

## § 11 1 中心多電子系の LS 多重項と J レベル

1 中心多電子系の Hamiltonian ( $\hat{H}$ ) が 0 次近似  $\hat{H}_0$  と電子反発エネルギーの摂動 ( $\hat{H}_{ee}$ ) の和であるとする限り,  $\hat{H}$  は全軌道角運動量  $\hat{L}$  の 2 乗演算子と z 成分演算子 ( $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ ), 全スピン角運動量  $\hat{S}$  の 2 乗演算子と z 成分演算子 ( $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ ) と可換である. ( $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ ) と ( $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ ) は可換であるから,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は共通の同時固有関数を持ち, 系の電子エネルギー状態は  $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$  の量子数の組み ( $L, M_L, S, M_S$ ) で記述できる. エネルギーは ( $L, S$ ) の量子数で指定され, LS 多重項として区別される. しかし,  $\hat{H}$  にスピン・軌道相互作用 ( $\hat{H}_{so}$ ) が更に加わると,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  の可換関係は成立せず,  $\hat{H}$  は全角運動量  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  の 2 乗演算子 ( $\hat{J}^2$ ) とその z 成分演算子 ( $\hat{J}_z$ ) のみと可換となる. 従って,  $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  が共通の同時固有関数を持ち, 多電子系エネルギー状態は  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  の量子数の組み ( $J, M$ ) により記述される. しかし, 現実の 1 中心多電子系の原子・イオンでは, スピン・軌道相互作用 ( $\hat{H}_{so}$ ) は電子反発エネルギーの ( $\hat{H}_{ee}$ ) より小さいので, スピン・軌道相互作用は LS 多重項に対する摂動として考慮される. この考え方は Russell-Saunders 結合又は LS 結合と呼ばれている. その結果, 多電子系のエネルギーは L, S のみならず量子数 J によっても区別され, J レベル又は (S, L, J) レベルと呼ばれる. § 10 で議論した「角運動量の合成」の考え方を踏まえて考えてみよう.

### (11-1) 1 中心多電子系における全角運動量の保存則

「中心力場における 1 粒子の古典力学的角運動量」は保存される (§ 2-1). この保存則は, 量子力学では, 「 $\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z$  は可換で共通の同時固有関数を持つ」との表現となる (§ 2-6). 1 中心 1 電子系での軌道角運動量演算子  $\hat{l}$  に関する結果である. また, 「中心力場における多粒子の古典力学的全角運動量」も保存される (§ 2-1) が, これも「多粒子系の  $\hat{H}$  と  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  は可換で共通の同時固有関数を持つ」との量子力学的表現になる (§ 2-6).

全 (軌道) 角運動量演算子  $\hat{L}$  については, § 2-2 で述べたように,

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \hat{l}_x^{(1)} + \hat{l}_x^{(2)} + \cdots + \hat{l}_x^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_x^{(i)} \\ \hat{L}_y &= \hat{l}_y^{(1)} + \hat{l}_y^{(2)} + \cdots + \hat{l}_y^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_y^{(i)} \\ \hat{L}_z &= \hat{l}_z^{(1)} + \hat{l}_z^{(2)} + \cdots + \hat{l}_z^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_z^{(i)}\end{aligned}\tag{2-2-13}$$

である。  $\hat{L}$  も角運動量一般の交換関係を満足する(2-2-14)。全スピン角運動量演算子  $\hat{S}$  も  $\hat{L}$  と同様に定義される、

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \hat{s}_x^{(1)} + \hat{s}_x^{(2)} + \cdots + \hat{s}_x^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_x^{(i)} \\ \hat{S}_y &= \hat{s}_y^{(1)} + \hat{s}_y^{(2)} + \cdots + \hat{s}_y^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_y^{(i)} \\ \hat{S}_z &= \hat{s}_z^{(1)} + \hat{s}_z^{(2)} + \cdots + \hat{s}_z^{(N)} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_z^{(i)}\end{aligned}\quad (2-2-13')$$

$\hat{L}, \hat{S}$  は系を構成する電子の  $\hat{l}^{(i)}, \hat{s}^{(i)}$  を合成したもので、角運動量演算子一般の性質(A2-4-17)を備えている。従って、(2-4-17)で  $\hat{J} \rightarrow \hat{L}, \hat{S}$  とすれば良い。

$\hat{L}$  の場合は  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  が共通の同時固有関数を持ち、

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 \text{の固有値} &= L(L+1)\hbar^2 \quad \text{の時,} \\ \hat{L}_z \text{の固有値} &= M_L \hbar, \quad M_L = -L, -(L-1), \dots, (L-1), L\end{aligned}\quad (11-1-1)$$

であり、 $\hat{S}$  の場合は  $\hat{S}^2, \hat{S}_z$  が共通の同時固有関数を持ち、

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \text{の固有値} &= S(S+1)\hbar^2 \quad \text{の時,} \\ \hat{S}_z \text{の固有値} &= M_S \hbar, \quad M_S = -S, -(S-1), \dots, (S-1), S\end{aligned}\quad (11-1-2)$$

である。 $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  の量子数は  $(L, M_L)$ 、 $\hat{S}^2, \hat{S}_z$  の量子数は  $(S, M_S)$  と記し、以後これを使用する。

異なる電子の場合はもちろん。同一電子であっても、スピン変数と角度変数は相互に独立であるから、全軌道角運動量演算子  $\hat{L}$  に関する全ての演算子と全スピン角運動量演算子  $\hat{S}$  に関する全ての演算子は可換である。従って、 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は共通の同時固有関数を持つことになる。

さらに、 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は、§ 8-3 で考えた 1 中心 N 電子系 Hamiltonian,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j}^N \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}\quad (8-3-1)$$

と可換である。即ち、 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  が共通の同時固有関数を持つ。スピン・軌道相互作用を含まない 1 中心多電子系の  $\hat{H}$  を考えた場合、これが全軌道角運動量と全スピン角運動量に関する量子力学的保存則である。 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  が相互に可換であることを以下の節で確認しよう。

「 $\hat{H}$ と $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ ,  $\hat{H}$ と $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ の交換関係 (その1)」

$\hat{S}^2, \hat{S}_z$  は(8-3-1)の右辺に含まれていないから, 明らかに

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{S}_x] = [\hat{H}, \hat{S}_y] = [\hat{H}, \hat{S}_z] = 0 \quad (11-1-3)$$

が成立する.  $\hat{H}$ と $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ は可換である.  $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ だけを問題にするのは, 一般の角運動量演算子の場合と同じである. 従って,  $\hat{H}$ と $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ が可換であることを確認すれば良い.

