電子スピン間相互作用 (filename=spin-spin-QA20150714A.tex

1 電子のスピン上向き (下向き) 状態を $|\alpha\rangle(|\beta\rangle)$ とすると、これらは 1 電子スピン演算子 $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ (小文字使用に注意) の固有状態であり、$\hat{\mathbf{s}}^2|\alpha\rangle = \hbar^2(3/4)|\alpha\rangle$, $\hat{\mathbf{s}}^2|\beta\rangle = \hbar^2(3/4)|\beta\rangle$ を満たす。2 電子系のスピン状態が次のように与えられている。

$$\text{スピン一重項}\,|S=0,M=0\rangle \equiv |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle\} \quad (1)$$

$$\text{スピン三重項}\,|S=1,M=1\rangle \equiv |1,1\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle \quad (2)$$

$$|S=1,M=0\rangle \equiv |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle\} \quad (3)$$

$$|S=1,M=-1\rangle \equiv |1,-1\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle \quad (4)$$

次の相互作用 (交換相互作用) ハミルトニアンに対して以下の問いに答えよ。

$$\hat{H}_{ex} \equiv -\frac{2J}{\hbar^2}\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2 \qquad (J:\text{エネルギーの次元をもつ定数}, J>0) \quad (5)$$

1. 式 (5) の右辺をベクトル模型で解釈して、スピン一重項とスピン三重項のそれぞれに対して、引力的か斥力的か調べよ。

2. $\hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2$ とそれらの和 $\hat{\boldsymbol{S}}$ の間に $2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2 = \hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\mathbf{s}}_1^2 - \hat{\mathbf{s}}_2^2$ が成立することを示せ。

3. $2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2|0,0\rangle$ と $2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2|1,M\rangle$ を計算せよ。

4. $\Delta E(S=0,S=1) \equiv \langle 0,0|\hat{H}_{ex}|0,0\rangle - \langle 1,M|\hat{H}_{ex}|1,M\rangle$ を計算せよ。

(解答例)　以下、スピン演算子の文字記号において、1 電子スピンには小文字の s、2 電子の合成スピンには大文字の S を使用することに注意する。

1. $\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2$ はベクトル内積であると考えると、同じ向きの場合には正の値で、逆向きの場合には負の値をとる。式 (5) の右辺のマイナス符号まで考慮すると、スピン一重項は 2 つのスピンが逆向きの状態に相当するので、式 (5) は正の値をとるので、エネルギーが高くなる、すなわち斥力的である。一方、スピン三重項は 2 つのスピンが同じ向きの状態に相当するので、式 (5) は負の値をとるので、エネルギーが低くくなる、すなわち引力的である。

2. 2 つのスピン・ベクトル (演算子) の和の 2 乗を計算すると

$$\hat{\boldsymbol{S}} \equiv \hat{\boldsymbol{s}}_1 + \hat{\boldsymbol{s}}_2, \quad (6)$$

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 = \hat{\boldsymbol{s}}_1{}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}_2{}^2 + 2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2 \quad (7)$$

$$\rightarrow 2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2 = \hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\mathbf{s}}_1^2 - \hat{\boldsymbol{s}}_2^2 \quad (8)$$

3. 前問で得られた演算子をスピン多重項状態のそれぞれ作用させると

$$
\begin{aligned}
2\hat{\boldsymbol{s}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_2 |0,0\rangle &= \hat{\boldsymbol{S}}^2 |0,0\rangle - (\hat{\mathbf{s}}_1^2 + \hat{\mathbf{s}}_2^2) \frac{|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle}{\sqrt{2}} \\
&= 0|0,0\rangle - 2 \times \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle\} \\
&= -\frac{3\hbar^2}{2}|0,0\rangle \qquad (9)
\end{aligned}
$$

ここで、$\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の演算はスピン合成状態 $|S,M\rangle$ に対して考え、$\hat{\mathbf{s}}_1^2, \hat{\mathbf{s}}_2^2$ の演算はそれぞれのスピン状態 $|\alpha_1\rangle(|\beta_1\rangle), |\alpha_2\rangle(|\beta_2\rangle)$ に対して考えた。

同様に

$$
2\hat{\boldsymbol{s}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_2 |1,M\rangle = \left\{\hbar^2 \cdot 1(1+1) - 2 \times \hbar^2 \cdot \frac{3}{4}\right\} |1,M\rangle = \frac{\hbar^2}{2}|1,M\rangle. \qquad (10)
$$

4. 前問までの結果を用い、固有関数の直交規格性に留意して

$$
\begin{aligned}
\langle 0,0|2\hat{\boldsymbol{s}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_2|0,0\rangle &= -\frac{3\hbar^2}{2}, \qquad (11) \\
\langle 1,M|2\hat{\boldsymbol{s}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_2|1,M\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \qquad (12)
\end{aligned}
$$

が得られる。$\hat{H}_{ex}$ の係数の符号に留意すると以下のようになる。

$$
\begin{aligned}
\Delta E(S=0, S=1) &\equiv \langle 0,0|\hat{H}_{ex}|0,0\rangle - \langle 1,M|\hat{H}_{ex}|1,M\rangle \\
&= \frac{3J}{2} - \left(-\frac{J}{2}\right) = 2J \qquad (13)
\end{aligned}
$$

以上の結果を図示すると以下のように、スピン一重項はエネルギーが高くなり、スピン三重項はエネルギーが低くなり、ベクトル模型による解釈と整合的である。