$M_L = \sum_i (m)_i$ と $M_S = \sum_i (m_s)_i$ の証明

この証明は,『詳解 量子化学の基礎』193 頁(第 2 版では 195 頁)で行っているが,証明の肝心な部分で省略形を用いた不親切な書き方になっている。ここではもっと丁寧に証明する。

$\boxed{\text{証明}}$ n 電子系において,演算子 $\hat{F}(\tau_1, \tau_2, \cdots, \tau_n)$ を考える。これが,個々の電子だけに作用する演算子の和で書けるとしよう。もちろん,$\hat{L}_z$ と $\hat{S}_z$ は,このように和の形で表せる。

$$\hat{F}(\tau_1, \tau_2, \cdots, \tau_n) = \sum_{i=1}^{n} \hat{f}(\tau_i) \xrightarrow{\text{具体例としては}} \begin{cases} \hat{L}_z(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots \vec{r}_n) = \displaystyle\sum_{i=1}^{n} \hat{\ell}_z(\vec{r}_i) \\ \hat{S}_z(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_n) = \displaystyle\sum_{i=1}^{n} \hat{s}_z(\sigma_i) \end{cases} \tag{1}$$

このような演算子 $\hat{F}$ を波動関数 $\Psi = |\psi_1\ \psi_2\ \cdots\ \psi_n|$ に作用させよう。ここで,$|\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n|$ は n 行 n 列の Slater 行列式の省略形である。

$$\begin{aligned}
&\hat{F}\Psi(\tau_1, \tau_2, \cdots, \tau_n) \\
&= \sum_{i=1}^{n} \hat{f}(\tau_i) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_n) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\tau_1) & \psi_n(\tau_2) & \cdots & \psi_n(\tau_n) \end{vmatrix}}_{\text{省略形をきちんと書いた}} \\
&= \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \hat{f}(\tau_1)\psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_n) \\ \hat{f}(\tau_1)\psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{f}(\tau_1)\psi_n(\tau_1) & \psi_n(\tau_2) & \cdots & \psi_n(\tau_n) \end{vmatrix}}_{i=1} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \hat{f}(\tau_2)\psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_n) \\ \psi_2(\tau_1) & \hat{f}(\tau_2)\psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\tau_1) & \hat{f}(\tau_2)\psi_n(\tau_2) & \cdots & \psi_n(\tau_n) \end{vmatrix}}_{i=2} + \\
&\qquad \cdots + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \hat{f}(\tau_n)\psi_1(\tau_n) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \hat{f}(\tau_n)\psi_2(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\tau_1) & \psi_n(\tau_2) & \cdots & \hat{f}(\tau_n)\psi_n(\tau_n) \end{vmatrix}}_{i=n}
\end{aligned} \tag{2}$$

ここで,$\hat{L}_z$ を n 電子系に作用させるとどうなるのかみてみよう。ここで,n 個の電子はそれぞれ m_1, m_2, $\cdots, m_n$ という磁気量子数を持つ軌道を占めているとし,これらの 1 電子波動関数を ϕ_{m_1}, $\phi_{m_2}, \cdots, \phi_{m_n}$ と書く。

$\hat{L}_z\Psi(\tau_1,\tau_2,\cdots,\tau_n)$

$$
= \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \hat{\ell}_z(\tau_1)\phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ \hat{\ell}_z(\tau_1)\phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\ell}_z(\tau_1)\phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & \hat{\ell}_z(\tau_2)\phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & \hat{\ell}_z(\tau_2)\phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & \hat{\ell}_z(\tau_2)\phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix} +
$$

$$
\cdots + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \hat{\ell}_z(\tau_n)\phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \hat{\ell}_z(\tau_n)\phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \hat{\ell}_z(\tau_n)\phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

