底LS項である。



各 LS 項は § 11-4 で述べたスピン・軌道相互作用により J レベルへ分裂しているので、現実にスペクトルデータとして得られるのは、J レベルの重み付き平均値から求めた LS 項エネルギーの差である。電子配置平均エネルギー自体は直接的な観測量ではない。しかし、 $E_{av.}$ からの「LS 項分裂」+「J レベル分裂」として「スペクトル構造」全体を考えることによって、一中心多電子系の電子エネルギー状態を理解しようとしている訳である。

(12-8-2) の結果から、 $\{E(^1S) - E(^1D)\} / \{E(^1D) - E(^3P)\} = 1.5$ となるが、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ 配置を持つ C, N^+, O^{2+} のスペクトルデータでは、各々、1.13, 1.14, 1.14 である (Condon and Shortley, 1953)。 $\{E(^1S) - E(^1D)\} / \{E(^1D) - E(^3P)\} = 1.5$ はあくまでも $(np)^2$ 配置だけを考えた場合の理論値である。現実の原子・イオンでは、 $(2p)^2$ 配置と $(2p)(3p)$ 配置が混合すること (configuration mixing), 即ち、「配置間相互作用 (configuration interaction)」が生じており、これが若干の不一致の原因と解釈されている (Condon and Shortley, 1953)。「配置間相互作用」を考えないで「一つの電子配置」から LS 項エネルギーを考える立場は「一電子配置近似 (single configuration approximation)」と呼ばれる。現実には、「一電子配置近似」に「配置間相互作用」の補正を加えてスペクトルデータが解釈される。

(12-9) (nl)^q 配置平均エネルギーと電子間反発パラメーター

この節では、(np)² 電子配置の平均エネルギーを与える(12-8-1)を手掛かりに、(nl)^q 電子配置一般の配置平均エネルギー式を求める。そして、Slater 積分の一次結合を用いて、Slater-Condon パラメーターと Racah パラメーターが定義され、これらの電子間反発パラメーターを用いることによって、(nl)^q、(nd)^q や(4f)^q の電子配置における電子間反発エネルギーがより簡素に表現されることを紹介する。

(np)² 電子配置の平均エネルギーを与える(12-8-1)の両辺に、基底の総数である $\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = 15$ を掛けてみる、

$$\left\{ \sum_{LS} (2L+1)(2S+1) \right\} E_{av.} = \sum_{LS} (2L+1)(2S+1) \cdot E(LS) \quad (12-9-1)$$

即ち、

$$15 \cdot E_{av.} = 5 \cdot E(^1D) + 9 \cdot E(^3P) + E(^1S) \quad (12-9-1')$$

となる。左辺は、 $E_{av.}$ に Slater 行列基底の数を掛けたもので、右辺は (np)² 電子配置から生じる全ての LS 項エネルギー固有値（縮重度も考えて）の和である。従って、(12-9-1)や(12-9-1')の右辺は、図 12-5 に示したブロック対角化された一次摂動永年方程式係数行列の全対角要素の和である。「Slater の対角和則」を、ブロック対角化した一次摂動永年方程式全体に適用したと考えれば良い。基底を直交変換（ユニタリー変換）をしても固有値は同じであるから、「固有値の和＝全対角要素の和」は直交変換の有無によらず同一である。ただし、閉殻電子を除いて作った簡略 Slater 行列式基底を採用して考える場合は、最終的に、閉殻電子に関係するエネルギー ($W_c + 2 \cdot W_{mp}$) を固有値の数だけ加えて考えねばならない。しかし、閉殻電子も含めて作った Slater 行列式を基底に採用し、LS 項エネルギーを求める一次摂動永年方程式係数行列を作ったと考えるなら、その係数行列の全対角要素の和が(A12-9-1,-1')の右辺である。

以上のことから、一般の(nl)^q 配置の場合の配置平均エネルギーは次のようになる：

$$E_{av.}[(nl)^q] = W_c + q \cdot W_{nl} + \frac{1}{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1)} \sum_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \quad (12-9-2)$$