(8-3-1)の右辺第一項は1電子演算子の和, 第二項は2電子演算子の和であるから,

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} = \sum_{i=1}^N f_i, \quad \hat{H}_{rep} = \sum_{i>j}^N \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i>j}^N \sum_j g_{ij}(r_{ij}) \quad (11-1-4)$$

である.  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep}$ として,  $\hat{L}$ との交換関係を以下で考える.

1電子演算子は1中心1電子系の $\hat{H} = \hat{f}_i$ であり, これが $\hat{l} = \hat{l}_i^{(i)}$ と可換で,

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = [\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 \quad (11-1-5)$$

が成立することは既に§2-6で議論した. (11-1-5)で $\hat{H} = \hat{f}_i$ ,  $\hat{l} = \hat{l}_z^{(i)}$ として1中心多電子系の電子に関して和を取れば, その結果はやはり0である. 和を取った結果は $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ であるから, 全角運動量演算子 $\hat{L}$ の $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ も1電子演算子の和である $\hat{H}_0$ と可換である.

$$[\hat{H}_0, \hat{L}^2] = [\hat{H}_0, \hat{L}_z] = 0 \quad (11-1-6)$$

残る $\hat{H}_{rep}$ と $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ が可換であることを確認すれば良い.

2電子演算子の和についての議論では, 1中心2電子系について考えておけば, その結果は自然に多電子系の拡張できる. ここでは,  $e^2/r_{12} = g(r_{12})$ ,  $\hat{L}_\alpha = \hat{l}_\alpha^{(1)} + \hat{l}_\alpha^{(2)}$  ( $\alpha = x, y, z$ )として一般的に考える.  $g(r_{12})$ は2電子間の距離 $r_{12}$ の関数で, 導関数が得られるものであれば, 以下の議論は一般的に成立する.

$\alpha = z$ の場合, これらの交換子を作ると,

$$[\hat{L}_z, g(r_{12})] = [\hat{l}_z^{(1)} + \hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] = [\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] + [\hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] \quad (11-1-7)$$

である. この右辺を考えるにあたって, §2-2で述べた交換子についてちょっと注意を記す.

「交換子についての注意」

$\hat{A}, \hat{B}$ を二つの演算子とする時, 交換子は $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ と定義されている (§2-2). 交換子自体も演算子である. 演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ は微分などの演算子であったり, 変数や関数であったりするが, 以下の点に注意が必要である.

次のような変数と微分演算子の交換子を考える．交換子は演算子であるから，これが作用する任意の関数を $\psi$ として考える．

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j\right]\psi = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} x_j - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\right)\psi = \frac{\partial}{\partial x_i}(x_j\psi) - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\psi = x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\psi + \delta_{i,j}\psi - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\psi = \delta_{i,j}\psi$$

となる．従って，交換子が作用する関数 $\psi$ を省略してみれば，

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j\right] = \delta_{i,j}$$

である． $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  から短絡的に次のようにしてはいけない，

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j\right] = \frac{\partial}{\partial x_i} x_j - x_j \frac{\partial}{\partial x_i} = \delta_{ij} - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}$$

初めの等号は， $\frac{\partial}{\partial x_i}\{x_j \cdot (\ )\} - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}(\ )$ の意味に解釈すれば誤りではないが，第二

の等号は誤りである．交換子が作用する関数 $\psi$ 又は( )を初めから省略して，相棒の演算子を機械的作用させると誤り．交換子自体が演算子であることが優先するので，交換子が作用する関数を $\psi$ 又は( )を考えること．(2-8-9)の昇降演算子について， $\sin^{\mp} \theta$ を掛けてから演算するように注意したが，この注意と同じである．

次に，関数と微分演算子の交換子の場合を見てみよう．関数 $g(x_i, x_j, x_k, \dots)$ を単に $g(\vec{x})$ と記す．

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, g(\vec{x})\right]\psi &= \left(\frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x}) - g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}\right)\psi = \frac{\partial}{\partial x_i}\{g(\vec{x})\psi\} - g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}\psi \\ &= g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}\psi + \psi \frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x}) - g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}\psi = \psi \frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x}) = \left\{\frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x})\right\}\psi \end{aligned}$$

となる．この結果で交換子が作用する関数 $\psi$ を省略すれば，

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, g(\vec{x})\right] = \frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x})$$

である．次の2点に注意して欲しい：

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, g(\vec{x})\right] &= \frac{\partial}{\partial x_i}\{g(\vec{x}) \cdot (\ )\} - g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}(\ ) = \left\{\frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x})\right\} \cdot (\ ) \\ \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, g(\vec{x})\right] &\neq \left\{\frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x})\right\} - g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned}$$

関数と微分演算子の交換子の例は，(11-1-7)右辺の交換子に対応している．

「 $\hat{H}$ と $\hat{S}^2, \hat{S}_z$ ,  $\hat{H}$ と $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ の交換関係 (その2)」

$\alpha = z$  の場合の交換子に話を戻そう。

$$[\hat{L}_z, g(r_{12})] = [\hat{l}_z^{(1)} + \hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] = [\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] + [\hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] \quad (11-1-7)$$

である。右辺第一項のみを具体的に書くと、(2-2-1)から、

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

であるので、先程の「演算子としての交換子」に対する注意から、

$$[\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] = \frac{\hbar}{i} \left( x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) g(r_{12}) \quad (11-1-8)$$

となる。ここに現れる  $g(r_{12})$  の偏微分は、

$$(r_{12})^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$$

の両辺を  $y_1$  や  $x_1$  で偏微分した結果、

$$2r_{12} \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial y_1} \right) = 2(y_1 - y_2) \rightarrow \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial y_1} \right) = \frac{(y_1 - y_2)}{r_{12}}, \quad 2r_{12} \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} \right) = 2(x_1 - x_2) \rightarrow \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} \right) = \frac{(x_1 - x_2)}{r_{12}}$$

