

スピナー重項と三重項の x y 方向固有状態での展開

クロメル@物理のかぎプロジェクト

2009-12-18

この記事は、[任意の方向を向いたスピンの x y z 方向固有状態での展開](#) という記事の姉妹編です。
二電子のスピンの波動関数のスピンの z 成分 S_z の固有状態を S_x, S_y の固有状態で展開してみました。

S=1, S_z=0 の固有状態

波動関数を基底,

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (1)$$

の順番にとります。

これらの線形結合により, z 方向のスピンの演算子, $S_z = s_{z1} + s_{z2}$ は, 対角化されます。

$$s_z \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$s_x \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$s_y \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (4)$$

より,

$$s_{z1} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$s_{z2} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$s_{x1} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$s_{x2} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$s_{y1} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i\frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$s_{y2} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ 0 & 0 & i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (10)$$

ここで、例えば s_1 の行列表示は、作用するのは一番目の矢印だけであって、二番目の矢印を無視して、演算子が一番目の矢印の向きを変える時、 $\frac{\hbar}{2}$ を書き込みます。以上より、だから、

$$\begin{aligned} S_z \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} &= (s_{z1} + s_{z2}) \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} S_x \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} &= (s_{x1} + s_{x2}) \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} & \frac{\hbar}{2} & 0 \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ 0 & \frac{\hbar}{2} & \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
S_y \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} &= (s_{y1} + s_{y2}) \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} & -i\frac{\hbar}{2} & 0 \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ 0 & i\frac{\hbar}{2} & i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S^2 \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} &= (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \\
&= \left(\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{2} \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2} & \frac{\hbar^2}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2} & \frac{\hbar^2}{2} & 0 \\ \frac{\hbar^2}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2} & 0 & 0 & -\frac{\hbar^2}{2} \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2} & \frac{\hbar^2}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2} & \frac{\hbar^2}{2} & 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar^2 \end{pmatrix} \right) (|\uparrow\uparrow\rangle|\uparrow\downarrow\rangle|\downarrow\uparrow\rangle|\downarrow\downarrow\rangle) \\
&= \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (14)
\end{aligned}$$

ここで,

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = P^{-1}$$

として, 式 (14) の $\hbar^2$ の部分を行列 P で対角化すると,

$$\begin{aligned}
A \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} &\equiv \begin{pmatrix} \hbar^2 & \hbar^2 \\ \hbar^2 & \hbar^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} \\
&\rightarrow P^{-1} A P P^{-1} \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} \quad (15)
\end{aligned}$$

よって, $S = 1, (2\hbar^2 = 1 \cdot (1+1)\hbar^2)$ (三重項)

$$|\uparrow\uparrow\rangle \quad (16)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (17)$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad (18)$$

と $S = 0, (0\hbar^2 = 0 \cdot (0 + 1)\hbar^2)$ (一重項)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (19)$$

に分かれます。古典的な描像を図にするならば、下図のようになります。



S_x, S_y の固有状態の準備

まずは、固有関数の展開に必要な S_x の固有状態を準備します。以下では簡単のため、

$$\begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ -|\uparrow\downarrow\rangle \\ -|\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

等と書くことにします。

$$\begin{aligned} S_x &= s_{x1} + s_{x2} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} & \frac{\hbar}{2} & 0 \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 & 0 & \frac{\hbar}{2} \\ 0 & \frac{\hbar}{2} & \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (20)$$

固有値は、 $\lambda = \hbar, 0(\text{repeated root}), -\hbar$ です。(ただし、repeated root は、重解を表す。)

固有ベクトルは, $\lambda = \hbar$ に対し,

$$|S = 1, S_x = 1\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

また, $\lambda = -\hbar$ に対し,

$$|S = 1, S_x = -1\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

そして, $\lambda = 0$ に対し,

$$|S = 1, S_x = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, |S = 0, S_x = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

同様に, S_y の固有関数を求めると,

$$|S = 1, S_y = 1\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$|S = 1, S_y = -1\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ -i \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$|S = 1, S_y = 0\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, |S = 0, S_y = 0\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

よって, S_z の固有状態を今求めた S_x, S_y の固有ベクトルで表現すると,

$$\begin{aligned} |S = 1, S_z = 1\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{1}{2} (|S = 1, S_x = 1\rangle + |S = 1, S_x = -1\rangle + \sqrt{2}|S = 1, S_x = 0\rangle) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=-1\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} - \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{2} (|S=1, S_x=1\rangle + |S=1, S_x=-1\rangle - \sqrt{2}|S=1, S_x=0\rangle) \quad (22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (|S=1, S_x=1\rangle - |S=1, S_x=-1\rangle) \quad (23)
\end{aligned}$$

また, S_y に関しても同様に,

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=1\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ -i \\ -1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{2} (|S=1, S_y=1\rangle + |S=1, S_y=-1\rangle + \sqrt{2}|S=1, S_y=0\rangle) \quad (24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=-1\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ -i \\ -1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{2} (-|S=1, S_y=1\rangle - |S=1, S_y=-1\rangle + \sqrt{2}|S=1, S_y=0\rangle) \quad (25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}i} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ -i \\ -1 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}i} (|S=1, S_y=1\rangle - |S=1, S_y=-1\rangle)
\end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned}
|S=0, S_z=0\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= |S=0, S_x=0\rangle \\
&= |S=0, S_y=0\rangle
\end{aligned} \tag{27}$$

となります．式 (23) と式 (26) に注目してみましょう．

$$\begin{aligned}
|S=1, S_z=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|S=1, S_x=1\rangle - |S=1, S_x=-1\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}i} (|S=1, S_y=1\rangle - |S=1, S_y=-1\rangle)
\end{aligned} \tag{28}$$

となっていますね．これは，x 軸と y 軸の周りの回転が，正と負の両方向の回転が重なっていることを表しています．古典論では，考えられない状態ですね (^_^;)

それでは，今日はこの辺で．お疲れ様でした^^