ここで、 $\Psi_{\alpha}^{(0)}$ は、閉殻電子を無視して作った α 番目の簡略 Slater 行列基底、

$\hat{H} = \sum_{i>} \sum_j e^2 / r_{ij}$ である。第三項のみを次のように表現すると、

$$E_{av. rep.}[(nl)^q] = \frac{1}{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1)} \sum_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle$$

$$= \frac{1}{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1)} \sum_{\alpha} \sum_{i>} \sum_j \{ \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \} \quad (12-9-3)$$

となる。もちろん、

$$\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = {}_{4l+2}C_q = \sum_{\alpha} 1 \quad (12-9-4)$$

である。

(12-9-3)の3重和について考える。 (ψ_i, ψ_j) の二重和では、各簡略 Slater 行列基底に現れる一電子スピン軌道関数の中から対 (ψ_i, ψ_j) を選び、クーロン積分と交換積分の差を作り、これを独立な対の分だけ加える。更に、この二重和は、異なる簡略 Slater 行列について加算される。この事情は次のことを意味している。 ψ_i, ψ_j の*i, j*は $(nl)^q$ で許される (n, l, m_l, m_s) の組みを意味するから、 $(4l+2)$ 個の異なるものの中から選ばれる。 ψ_i, ψ_j の対は、複数の簡略 Slater 行列で選ばれるので、全体では重複して選ばれる。故に、

$$\sum_{\alpha} \sum_{i>} \sum_j = C(i, j) \sum_{\substack{i> \\ \text{All states of } nl \\ \text{Closed shell}}} \sum_j = {}_{4l}C_{q-2} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \quad (12-9-5)$$

となる。第一の等式で、 $C(i, j)$ は ψ_i, ψ_j の対が結果として重複して選ばれる場合の数を表わす。異なる簡略 Slater 行列は ${}_{4l+2}C_q$ 個あり、各基底では*q*個の異なる (n, l, m_l, m_s) の組みが選ばれている。この*q*個の中から ψ_i, ψ_j 対を選んで二組を固定しても、残りの $(q-2)$ 個が $(4l+2)-2 = 4l$ の異なる (n, l, m_l, m_s) の組から選ばれる自由度がある。 $(q-2)$ 個の選び方が重複度 $C(i, j)$ に当る。故に $C(i, j) = {}_{4l}C_{q-2}$ であり、どの ψ_i, ψ_j 対でも同じ値となる。これが第二の等式の意味である。故に、(12-9-3)全体は、

$$E_{av. rep.}[(nl)^q] = \frac{{}_{4l}C_{q-2}}{{}_{4l+2}C_q} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \{ \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{q(q-1)}{(4l+2)(4l+1)} \sum_i \sum_{j \text{ Closed } nl \text{ shell}} \{ \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \}$$

となる. i, j の選び方は各々 $(4l+2)$ 通りある. $i=j$ の対は本来除くべきであるが, $i=j$ の時, クーロン積分と交換積分は相互に等しく 0 となるので, 形式的に独立に扱い $(1/2)$ の係数をつければ良い. i を固定して j に関する和を取り, その後に i の和を取っても, i の和は単に $(4l+2)$ の因子を与えるだけである. 従って, 結局 (A12-9-3) は,

$$E_{av. rep.}[(nl)^q] = \frac{1}{2} q(q-1) \frac{1}{(4l+1)} \sum_j \{ \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \} \quad (12-9-6)$$

j
Closed
 nl shell

と, j に関する単純和になる. 「クーロン積分と交換積分の差」を nl 閉殻の全ての状態 j について和を取る. これは, 実は (§ 12-7) で議論している. 閉殻に関する状態和から $q \cdot W_{nl}$ の項が生ずるとした議論である. Slater 積分について述べる前であったので, 説明はやや定性的であった. ここでは最終結果が Slater 積分を用いてより具体的に記述されることを述べる.