を用いれば具体的に表現できる。偏微分の連鎖則を用いて、

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] &= \frac{\hbar}{i} \left( x_1 \frac{\partial g(r_{12})}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial g(r_{12})}{\partial x_1} \right) = \frac{\hbar}{i} \left( x_1 \frac{\partial g(r_{12})}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial g(r_{12})}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} [x_1(y_1 - y_2) - y_1(x_1 - x_2)] \frac{g'(r_{12})}{r_{12}} = \frac{\hbar}{i} [-x_1 y_2 + y_1 x_2] \frac{g'(r_{12})}{r_{12}} \end{aligned} \quad (11-1-8)$$

となる。

$$\frac{\partial g(r_{12})}{\partial r_{12}} \cdot (1/r_{12}) = \frac{g'(r_{12})}{r_{12}} = -\frac{e^2}{(r_{12})^3}$$

であるから、具体的には、

$$[\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] = -\frac{\hbar}{i} (-x_1 y_2 + y_1 x_2) \frac{e^2}{(r_{12})^3} \quad (11-1-8')$$

である。

(11-1-7)右辺のもう一つの交換子  $[\hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})]$  も同様にして求めれば良いが、 $r_{12} = r_{21}$  であるから、対称性により、(11-1-8)の結果で (1↔2) としたものとなる：

$$[\hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] = \frac{\hbar}{i} [-x_2 y_1 + y_2 x_1] \frac{g'(r_{12})}{r_{12}} \quad (11-1-9)$$

従って、(11-1-7)右辺=(11-1-8)+(11-1-9)は、

$$[\hat{L}_z, g(r_{12})] = [\hat{l}_z^{(1)}, g(r_{12})] + [\hat{l}_z^{(2)}, g(r_{12})] = 0 \quad (11-1-10)$$

となる.  $\hat{L}_\alpha = \hat{l}_\alpha^{(1)} + \hat{l}_\alpha^{(2)}$  ( $\alpha = x, y$ ) の場合も同様な結果を得るので,

$$[\hat{L}_\alpha, e^2/r_{12}] = 0, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (11-1-11)$$

が成立する.  $\hat{L}_\alpha = \hat{l}_\alpha^{(1)} + \hat{l}_\alpha^{(2)}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) の何れもが  $e^2/r_{12} = g(r_{12})$  と可換である. 従って, (11-1-11) から,

$$[\hat{L}^2, e^2/r_{12}] = 0 \quad (11-1-12)$$

も成立する. 1 中心 2 電子系では,  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  と  $\hat{H}_{rep} = e^2/r_{12}$  は可換である.

以上の内容は, 1 中心多電子系の場合にそのまま拡張できる. 即ち, (11-1-3) の

$$\hat{H}_{rep} = \sum_{i>j} e^2/r_{ij} \text{ に対し,}$$

$$[\hat{H}_{rep}, \hat{L}^2] = [\hat{H}_{rep}, \hat{L}_z] = 0 \quad (11-1-13)$$

である.

故に, (8-3-1) の  $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j}^N \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$  と  $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は相互に可

換で,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は共通の同時固有関数を持つことが判る.

## (11-2) 多電子系のエネルギーと LS 多重項

1 中心多電子系の  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  に共通な同時固有関数はどのように表現されるのであろうか?  $\hat{L}, \hat{S}$  は, (2-2-13), (2-2-13') に従って, 構成電子の  $\hat{l}, \hat{s}$  から合成されたものである. §10 の「角運動量の合成」で見たように, 一電子固有関数を用いて合成系の固有関数が得られるものの, これを具体的に書き下すことは容易ではない. この内容は, 単純な 2 電子系などを用いて説明した方が判り易いので §12 で具体的に述べる. ここでは,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  に共通な同時固有関数を  $\Psi$  と記し, これらがどう識別されるかについて概念的に記すことにする.

§8 で議論したように, 1 中心 N 電子系の 0 次近似波動関数は, 中心力場近似により, 1 電子スピン軌道関数 (§6) を用いて Slater 行列式で与えられる. しかし, 電子数 N と電子配置が指定されたとしても, Slater 行列式を作るには, 用いる 1 電子のスピン軌道関数の量子数の組み  $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  が判っていないなければならない. 後に述べるように, 電子配置が全て閉殻から成る場合は単純明快で, 用いるべき 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. 一つの Slater 行列式で良いことになる. 図 9-3 希ガスの電子配置がこれに相当する.

また, 開殻配置であっても Hund 則が適用できる基底項の場合は,  $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  が決まることがある. しかし, 一般には, 電子配置に開殻が含まれる場合 (ここでは「閉殻+一つの開殻」の電子配置を念頭に置く), 電子数 N と電子配置が与えられたとしても, 開殻電子に対して用意すべき 1 電子のスピン軌道関数の量子数の組み  $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  は一義には決まらない. 例えば,  $\text{Pr}^{3+}$  の基底電子配置は  $[\text{Xe}](4f)^2$  であり, 「Xe の閉殻電子配置+2 個の 4f 電子」からなるが, 4f は  $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  のうちの  $(n_i, l_i)$  を指定するが, 残りの  $(m_i, m_{s_i})$  を指定している訳ではない. 各 4f 電子に対し, 異なる  $(m_i, m_{s_i})$  の組は  $2(2l+1) = 2(2 \times 3 + 1) = 14$  だけ考えられる. 2 個の 4f 電子であれば,  ${}_{2(2l+1)}C_2 = {}_{14}C_2 = 91$  の異なる組み合わせが存在する. このような開殻電子配置の場合は, 与えられた N とその電子配置から可能な Slater 行列式をすべて作り, この適当な 1 次結合を用いて 0 次近似波動関数が得られると思えば良い. そして, 1 電子演算子の和である 0 次近似  $\hat{H}_0$  に対する摂動として  $\hat{H}_{rep} = \sum_{i>j} \sum_j e^2/r_{ij}$  を考え, §9 で述べた摂動法から得られる永年方程式を解き, 固有値と固有関数を求める

と理解しよう.

このようにして得られた  $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j}^N \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$  のエネルギー固有値を  $\alpha$  で識別するとすれば, 対応する固有関数  $\Psi$  は,  $\alpha$  と演算子  $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  の固有値の量子数  $\{L, M_L, S, M_S\}$  の組みを用いて,  $\Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S)$  と識別できるはずである.  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は可換だからである.