ところで，$\hat{\ell}_z\phi_{m_i} = m_i\hbar\phi_{m_i}$だから，

$$
= \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} m_1\hbar\,\phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ m_2\hbar\,\phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ m_n\hbar\,\phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & m_1\hbar\,\phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & m_2\hbar\,\phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & m_n\hbar\,\phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix} +
$$

$$
\cdots + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & m_1\hbar\,\phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & m_2\hbar\,\phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & m_n\hbar\,\phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

次式への変形は，後ろの方の「補題」を参照せよ

$$
= (m_1\hbar + m_2\hbar + \cdots + m_n\hbar)\,\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

$$
= \left(\sum_i^n m_i\hbar\right)\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\tau_1) & \phi_{m_1}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_1}(\tau_n) \\ \phi_{m_2}(\tau_1) & \phi_{m_2}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_2}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_n}(\tau_1) & \phi_{m_n}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_n}(\tau_n) \end{vmatrix} \tag{3}
$$

すなわち，$\hat{L}_z$ の固有値 $M_L\hbar$ は $\displaystyle\sum_i^n m_i\hbar$ に等しいことがわかった。以上で $M_L = \displaystyle\sum_i (m)_i$ が証明できた。

次に M_S について証明しよう。ここでも前と同じように，n 個の電子はそれぞれ m_{s1}，m_{s2}，$\cdots, m_{sn}$ というスピン磁気量子数を持つとし，これらの 1 電子波動関数を $\phi_{m_{s1}}$，$\phi_{m_{s2}}, \cdots, \phi_{m_{sn}}$ と書く（と，前の証明と完全に同じだから，読む必要はない)。

$\hat{S}_z\Psi(\tau_1,\tau_2,\cdots,\tau_n)$

$$
= \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \hat{s}_z(\tau_1)\phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \hat{s}_z(\tau_1)\phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{s}_z(\tau_1)\phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \hat{s}_z(\tau_2)\phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \hat{s}_z(\tau_2)\phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \hat{s}_z(\tau_2)\phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix} +
$$

$$
\cdots + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \hat{s}_z(\tau_n)\phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \hat{s}_z(\tau_n)\phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \hat{s}_z(\tau_n)\phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

ところで，$\hat{s}_z\phi_{m_{si}} = m_{si}\hbar\phi_{m_{si}}$ だから，

$$
= \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} m_{s1}\hbar\,\phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ m_{s2}\hbar\,\phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ m_{sn}\hbar\,\phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & m_{s1}\hbar\,\phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & m_{s2}\hbar\,\phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & m_{sn}\hbar\,\phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix} +
$$

$$
\cdots + \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & m_{s1}\hbar\,\phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & m_{s2}\hbar\,\phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & m_{sn}\hbar\,\phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

次式への変形は，後ろの方の「補題」を参照せよ

$$
= (m_{s1}\hbar + m_{s2}\hbar + \cdots + m_{sn}\hbar)\,\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix}
$$

$$
= \left(\sum_i^n (m_s)_i\,\hbar\right)\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_{m_{s1}}(\tau_1) & \phi_{m_{s1}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s1}}(\tau_n) \\ \phi_{m_{s2}}(\tau_1) & \phi_{m_{s2}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{s2}}(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m_{sn}}(\tau_1) & \phi_{m_{sn}}(\tau_2) & \cdots & \phi_{m_{sn}}(\tau_n) \end{vmatrix} \tag{4}
$$

すなわち，$\hat{S}_z$ の固有値 $M_S\hbar$ は $\displaystyle\sum_i^n (m_s)_i\,\hbar$ に等しいことがわかった。以上で $M_S = \displaystyle\sum_i (m_s)_i$ が証明できた。

証明終了

1 補題

行列式 $|A|$ を次のように定める。

$$
|A| := \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{5}
$$

ここで，次の値を考える。

$$
X = \begin{vmatrix} b_1 \cdot a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ b_2 \cdot a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_n \cdot a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \cdot a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & b_2 \cdot a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & b_n \cdot a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & b_1 \cdot a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & b_2 \cdot a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & b_n \cdot a_{nn} \end{vmatrix} \tag{6}
$$