まず, クーロン積分については, (12-7-25) から,

$$\begin{aligned} \sum_j \langle ij | \hat{g} | ij \rangle &= \sum_j J_{ij} = \sum_j \sum_{k=0}^{\infty} F^k(i, j) c^k(l_i m_i; l_i m_i) \cdot c^k(l_j m_j; l_j m_j) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} F^k(i, j) c^k(l_i m_i; l_i m_i) \sum_{m_j, m_{j'}} c^k(l_j m_j; l_j m_{j'}) \end{aligned}$$

j
Closed
 nl shell j
Closed
 nl shell $k=0$

また, § 10-5 における (10-5-15) から,

$$c^k(l m; l' m') = \delta(q, m - m') \cdot (-1)^{-m} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$$

である. さらに, Wigner の $3j$ 係数の性質と使うと,

$$c^k(l_i m_i; l_i m_i) \sum_{m_j, m_{j'}} c^k(l_j m_j; l_j m_{j'}) = 2(2l_j + 1) \delta(k, 0)$$

となることが証明できる (Cowan, 1981, § 6-2; Condon and Odabasi, 1980, § 4-9). l_j は l のことであるから,

$$\sum_j \langle ij | \hat{g} | ij \rangle = 2(2l+1) F^0(i, i) \quad (12-9-7)$$

j
Closed
 nl shell

となる。

一方、(12-9-6)の交換積分は、(12-7-27)から、

$$\begin{aligned} \sum_j \langle ij | \hat{g} | ji \rangle &= \sum_j K_{ij} = \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \sum_{k=0}^{\infty} G^k(i, j) [c^k(l_i m_i; l_j m_j)]^2 \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} G^k(i, j) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \sum_{m_{ij}, m_{sj}} [c^k(l_i m_i; l_j m_j)]^2 \end{aligned}$$

である。クーロン積分の場合と同様に、Wigner の 3j 記号を使って、

$$\begin{aligned} \sum_{m_{ij}, m_{sj}} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) [c^k(l_i m_i; l_j m_j)]^2 &= (2l_j + 1) \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{m_{ij}} (2l_i + 1) \begin{pmatrix} k & l_j & l_i \\ m_{li} - m_{lj} & m_{lj} & -m_{li} \end{pmatrix}^2 \\ &= (2l_j + 1) \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \end{aligned}$$

となる(Cowan, 1980 ; § 6-2).

(nl)の同一副殻電子を考えているから、 $l_i = l_j = l$ であり、また、 $G^k(i, i) = F^k(i, i)$ であるから、

$$\sum_j \langle ij | \hat{g} | ji \rangle = F^0(i, i) + (2l + 1) \sum_{k \geq 1} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(i, i) \quad (12-9-8)$$

以上の結果から、(nl)^q配置における平均電子間反発エネルギー(12-9-6)は、

$$\begin{aligned} E_{av. rep.}[(nl)^q] &= \frac{1}{2} q(q-1) \frac{1}{(4l+1)} \sum_j \{ \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} q(q-1) \frac{1}{(4l+1)} \{ 2(2l+1)F^0(i, i) - F^0(i, i) - (2l+1) \sum_{k \geq 1} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(i, i) \} \\ &= \frac{1}{2} q(q-1) \{ F^0(i, i) - \frac{(2l+1)}{(4l+1)} \sum_{k \geq 1} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(i, i) \} \\ &= \frac{1}{2} q(q-1) \{ F^0(i, i) - \frac{(2l+1)}{(4l+1)} \sum_{k \geq 1} c^k(l_i 0; l_i 0) F^k(i, i) \} \quad (12-9-9) \end{aligned}$$

となる。最後は、(10-5-15)により、Wigner の 3j 記号を c^k に戻している。Wigner の 3j 記号を用いないで、この結果を導くこともできる(Bethe and Jackiw, 1986, § 4,7) が、やや紙面を要する。

(12-9-9) の $(1/2)q(q-1)$ は q 個の電子から作られる電子対の総数であるから、これに掛かる因子、

$$E_{ll}(av) = F^0(i,i) - \frac{(2l+1)}{(4l+1)} \sum_{k \geq 1} c^k(l_0; l_i 0) F^k(i,i) \quad (12-9-10)$$