従って,

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) &= E(\alpha, L, S) \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) \\ M_L &= -L, -(L-1), \dots, (L-1), L \\ M_S &= -S, -(S-1), \dots, (S-1), S \end{aligned} \quad (11-1-14)$$

また同時に,

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) &= L(L+1)\hbar^2 \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) \\ \hat{L}_z \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) &= M_L \hbar \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) \\ M_L &= -L, -(L-1), \dots, (L-1), L \end{aligned} \quad (11-1-15)$$

さらに,

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) &= S(S+1)\hbar^2 \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) \\ \hat{S}_z \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) &= M_S \hbar \Psi(\alpha, L, M_L, S, M_S) \\ M_S &= -S, -(S-1), \dots, (S-1), S \end{aligned} \quad (11-1-16)$$

が成立する.  $\hat{L}^2, \hat{S}^2$  の量子数  $L, S$  がエネルギー固有値の値  $E(\alpha, L, S)$  を与え,  $\hat{L}_z, \hat{S}_z$  の量子数  $M_L, M_S$  はエネルギー固有値の縮重状態を記述する.  $E(\alpha, L, S)$  は  $(2L+1) \times (2S+1)$  重に縮重している. 各々の  $L, S$  に対して  $M_L, M_S$  は, 各々  $(2L+1), (2S+1)$  の異なる値を取るのだから, 全体として  $(2L+1) \times (2S+1)$  の縮重を生じる.

$\hat{L}, \hat{S}$  は, (2-2-13), (2-2-13')により合成されるから, 量子数  $L, S$  には必ず上限と下限がある. §10の「角運動量の合成」で述べたように, 量子数が  $j_1, j_2$  である二つの角運動量から合成された角運動量の量子数  $j$  は,

$$j_1 + j_2 \geq j \geq |j_1 - j_2|$$

の範囲にある. 従って, 電子(1)と(2)の軌道角運動量の量子数を  $l^{(1)}, l^{(2)}$  として,

$$L_2 = l^{(1)} + l^{(2)}, (l^{(1)} + l^{(2)} - 1), \dots, |l^{(1)} - l^{(2)}| \quad (11-1-17)$$

は合成された角運動量の量子数  $L_2$  を与える. 2電子系なら  $L = L_2$  であり, これで全ての  $L$  が得られる. 3電子系であれば, この  $L_2$  と電子(3)の軌道角運動量の量子数  $l^{(3)}$  を用いて, (11-1-17)を繰り返す.



$$L_3 = L_2 + l^{(3)}, (L_2 + l^{(3)} - 1), \dots, |L_2 + l^{(3)}| \quad (11-1-18)$$

を作れば、3電子系の全ての量子数  $L$  が得られる。4電子系以上でもこの過程を繰り返せば良い。

全スピン角運動量の量子数  $S$  についても、全軌道角運動量の量子数と同じように考えれば良い。  $s=1/2$  に限られるで簡単である、

$$S_2 = s^{(1)} + s^{(2)}, (s^{(1)} + s^{(2)} - 1), \dots, |s^{(1)} - s^{(2)}| = 1, 0 \quad (11-1-19)$$

2電子系の量子数  $S$  は 1 と 0 しかない。3電子系では、

$$\begin{aligned} S_3 &= S_2 + s^{(3)}, (S_2 + s^{(3)} - 1), \dots, |S_2 - s^{(3)}| \\ &= 3/2, 1/2 \text{ (for } S_2 = 1); 1/2 \text{ (for } S_2 = 0) \\ &= 3/2, 1/2 \end{aligned} \quad (11-1-20)$$

となる。

$\hat{L}^2, \hat{S}^2$  の量子数  $L, S$  で指定される多電子系エネルギー  $E(\alpha, L, S)$  は、LS 項 (LS term) とか LS 多重項 (LS multiplets) と呼ばれる。一電子系の軌道角運動量の量子数がアルファベットの小文字 (s, p, d, f, g, ...) で表現されたように、全軌道角運動量の量子数  $L$  はアルファベットの大文字 (S, P, D, F, G, ...) で表記される。

$$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \quad K \quad L \quad M \quad N$$

$S$  の方は、 $(2S+1)$  の値を多重度 (multiplicity) として、LS 項を特徴付けるパラメーターとして使われる。LS 項は一般に  $^{2S+1}L$  として記述され、多重度が、 $2S+1=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  である項は、1重項 (singlet), 2重項 (doublet), 3重項 (triplet), 4重項 (quartet), 5重項 (quintet), 6重項 (sextet) ... と呼ばれる。「閉殻」 $(nl)^q$  である開殻電子配置から生ずる LS 項については本文 §1 の表 1-2 にまとめておいたので参照されたい。

以上の結論は、スピン・軌道相互作用を含まない 1 中心多電子系の  $\hat{H}$  を考えた場合である。1 中心多電子系の  $\hat{H}$  がスピン・軌道相互作用を含む場合を次に考える。

(11-3) スピン・軌道相互作用と全角運動量  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$

1 中心 1 電子系のスピン・軌道相互作用については § 7 で議論した. 1 中心 N 電子系の Hamiltonian ( $\hat{H}$ ) がスピン・軌道相互作用を含む場合は,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (11-3-1)$$

となる. これらの三つを,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so} \quad (11-3-2)$$

と書く. スピン・軌道相互作用は 1 電子演算子として考えるので, § 7 に記した 1 電子系の結果(7-3-4)で  $r \rightarrow r_i$  としたものを電子に関して加えた結果が, 多電子系の  $\hat{H}$  に寄与すると考える.

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \left( \frac{1}{r_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \right) \quad (7-3-4')$$

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (11-3-3)$$

である.

1 中心多電子系  $\hat{H}$  がスピン・軌道相互作用を含むと,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は可換ではなくなる. しかし,  $\hat{L}$  と  $\hat{S}$  から合成した全角運動量  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  はこの  $\hat{H}$  と可換で,  $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  は共通の同時固有関数を持つ. (11-3-2) の  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{H}_{rep}$  と  $\hat{L}$ ,  $\hat{S}$  が可換であることは既に § 11-1 で確認しているので,  $\hat{L}_\alpha, \hat{S}_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) と  $\hat{H}_{so}$  の関係だけを調べれば良い.