すると，

$$
X = (b_1 + b_2 + \cdots + b_n)|A| \tag{7}
$$

が成り立つ。以下でこれを示す。

証明　まずは，余因子展開について復習する。

行列式 $|A|$ において，その第 i 行と第 j 列を除いて残りの成分で作った $(n-1)$ 次の行列式：

$$
|A| = \begin{array}{cc}
\begin{array}{ccccc} & & \text{第}\,j\,\text{列} & & \\ & & \downarrow & & \end{array} & \\
\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} & \leftarrow \text{第}\,i\,\text{行}
\end{array} \tag{8}
$$

を D_{ij} で表し，これを $|A|$ の (i,j) 成分の小行列式という。また，D_{ij} に符号 $(-1)^{i+j}$ をつけた

$$
A_{ij} := (-1)^{i+j} D_{ij} \tag{9}
$$

を $|A|$ の (i,j) 成分の余因子という。すると，n 次の行列式 $|A|$ は任意の行（または列）の各成分とその余因子の積の和として，次のように表すことができる。

$$
|A| = a_{i1}A_{i1} + a_{i2}A_{i2} + \cdots + a_{in}A_{in} \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{10}
$$

$$
|A| = a_{1j}A_{1j} + a_{2j}A_{2j} + \cdots + a_{nj}A_{nj} \qquad (j = 1, 2, \cdots, n) \tag{11}
$$

復習はここまでで終わる。

まずは，(6) 式右辺のそれぞれの行列式を，b_i をかけた列で余因子展開する。

$$
\begin{aligned}
X = & b_1 \cdot a_{11} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}_{D_{11}} - b_2 \cdot a_{21} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}_{D_{21}} + \cdots + (-1)^{n+1} b_n \cdot a_{n1} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n-1,2} & \cdots & a_{n-1,n} \end{vmatrix}}_{D_{n1}} \\
& - b_1 \cdot a_{12} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}_{D_{12}} + b_2 \cdot a_{22} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}_{D_{22}} - \cdots + (-1)^{n+2} b_n \cdot a_{n2} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n-1,1} & \cdots & a_{n-1,n} \end{vmatrix}}_{D_{n2}} \\
& \vdots \\
& + (-1)^{1+n} b_1 \cdot a_{1n} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2,n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n,n-1} \end{vmatrix}}_{D_{1n}} + (-1)^{2+n} b_2 \cdot a_{2n} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1,n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n,n-1} \end{vmatrix}}_{D_{2n}} + \\
& \cdots + (-1)^{n+n} b_n \cdot a_{nn} \underbrace{\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1,n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n-11,} & \cdots & a_{n-1,n-1} \end{vmatrix}}_{D_{nn}}
\end{aligned}
$$

次に，$b_1, b_2, \cdots, b_n$でくくる

$$
\begin{aligned}
= & b_1 \underbrace{\left(a_{11}D_{11} - a_{12}D_{12} + \cdots + (-1)^{1+n} a_{1n} D_{1n}\right)}_{|A|\text{ の 1 行目での余因子展開になっている}} + b_2 \underbrace{\left(-a_{21}D_{21} + a_{22}D_{22} + \cdots + (-1)^{2+n} a_{2n} D_{2n}\right)}_{|A|\text{ の 2 行目での余因子展開になっている}} + \\
& \cdots + b_n \underbrace{\left((-1)^{n+1} a_{n1} D_{n1} + (-1)^{n+2} a_{n2} D_{n2} + \cdots + (-1)^{n+n} a_{nn} D_{nn}\right)}_{|A|\text{ の } n \text{ 行目での余因子展開になっている}}
\end{aligned}
$$

すると，くくられたものが全て $|A|$ の余因子展開になっていた

$$
= (b_1 + b_2 + \cdots + b_n) \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{12}
$$

$\boxed{\text{証明終了}}$