は、 $(nl)^q$ 配置における電子対一個当たりの平均電子間反発エネルギーを意味していることが重要である。

$(nl)^q$ 配置における配置平均エネルギーは、結局、以下のようになる：

$$\begin{aligned} E_{av}[(nl)^q] &= W_c + q \cdot W_{nl} + \frac{1}{2}q(q-1) \left\{ F^0(i,i) - \frac{(2l+1)}{(4l+1)} \sum_{k \geq 1} c^k(l_0; l_i 0) F^k(i,i) \right\} \\ &= W_c + q \cdot W_{nl} + \frac{1}{2}q(q-1) E_{ll}(av.) \end{aligned} \quad (12-9-11)$$

配置平均エネルギーには、「開殻電子の電子対の数」×「電子対一個当たりの平均電子間反発エネルギー」の形で、開殻電子も寄与することを再度確認しておこう。 § 12-8 で得た $(np)^2$ 配置の配置平均エネルギー

$$E_{av}[(np)^2] = W_c + 2W_{np} + \left(F^0 - \frac{2}{25}F^2 \right) \quad (12-8-1)$$

は、(12-9-11)の具体例である。分光学では、通常、

「LS 項エネルギー」 = 「配置平均エネルギー」 + 「これからの偏差」

と理解し、これを次のように表現する：

$$E^{(2s+1)L} = E_{av.} + \Delta E^{(2s+1)L} \quad (12-9-12)$$

配置平均エネルギーは LS 項分裂 = 0 の基準であり、これからの偏差が各 LS 項エネルギーの違いを表わす。同一電子配置の異なる LS 項エネルギーは、配置平均エネルギーが共通であるから、偏差 $\Delta E^{(2s+1)L}$ の差のみによって決まる。

(12-9-10)から、 $(nl)^q$ 配置($l=s, p, d, f$)での一電子対当たりの平均電子間反発エネルギー $E_{ll}(av.)$ は、Slater 積分を用いて次のように表現できる。

$$\begin{aligned} E_{ss}(av.) &= F^0 \\ E_{pp}(av.) &= F^0 - \frac{2}{25}F^2 \\ E_{dd}(av.) &= F^0 - \frac{2}{63}F^2 - \frac{2}{63}F^4 \\ E_{ff}(av.) &= F^0 - \frac{4}{195}F^2 - \frac{2}{143}F^4 - \frac{100}{5577}F^6 \end{aligned} \quad (12-9-13)$$

これにより, (nl)^q配置($l=s, p, d, f$)の配置平均エネルギーを, (A12-9-11)から求めることができる.

<Slater-Condon パラメーターと Racah (ラカー) パラメーター>

ところで, (12-9-13)で Slater 積分は分数係数をもつ. $l=p, d, f$ の(nl)^q配置では, 配置平均エネルギーのみならず, LS 項エネルギーの偏差 $\Delta E(^{2s+1}L)$ 一般が分数係数を持つ Slater 積分の一次式で与えられる. 分数の分母に現れる数値はかなり大きい. この分数係数は Slater 積分を利用する際に不便である. そこで, この不便さを解消するために Slater 積分そのものではなく, 次のように Slater-Condon パラメーターとして再定義し,

$$F_k \equiv F^k / D^k, \quad G_k \equiv G^k / D^k \quad (12-9-14)$$

分数の分母を込みにして, これを利用することが多い. $F_k \equiv F^k / D^k$ の D^k のみを表 12-4 に示す. $G_k \equiv G^k / D^k$ の D^k については, ここでは省略するので, Condon and Shortley (1953), Condon and Odabasi (1980), Cowan (1981) などを参照されたい.