$\alpha = x$  として  $\hat{L}$  の x 成分と  $\hat{H}_{so}$  の交換子をつくると,

$$[\hat{H}_{so}, \hat{L}_x] = \left[ \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i, \sum_j \hat{l}_j \right] = \sum_i \sum_j \xi(r_i) (\hat{l}_{ix} \hat{s}_{ix} + \hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy} + \hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}), \hat{l}_{jx} \quad (11-3-4)$$

右辺から生じる交換子の内で,  $i \neq j$  の交換子は変数が独立であるから 0 となる. さらに共通の変数を含む場合でも, スピン変数と角度変数は独立であり  $[\hat{s}_{ix}, \hat{l}_{ix}] = 0$  であるから,

$$[\hat{l}_{ix} \hat{s}_{ix}, \hat{l}_{ix}] = \hat{l}_{ix} \hat{s}_{ix} \hat{l}_{ix} - \hat{l}_{ix} \hat{l}_{ix} \hat{s}_{ix} = \hat{l}_{ix} [\hat{s}_{ix}, \hat{l}_{ix}] = 0$$

従って, (11-3-4)は,

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{so}, \hat{L}_x] &= \sum_i \xi(r_i) (\hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy} + \hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}), \hat{l}_{ix} = \sum_i \xi(r_i) \{ [\hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy}, \hat{l}_{ix}] + [\hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}, \hat{l}_{ix}] \} \\ &= \sum_i \xi(r_i) \{ [\hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy}, \hat{l}_{ix}] + [\hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}, \hat{l}_{ix}] \} = \sum_i \xi(r_i) \{ [\hat{l}_{iy}, \hat{l}_{ix}] \hat{s}_{iy} + [\hat{l}_{iz}, \hat{l}_{ix}] \hat{s}_{iz} \} \end{aligned}$$

となる。角運動量の交換関係 (§ 2-2-5)

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$$

が成立しているのを更に整理できて、

$$\sum_i^N \xi(r_i) \{ [\hat{l}_y, \hat{l}_x] \hat{s}_{iy} + [\hat{l}_z, \hat{l}_x] \hat{s}_{iz} \} = \sum_i^N \xi(r_i) \{ -i\hbar \hat{l}_z \hat{s}_{iy} + i\hbar \hat{l}_y \hat{s}_{iz} \}$$

となる。結局、次の等式を得る：

$$[\hat{H}_{so}, \hat{L}_x] = \sum_i^N \xi(r_i) (-i\hbar \hat{l}_z \hat{s}_{iy} + i\hbar \hat{l}_y \hat{s}_{iz}) = i\hbar \sum_i^N \xi(r_i) (\hat{l}_y \hat{s}_{iz} - \hat{l}_z \hat{s}_{iy}) \quad (11-3-5)$$

これは一般的には  $[\hat{H}_{so}, \hat{L}_x] \neq 0$  であることを意味しており、両者は可換ではない。故に、 $\hat{L}$  の x 成分は全体の Hamiltonian と可換ではない。  $[\hat{H}, \hat{L}_x] \neq 0$  である。

一方、 $\hat{S}$  の x 成分と  $\hat{H}_{so}$  の交換子をつくると、(11-3-5)を得た過程と同様に、

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{so}, \hat{S}_x] &= \left[ \sum_i^N \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i, \sum_j^N \hat{s}_j \right] = \sum_i^N \sum_j^N [\xi(r_i) (\hat{l}_{ix} \hat{s}_{ix} + \hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy} + \hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}), \hat{s}_{jx}] \\ &= \sum_i^N [\xi(r_i) (\hat{l}_{iy} \hat{s}_{iy} + \hat{l}_{iz} \hat{s}_{iz}), \hat{s}_{ix}] = \sum_i^N \xi(r_i) \{ \hat{l}_{iy} [\hat{s}_{iy}, \hat{s}_{ix}] + \hat{l}_{iz} [\hat{s}_{iz}, \hat{s}_{ix}] \} \\ &= i\hbar \sum_i^N \xi(r_i) (-\hat{l}_{iy} \hat{s}_{iz} + \hat{l}_{iz} \hat{s}_{iy}) \end{aligned} \quad (11-3-6)$$

となる。一般的には  $[\hat{H}_{so}, \hat{S}_x] \neq 0$  であり、両者はやはり可換ではない。故に  $[\hat{H}, \hat{S}_x] \neq 0$  であり、 $\hat{S}$  の x 成分は全体の Hamiltonian と可換ではない

しかし、(11-3-5)+(11-3-6)を作ると、明らかに、

$$[\hat{H}_{so}, \hat{L}_x] + [\hat{H}_{so}, \hat{S}_x] = [\hat{H}_{so}, \hat{L}_x + \hat{S}_x] = 0$$

であることが判る。従って、 $\hat{J}_x \equiv \hat{L}_x + \hat{S}_x$  と定義すれば、 $[\hat{H}_{so}, \hat{J}_x] = 0$  となる。 $\hat{L}$  と  $\hat{S}$  の x 成分と  $\hat{H}_{so}$  の交換子だけを考えたが、直交座標系の x, y, z 軸は同等であるから、y, z 成分についても同様の結果となる。以上から、

$$\hat{J}_\alpha \equiv \hat{L}_\alpha + \hat{S}_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \text{ として, } [\hat{H}_{so}, \hat{J}_\alpha] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{J}_\alpha] = 0 \quad (11-3-7)$$

である。これは、次のように書いても良い、

$$\hat{J} \equiv \hat{L} + \hat{S} \quad \text{として,} \quad [\hat{H}_{so}, \hat{J}] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{J}] = 0 \quad (11-3-7')$$

これから、直ちに、 $\hat{J}^2 \equiv (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$  についても、

$$[\hat{H}_{so}, \hat{J}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{J}^2] = 0 \quad (11-3-8)$$

が成立する。 $\hat{J}^2 \equiv (\hat{L} + \hat{S})^2$  も  $\hat{H}_{so}$ ,  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so}$  と可換である。

$\hat{L}$  と  $\hat{S}$  から合成された  $\hat{J}$  は、1 中心多電子系の全角運動量 (total angular momentum) と呼ばれる。角運動量一般と同様に、直交座標系の z 軸を極座標

の z 軸に選び,  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  の同時固有関数を考えることができる.

