DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE

NO.

Theory of ~~Chemical~~ Spin Valency

多くのelectronより成るsystemのeigenfunctionはelectronのposition coordinates $(x_i\, y_i\, z_i)$ $i=1,2,\cdots n$ 及び spin coordinates s_i $i=1,2,\cdots n$ の~~交換~~に対しantisymmetricである。今orbital motionとspinとの間にinteractionがないならば、eigenfunctionは $x_i y_i z_i$ のみの函数 と s_i のみの函数の積として与へられる。~~ttt~~ そこで $x_i y_i z_i$ に関する函数として、一つの函数 $\psi(x_i y_i z_i)$ 及びその argumentに~~色々の~~ permutationを施して得られるものを全部とすると、各electronに関してsymmetricなHamiltonianの一つのeigenvalueに属する ~~~~ eigenfunctionとしては、それらのdefiniteなcombinationのみが許される。かくして ~~combination~~ 決まる函数係数にかかってくる s_i の函数は全体としてelectronに関しantisymmetricといふ條件からeigenfunctionが定まってくる。
逆にspinに関するeigenfunctionを定めれば、それにかかる $x_i y_i z_i$ の函数も定まり、eigenvalueも定まってくる。従って ~~eigenvalueはspinの函数として~~ Hamiltonianはspinの函数として与へられる筈である。その形はDiracの求めた通りであるが、spinのeigenfunction ~~函数のみによって~~ を用ゐる方法は非常に便利である。

$s_i=+1/2$ に対して 1, $s_i=-1/2$ に対して 0 である様な函数を α_i ~~(s_i)~~ とし
〃 0 〃 1 〃 β_i ~~(s_i)~~ とすれば
s_i の任意の函数は ~~$c_i\alpha(s_i)+$~~ $a_i\alpha_i + b_i\beta_i$ として表はされる。
さて、1, 2, … m なる m個のatomが夫々ある定まったstateにあるとすると、各atomのvalence electronは夫々parallel spin

DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY

DATE
NO.

μ番目のatomの電子の[illegible]

を有する様な。 $S_i^{(\mu)}$ $i=1,2,\dots n_\mu$ に関し symmetric である。 即ち

$$f(S_1^{(1)}\dots S_{n_1}^{(1)};S_1^{(2)}\dots S_{n_2}^{(2)}\dots\dots S_1^{(m)}\dots S_{n_m}^{(m)}) = f(S)$$

$$= f(P_a S)$$

但 P_a は 同じatomの中の電子のspinの交換を意味する。

~~一般~~ 凡ての電子のspinの任意の交換を P とすると、total spin

$$S = \sum_{i=n_\mu}^{\mu=1\dots m} S_i^{(\mu)}$$

は凡ての P と commute する。故に ~~その~~ S の eigenvalue によって state を classify出来る。

それで先づ $S=0$ に属する state をしらべて見る。

何となれば $f(S)$ が coord. axis の rotation に対して invariant ならば、特別な spin axis が存在しないのだから、$S=0$ なる state に属して居るであらう。 かゝるものとしては、

$$\alpha(S_i)\beta(S_j)-\alpha(S_j)\beta(S_i)$$

$$\alpha(S_i)= a_{11}\alpha(S_i')+a_{12}\beta(S_i')$$

$$\beta(S_i)= a_{21}\alpha(S_i')+a_{22}\beta(S_i')$$

$$\begin{vmatrix}\alpha(S_i) & \alpha(S_j)\\ \beta(S_i) & \beta(S_j)\end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}\alpha(S_i')+a_{12}\beta(S_i'), & a_{11}\alpha(S_j')+a_{12}\beta(S_j')\\ a_{21}\alpha(S_i')+a_{22}\beta(S_i'), & a_{21}\alpha(S_j')+a_{22}\beta(S_j')\end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{vmatrix}\begin{vmatrix}\alpha(S_i') & \alpha(S_j')\\ \beta(S_i') & \beta(S_j')\end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}\cos\frac{\theta}{2} & \sin\frac{\theta}{2}\\ -\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2}\end{vmatrix} = 1.$$

が考へられる。

∴ 之を一般に $\sum_{P_a} P_a \prod_{\substack{\mu,\nu=1\dots m\\ i=1\dots n_\mu\\ j=1\dots n_\nu}} \{\alpha(S_i^{(\mu)})\beta(S_j^{(\nu)})-\alpha(S_j^{(\nu)})\beta(S_i^{(\mu)})\}$.

DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE

NO.