表 12-4. $D^k: (F_k \equiv F^k / D^k)$ Slater 積分の Slater-Condon パラメーターへの変換係数				
ll	k=0	k=2	k=4	k=6
pp	1	25		
dd	1	49	441	
ff	1	225	1089	7361.64

Slater-Condon パラメーターは, Slater 積分に定数を掛けたものに過ぎない. Slater 積分と同様に, 2 電子演算子のスカラー積で角度変数, スピン変数の積分後に残った動径変数の積分である.

一方, Racah, G. (1942)は, Phys. Rev. 62, p.438-463 にて, (nd)^q, (nf)^q 電子配置の LS 項エネルギー を考えた場合は, Slater-Condon パラメーター (或いは Slater 積分) の次のような一次結合を用いると, 電子反発エネルギー 行列要素がより簡単になることを示した.

$$(nd)^q \text{ 配置の場合: } A = F_0 - 49F_4 = F^0 - \frac{1}{9}F^4$$

$$B = F_2 - 5F_4 = \frac{1}{441}(9F^2 - 3F^4) \quad (12-9-15)$$

$$C = 35F_4 = \frac{5}{63}F^4$$

の A, B, C である. $(nd)^q$ 配置でのラカーの電子反発パラメーター (A, B, C) は、多くの研究者に受け入れられている. 例えば、3d 電子の配位子場理論の基礎である「田辺・菅野ダイヤグラム」では、多重項エネルギーを E 、d 軌道の分裂エネルギーを Dq とすると、縦軸は E/B 、横軸は Dq/B が使われている. この B は (12-9-15) のラカーの B パラメーターである.

一方、 $(nf)^q$ 電子配置の LS 項エネルギーに対しては、

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 21F_4 - 468F_6 \\ B &= \frac{1}{5}(3F_2 + 6F_4 - 91F_6) \\ C &= \frac{7}{5}(F_4 - 6F_6) \\ D &= 462F_6 \end{aligned} \tag{12-9-16}$$

が提案された. しかし、その後 Racah, G. (1949) は Phys. Rev. 76, p.1352-1365 にて、群論を基礎に $(nf)^q$ 電子配置の LS 項エネルギーの一般的表現を示した. そこでは、以下のような Slater-Condon パラメーターの一次結合、

$$\begin{aligned} E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6 \\ E^1 &= \frac{1}{9}(70F_2 + 231F_4 + 2002F_6) \\ E^2 &= \frac{1}{9}(F_2 - 3F_4 + 7F_6) \\ E^3 &= \frac{1}{3}(5F_2 + 6F_4 - 91F_6) \end{aligned} \tag{12-9-17}$$

が最も適切な f 電子間の電子反発パラメーターであることを明らかにした. 現在では、多くの研究者が (E^0, E^1, E^2, E^3) のラカーパラメーターを用いている. (A, B, C, D) パラメーターが用いられることは殆ど無い. (E^0, E^1, E^2, E^3) は Slater 積分の一次結合であり、f 電子間の電子反発エネルギーを表現し、Slater 積分と同じ意味もつと理解しておけば良い.

(E^0, E^1, E^2, E^3) を用いると、例えば、(12-9-13) に記した f 電子対一個当たりの

平均電子反発エネルギーは、

$$E_{ff}(av.) = F^0 - \frac{4}{195}F^2 - \frac{2}{143}F^4 - \frac{100}{5577}F^6 = E^0 + \frac{9}{13}E^1 \quad (12-9-18)$$

となる。ラカーパラメーター(E^0, E^1, E^2, E^3)を用いると電子反発エネルギーの表現が極めて簡素化される。(4f)^q電子配置のLS項エネルギー一般が(E^0, E^1, E^2, E^3)を用いて表現される理由である。

<(nl)^q電子配置LS項エネルギーの一般式と相補的電子配置の問題>

(nl)^q電子配置($l=p, d, f$)の $q \geq 3$ の場合についてはここでは論じない。意欲のある方は、犬井他(1980) §6, Condon and Odabasi(1980) §5~7, Sobelman(1991) §5などを参照されたい。LS項エネルギーの一般式は、 $q \geq 3$ の場合も含めて、Nielson and Koster(1963)にまとめられている。