このように, 1 中心多電子系  $\hat{H}$  がスピン・軌道相互作用を含むと,  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  は可換ではなくなるが,  $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  は可換で共通の同時固有関数を考えることができる.  $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  系の電子エネルギー固有値  $E$  を  $\gamma$  で識別するとすると,  $\{\gamma, J, M\}$  の量子数の組みを用いて共通の同時固有関数  $\psi(\gamma, J, M)$  を区別することができる:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(\gamma, J, M) &= E(\gamma, J)\psi(\gamma, J, M) \\ \hat{J}^2\psi(\gamma, J, M) &= J(J+1)\hbar^2\psi(\gamma, J, M) \\ J &= L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \\ \hat{J}_z\psi(\gamma, J, M) &= M\hbar\psi(\gamma, J, M) \\ M &= -J, -(J-1), \dots, (J-1), J\end{aligned}\tag{11-3-9}$$

である.  $E(\gamma, J)$  の値は  $J$  のみで決まるが, 一つ一つの  $J$  に対して,  $M$  は  $(2J+1)$  の異なる値を取るので,  $E(\gamma, J)$  は  $(2J+1)$  重に縮重している.

次は,  $E(\gamma, J)$  の値をどう求めるかが問題になる. (11-3-2) の  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so}$  における三つの項の大小関係が重要となる. LS 項エネルギーを求める場合 (§ 11-1-2) では,  $\hat{H}_0 \gg \hat{H}_{rep}, \hat{H}_{so} = 0$  として  $\hat{H}_{rep}$  を  $\hat{H}_0$  に対する摂動として考えた.

$\hat{H}_{so} \neq 0$  の場合は以下の三つの場合に分けて考える:

$$\begin{aligned}\text{(i)} \quad & \hat{H}_{rep} \gg \hat{H}_{so} \text{ の場合,} \quad \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep} \gg \hat{H}_{so} \\ \text{(ii)} \quad & \hat{H}_{rep} \approx \hat{H}_{so} \text{ の場合,} \quad \hat{H}_0 \gg \hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so} \\ \text{(iii)} \quad & \hat{H}_{rep} \ll \hat{H}_{so} \text{ の場合,} \quad \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} \gg \hat{H}_{rep}\end{aligned}\tag{11-3-10}$$

(i) は,  $\hat{H}_{so}$  を LS 項に対する摂動として扱える場合である. 軽元素原子・イオンや重元素原子・イオンであっても基底状態の場合は良い近似となる. この考え方は, 提唱者の名前を取って, Russell-Saunders 結合(Russell-Saunders couplings), 或いは単に, LS 結合(LS couplings) と呼ばれる.

(iii) は(i)の反対の場合で,  $\hat{H}_{rep}$  が  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{so}$  に対する摂動項と考えねばならないケースである.  $\hat{H}_0 \gg \hat{H}_{so}$  であるから, 各電子(粒子)毎に, まず  $\hat{j}_i = \hat{l}_i + \hat{s}_i$  を考え, その後で  $\hat{j}_i$  から全角運動量  $\hat{J}$  を合成し,  $\hat{H}_0$  に対する  $\hat{H}_{so}$  を求める.  $(\hat{H}_0 + \hat{H}_{so})$  の固有値を求めた後に,  $\hat{H}_{rep}$  を摂動として手取り扱う. jj 結合(jj couplings)の考え方と呼ばれる. 純粹な jj 結合が, 原子・イオン系に合致する訳ではない. しかし, 陽子と中性子からなる原子核では, 核子の jj 結合による「殻モデル(Shell model)」が魔法数(magic numbers)の存在をうまく説明することは良く知られている.

(ii)は $\hat{H}_{rep}$ と $\hat{H}_{so}$ が同程度で、両者の大小関係が明確に出来ない場合である。(i)と(iii)の中間的な状態と言える。 $\hat{H}_0 \gg (\hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so})$ として $(\hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so})$ を摂動項としなければならない。中間結合(intermediate couplings)の考え方と呼ばれる。現実の原子・イオン系のエネルギー励起状態を考える場合に重要となる。両極端であるLS結合とjj結合は、中間結合を経由して、相互に対応させることができる。中間結合とjj結合、また結合様式の相互変換の問題はCondon and Shortley (1953)の10,11章、Sobelman (1991)の5章を参照していただくとして、以下では(i)のRussell-Saunders (LS)結合についてのみ更に議論する。

#### (11-4) Russell-Saunders 結合と $^{2S+1}L_J$ レベル

Russell-Saunders 結合の考え方では、LS 項の考え方が活かされる。各 LS 項エネルギーは  $\{\alpha, L, M_L, S, M_S\}$  で分類され、 $(2L+1)(2S+1)$  重に縮重している。この部分的な固有関数系 (固有ベクトル空間) に  $\hat{H}_{so}$  は摂動として作用すると考える。 $\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$  の量子数  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$  の一つ一つに  $(2J+1)$  重に縮重した  $\hat{H}_{so}$  の固有値が対応する。 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  系の同時固有関数固有値の量子数の組  $\{J, L, S, M\}$  によりエネルギー状態が分類され、エネルギー値は  $(L, S, J)$  の量子数の組みで決まる。このエネルギー準位は、「 $^{2S+1}L_J$ 」と表記され、J レベルと呼ばれる。J は L と S で決まるので、 $(L, S, J)$  レベルと呼んでも良い。LS 項の記号に右下付きで J の値を付記する。

LS 項と言うならば、 $\hat{H}_{so} = 0$  であり、その項エネルギー準位は、 $\{\alpha, L, M_L, S, M_S\}$  の量子数に従って分類されている。量子数  $(J, M)$  は無関係である。しかし、「Russell-Saunders 結合 = LS 結合」の意味で **LS 結合** と言うと、そこでの議論は、当然  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  の合成を考慮した「 $^{2S+1}L_J$ 」レベルの内容に及ぶと考えねばならない。「Russell-Saunders 結合 = LS 結合」と考えているからである。しかし、教科書によっては、「LS 項の議論」 = 「LS 結合」としている場合もある。この場合は「Russell-Saunders 結合  $\neq$  LS 結合」として理解せねばならない。要するに、1 中心多電子系で  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rep} + \hat{H}_{so}$  とした場合、一般的には、(11-3-9) のように、 $(J, M)$  のみが「良い量子数 (good quantum numbers)」である。しかし、 $\hat{H}_{rep} \gg \hat{H}_{so}$  である場合は、 $(J, M)$  に加えて、 $(L, S)$  も依然として「良い量子数 (good quantum numbers)」であると考えることができる。