をとれば、 $S=0$ に属する eigenfn の一つである。
之は簡単に

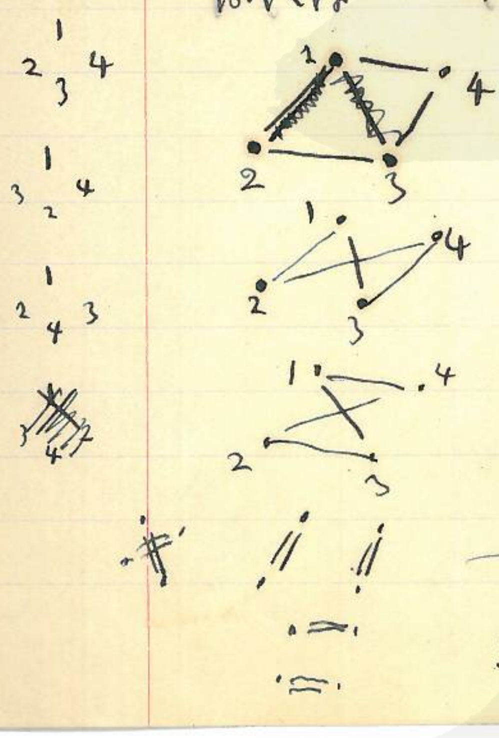
$$\prod\{\alpha(s^{(\mu)})\beta(s^{(\nu)})-\alpha(s^{(\nu)})\beta(s^{(\mu)})\}^{p_{\mu\nu}}=\varphi(p_{\mu\nu})$$

として characterise される。

但し $\sum_{\nu} p_{\mu\nu} = n_{\mu}$
$p_{\mu\nu}=p_{\nu\mu}$.

この ~~μ~~ $p_{\mu\nu}$ は μ 番目の atom と ν 番目の atom を結ぶ bond の数と考へられる。 $p_{\mu\nu}=p_{\nu\mu}$
所で $S=0$ に対する state の数は $\sum_{\nu} p_{\mu\nu}=n_{\mu}$ を満足する様な $p_{\mu\nu}$ の combination の数の方が少ない。

例へば $n_1=2$ $n_2=2$ $n_3=2$ $n_4=2$ とすると

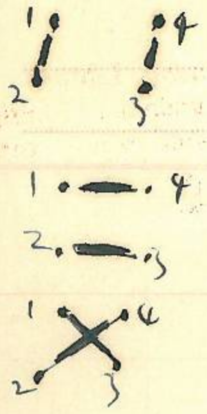


$p_{12}=1$, $p_{23}=1$, $p_{34}=1$
$p_{41}=1$
or $p_{12}=1$, $p_{13}=1$, …

3通りの ~~sol~~ 場合がある。
~~しかし~~ $s_1=1$, $s_2=1$, $s_3=1$, $s_4=1$
からでてくるのは
~~$s_1+s_2=2,1,0$ $s_3+s_4=2,1,0.$~~
~~から $S=4\,3\,2\,1\,0;\ 3,2,1;\ 2,$~~
~~$3,2,1;\ 2,1,0;$~~ $1,0;\ 2;1;0.$
∴ 0 の場合は ~~一つしかない~~。

もっと簡単なもの

$s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1/2$



1,0

1,0

~~2, 1, 0.~~

210

210

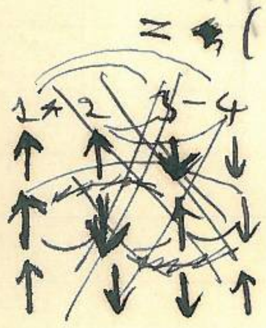
~~3 2 1; 2 1 0; 1~~

432; ~~3 1 0~~ 3 2 1; 2 1 $\underline{\underline{0}}$; 3 2 1; 2 1 $\underline{\underline{0}}$; 1; 2 1 $\underline{\underline{0}}$

$$-(\alpha_1\beta_2 - \cancel{\beta_2\alpha_1}^{\,\alpha_2\beta_1})(\alpha_3\beta_4 - \alpha_4\beta_3)$$

$$+(\alpha_1\beta_3 - \cancel{\beta_1\alpha_3}^{\,\alpha_3\beta_1})(\alpha_2\beta_4 - \alpha_4\beta_2)$$

$$= (\alpha_1\beta_4 - \alpha_4\beta_1)(\alpha_2\beta_3 - \alpha_3\beta_2)$$



↑↑↓↓

[1 2][3 4] + [1 3][4 2]

+ [1 4][2 3] = 0.

実際 vector sum として得られる $S=0$ の状態は二つしかない。

であるから $p_{\mu\nu}$ を持つ bond によって説明するのは不充分である。

$S = 1/2$ の状態は eigen状態を $\alpha(s_k)\prod(\alpha(s_i)\beta(s_j) - \alpha(s_j)\beta(s_i))$ or $\beta(s_k)\prod$ の如き形にとればよい

$S = 1$;