ただし、(nl)^q電子配置と(nl)^{4l+2-q}電子配置が同一のLS項を与えることには留意が必要である。「q個の電子がある状態」と「4l+2個の全軌道が満杯となった閉殻からq個分の電子が欠落している状態」からは同一のLS項が生じる。「q個分の電子が欠落している」ことを「q個の電子の孔(hole)がある」と言う。この相補的な2つの配置のLS項では、

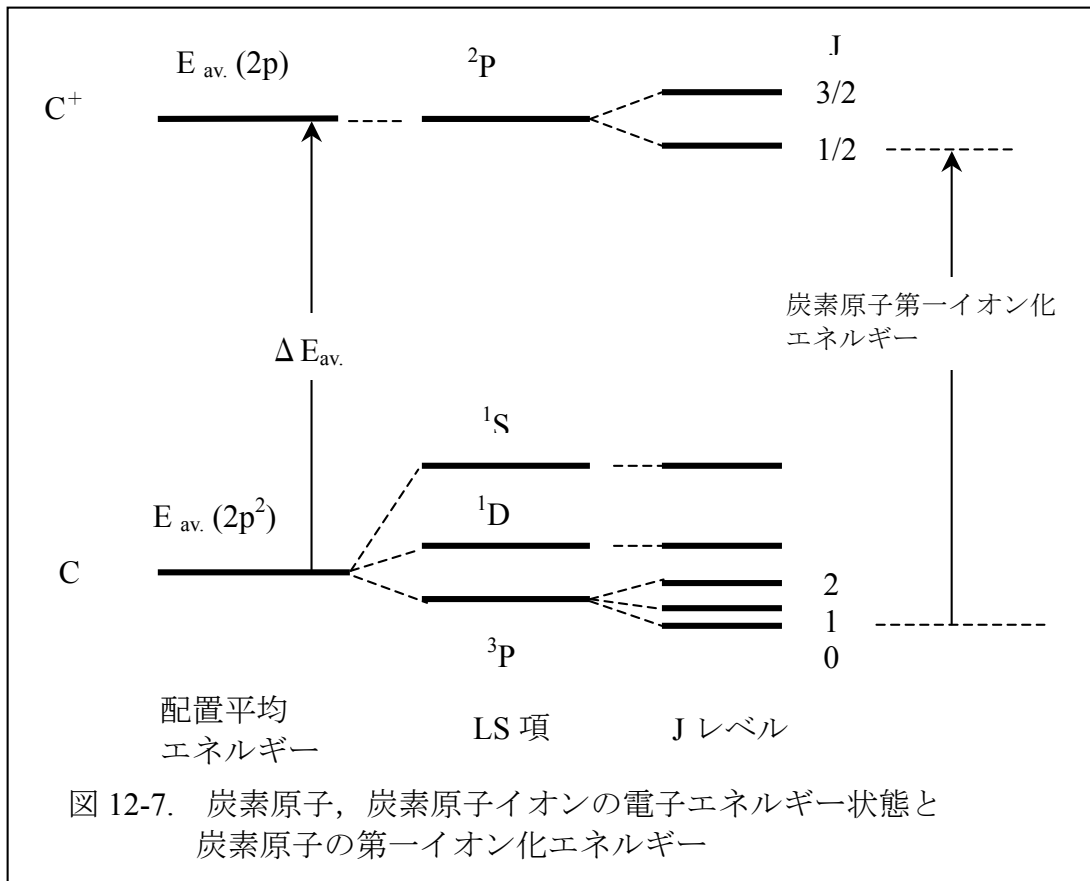
$$E(^{2s+1}L) = E_{av.} + \Delta E(^{2s+1}L) \quad (12-9-12)$$