次に、 $\hat{H}_{so}$  によって LS 項が  $^{2S+1}L_J$  レベルに分裂する様子を定量的に考える。

#### 「スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂：1 中心 1 電子系」

1 中心 1 電子系におけるスピン・軌道相互作用は、§ 7 で述べたように、アルカリ金属原子スペクトルなどの微細構造の原因である。しかし、これを定量的に議論するには、たとえ 1 中心 1 電子系であっても、§ 10 で述べた  $\hat{J} = \hat{l} + \hat{s}$  の角運動量の合成について理解しておく必要がある。§ 7 の説明が不十分であったのは、角運動量の合成についての § 10 の内容を持ち込まなかったからである。この点に留意して § 7 に対する補足をここに記す。1 電子系なので、全角運動量  $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$  をはじめ Hamiltonian も  $\hat{h}, \hat{h}_{so}$  と小文字で記す。

$$\hat{h}_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) (\hat{l} \cdot \hat{s}) = \xi(r) (\hat{l} \cdot \hat{s}) \quad (11-4-1)$$

である。  $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$  の合成から、全角運動量の量子数  $j$  は、

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

となるが、  $s = 1/2$  であるから、許される  $j$  の値は次のように限定される：

$$\begin{aligned} l = 0 \text{ の時} & \quad j = 1/2 \\ l \geq 1 \text{ の時} & \quad j = l + 1/2, l - 1/2 \end{aligned} \quad (11-4-2)$$

$\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$  の固有値に由来する量子数  $m$  は、  $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$  であるが、実際は、  $m = m_l + m_s = m_l \pm 1/2$  [ $m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$ ] である。

$l = 0$  である  $s$  軌道電子では微細構造は生じない。以後、  $l \geq 1$  の場合を考える。

1 中心 1 電子系であるから、  $\{\hat{h}, \hat{l}^2, \hat{s}^2, \hat{j}, \hat{j}_z\}$  は同時固有関数を持つ。これらの固有値の量子数を用いて同時固有関数を  $\psi(n, l, s, j, m)$  と記す。ただし、  $n$  は主量子数とする。(6-1-10)で述べた 1 電子波動関数、

$$\psi_{n, l, m, m_s}(r, \vartheta, \phi, s_z) = R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\vartheta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z) \quad (6-1-10)$$

は実空間波動関数とスピン関数の直積になっているので、  $m \rightarrow m_l$  ,  $\sigma_{m_s}(s_z) = |s, m_s\rangle$  と書き改めれば、

$$\psi_{n, l, m, m_s}(r, \vartheta, \phi, s_z) = R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\vartheta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z) = |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle \quad (11-4-3)$$

動径関数部分は角度関数の係数としてこれに含まれるとする。(§ A10-1, -4)で述べた Clebsch-Gordan 係数  $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$  を用いて、合成系  $\psi(n, l, s, j, m)$  の正規直交基底が得られる。§ 10-4 の (10-1-12')で述べたように、旧基底に右側から掛かる係数として、

$$\psi_j^m(r_1 r_2) = \sum_{m = m_1 + m_2} \psi_{j_1}^{m_1}(r_1) \psi_{j_2}^{m_2}(r_2) \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle \quad (10-1-12')$$

であったから、  $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle = \langle j_1, m_1, 1/2, m_2 | j, m \rangle$  の場合は、(10-3-6)から

$$\begin{aligned} m_2 = +1/2 & \quad \begin{matrix} j = j_1 + 1/2 & j = j_1 - 1/2 \\ \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} & -\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} \end{matrix} \\ m_2 = -1/2 & \quad \begin{matrix} \sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} & \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} \end{matrix} \end{aligned}$$

がこの係数となる。また、  $j_1 = l, m_1 = m_l, j_2 = s = 1/2, m_2 = m_s$  の対応であるから、

$$\psi(n, l, s, j, m) = \sum_{m = m_l + m_s} |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle \langle l, m_l, s, m_s | j, m \rangle \quad (11-4-4)$$

となる。故に、  $m = m_l + m_s$  に注意して、

$j = l + 1/2$  の時

$$\psi(n,l,s,j,m) = \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} |l,m_l\rangle_{s,1/2} + \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} |l,m_l\rangle_{s,-1/2}$$

$j = l - 1/2$ の時

$$\psi(n,l,s,j,m) = -\sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} |l,m_l\rangle_{s,1/2} + \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} |l,m_l\rangle_{s,-1/2}$$

$m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$ であるから,  $|l,m_l\rangle_{s,-1/2}, |l,m_l\rangle_{s,1/2}$ の1電子基底から合成系 $\psi(n,l,s,j,m)$ の正規直交基底が得られる. 従って, スピン・軌道相互作用によるエネルギー期待値 $\varepsilon_{so}(nlsj)$ は, 次のスカラー積で与えられる,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{so}(nlsj) &= \langle \psi(n,l,s,j,m) | \hat{h}_{so} | \psi(n,l,s,j,m) \rangle \\ &= \langle \psi(n,l,s,j,m) | \xi(r) (\hat{l} \cdot \hat{s}) | \psi(n,l,s,j,m) \rangle \end{aligned} \quad (11-4-5)$$

このスカラー積は変数 $(r, \vartheta, \phi, s_z)$ に関する積分であるが, 動径変数 $r$ に関する $\xi(r)$ の積分部分は, 次のスピン・軌道相互作用係数 $\zeta_{nl}$ を用いて表現される:

$$\zeta_{n,l} = \hbar^2 \int_{r=0}^{\infty} \xi(r) [P_{n,l}(r)]^2 dr \approx \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2 a_0^3} \cdot \frac{Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (7-3-5)$$

スピン・軌道相互作用係数 $\zeta_{nl}$ はエネルギーの次元を持つ. これを用いて, スピン・軌道相互作用によるエネルギー $\varepsilon_{so}(nlsj)$ は,

$$\varepsilon_{so}(nlsj) = \zeta_{nl} \cdot \hbar^{-2} \langle \psi(n,l,s,j,m) | (\hat{l} \cdot \hat{s}) | \psi(n,l,s,j,m) \rangle \quad (11-4-5')$$

となる.

一方,  $\hat{j}^2 = (\hat{l} + \hat{s})^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2(\hat{l} \cdot \hat{s})$ であるから,  $(\hat{l} \cdot \hat{s}) = (1/2)(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)$ である. 従って,  $(\hat{l} \cdot \hat{s})$ の固有値は,

$$(1/2)\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \hbar^2 \quad (11-4-6)$$

と考えて良い. (11-4-5')と(11-4-6)を用いると,

$$\varepsilon_{so}(nlsj) = (1/2)\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \cdot \zeta_{nl} \quad (11-4-7)$$

との結果が得られる.