で $\Delta E(^{2s+1}L)$ の部分が形式的に同じ表現となる。即ち、 $\Delta E(^{2s+1}L)$ をSlater積分の一次結合で表現したものが同じになる。もちろん、Slater-CondonやRacahパラメーターで表現しても同一表現となる。配置は異なるので、当然、配置平均エネルギー $E_{av.}$ は同一ではないが、「電子と孔」の対応関係から(nl)^q電子配置のLS項のエネルギー式は、 $q=1$ から $q=(2l+1)$ の半分満たされた配置まで調べるだけで良い。Nielson and Koster(1963)の表も、 $q=1$ から $q=(2l+1)$ の配置までのLS項電子反発エネルギー式のみが示されている。 $(W_c + qW_m)$ の部分を除いた開殻配置のLS項電子反発エネルギー式が掲げられているので、配置平均に寄与する $(1/2)q(q-1)E_{ll}(av.)$ も含めた電子反発エネルギーになっている。 $\Delta E(^{2s+1}L)$ に直すには、 $(1/2)q(q-1)E_{ll}(av.)$ を除く必要がある。相補的配置でLS項エネルギーの $\Delta E(^{2s+1}L)$ は同等であるが、Jレベルは、 $q < (2l+1)$ と $q > (2l+1)$ の相補配置では順序が逆転する。相補的配置の詳しい議論は、Condon and Shortley(1953) §13, Condon and Odabasi(1980) §5-14にある。

<(nl)^q 電子配置系列におけるイオン化エネルギー >

この章の締めくくりとして、最後に、炭素原子 $[(1s)^2(2s)^2(2p)^2]$ と炭素原子イオン $[(1s)^2(2s)^2 2p]$ の配置平均エネルギー、LS 項、J レベル、炭素原子の第一イオン化エネルギーの関係を図 12-7 に示す。

現実のスペクトルデータは、J レベル間のエネルギー差を与える。LS 項エネルギーは、J レベルエネルギーの $(2J+1)$ の重み付き平均値から定まり、LS 項エネルギーの $(2L+1)(2S+1)$ の重み付き平均値が配置平均エネルギーを与える。ただし、これは「一電子配置近似(single configuration approximation)」の考え方に基づく描像で、「配置間相互作用」があれば必ずしも非常に正確な現実描写とはならない。これは常に留意しておかねばならない。



「一電子配置近似」に基づく限り、 $[(1s)^2(2s)^2(2p)^2]$ の基底 J レベルと $[(1s)^2(2s)^2 2p]$ の基底 J レベルのエネルギー差が炭素原子の第一イオン化エネルギーである。両配置の配置平均エネルギーの差はこの第一イオン化エネルギーに

匹敵するが、正確には、両者は一致しない。基底 J レベルが配置平均エネルギーからずれている分を両配置で補正する必要がある。この状況は、 $(nl)^q$ 電子配置 ($l=p, d, f$)でも全く同じである。

イオン化エネルギーに関連して、最後にもう一点だけ指摘しておきたい。 $(1s)^2(2s)^2(2p)^q$ の系列をなす Be($q=0$), B($q=1$), C($q=2$), N($q=3$), O($q=4$), F($q=5$), Ne($q=6$)を考えた時、C($q=2$)のイオン化、即ち、 $q=2 \rightarrow 1$ で電子配置の変化は、この系列で C($q=2$) \rightarrow B($q=1$)の変化を考えると形式的に同等である。C のイオン化で実現する電子配置は、Z が 1 だけ小さな隣の原子 B の電子配置である。この事情は C のみならず B~Ne のこの系列原子全てについて成立し、さらに、 $(nl)^q$ 電子配置 ($l=p, d, f$)系列全体で成立する。系列原子 (イオン) の電子状態変化を考える指針となる。特に、 $(4f)^q$ 系列をなす希土類元素(III)化合物の 4f 電子エネルギー 状態変化は、3 価希土類元素イオンの第四イオン化エネルギー の系列変化と形式的に同等である。3 価希土類元素イオンが化合物にあっても **atomic-like** であることを考えると、これは重要な意味を持つ。希土類元素(III)化合物の第四イオン化エネルギー が、希土類元素(III)化合物の化学的性質一般と深く関連している。今日においてもなお Slater-Condon 理論を学ぶ価値はこの点にもある。