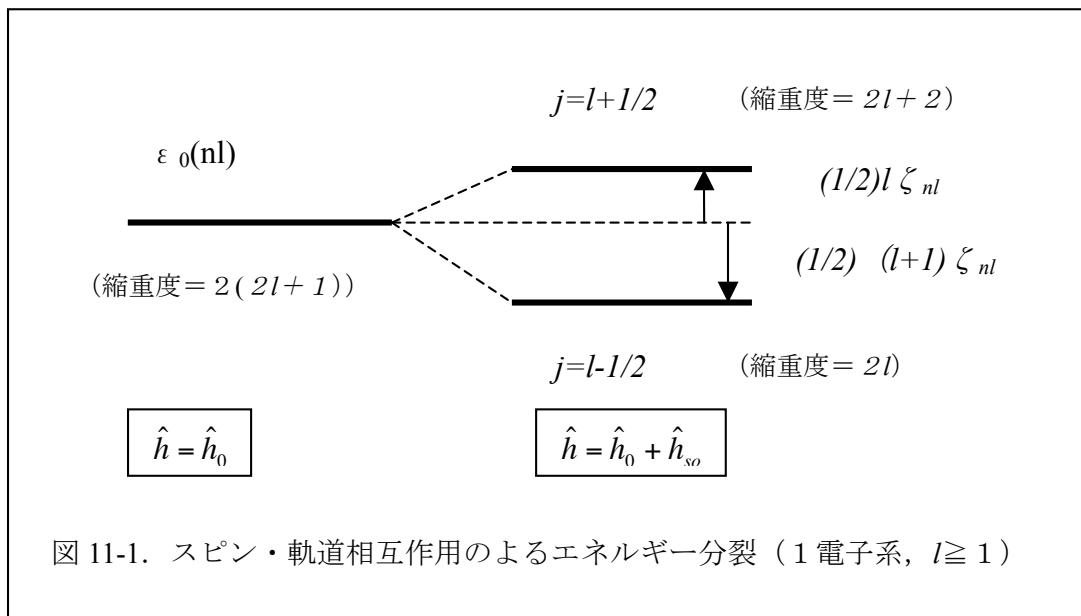
$$\begin{aligned} j = l + 1/2 \text{の時} \quad \varepsilon_{so}(nlsj) &= (1/2)l \cdot \zeta_{nl} \\ j = l - 1/2 \text{の時} \quad \varepsilon_{so}(nlsj) &= -(1/2)(l+1) \cdot \zeta_{nl} \end{aligned} \quad (11-4-8)$$

となる.  $\hat{h}_{so} = 0$ として得られている $\hat{h}_0$ についての1電子エネルギー $\varepsilon_0(nl)$ も加えて, 全エネルギーを $\varepsilon(nlsj) = \varepsilon_0(nl) + \varepsilon_{so}(nlsj)$ とすれば,

$$\begin{aligned} j = l + 1/2 \text{の時} \quad \varepsilon(nlsj) &= \varepsilon_0(nl) + (1/2)l \cdot \zeta_{nl} \\ j = l - 1/2 \text{の時} \quad \varepsilon(nlsj) &= \varepsilon_0(nl) - (1/2)(l+1) \cdot \zeta_{nl} \end{aligned} \quad (11-4-9)$$

である. 図 11-1 に示すように,  $l \geq 1$ の時は, スピン・軌道相互作用により $\varepsilon_0(nl)$ が二つに分裂すると考えることができる.





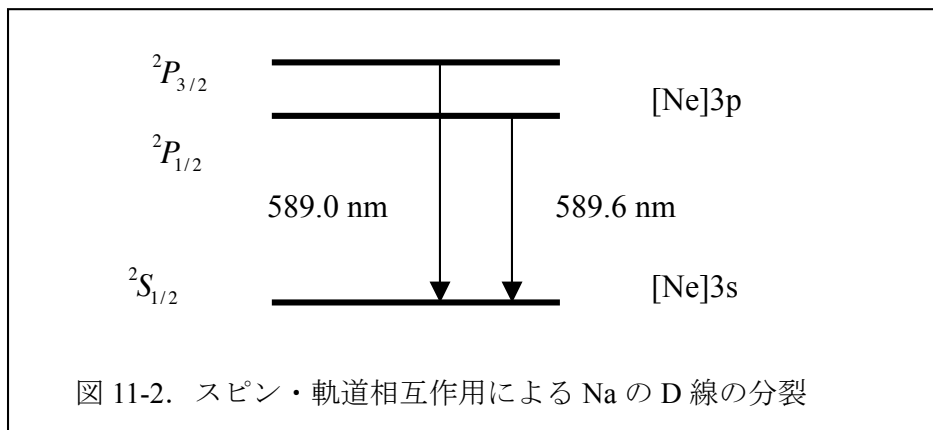
スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂で留意すべきは、縮重度も考慮すると、エネルギー分裂は0となることである。

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=-(l+s)}^{(l+s)} (2j+1)\epsilon_{so}(nlsj) &= \sum_{j=-(l+s)}^{(l+s)} (2j+1)\{\epsilon(nlsj) - \epsilon_0(nl)\} \\
 &= (2l+2)(1/2)l\zeta_{nl} - 2l(1/2)(l+1)\zeta_{nl} = 0
 \end{aligned}
 \tag{11-4-10}$$

スピン・軌道相互作用は内的な相互作用であるからである。従って、

$$\frac{\sum_j (2j+1)\epsilon(nlsj)}{\sum_j (2j+1)} = \epsilon_0(nl)
 \tag{11-4-11}$$

である。一方、現実の Na の D 線の微細構造を例にすると(図 11-2),



[Ne]3p 電子配置における  ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$  レベルから、両者に共通な [Ne]3s 電子配置の  ${}^2S_{1/2}$  レベルへの遷移エネルギーが僅かに異なる可視光の波長の違いとして観測される。[Ne]3s は s 電子 ( $l=0$ ) であるから、 ${}^2S_{1/2}$  レベルの分裂はないが、[Ne]3p の p 電子 ( $l=1$ ) は分裂する。Na の D 線の分裂では、 $\epsilon({}^2P_{3/2}) - \epsilon_0({}^2S_{1/2})$ 、 $\epsilon({}^2P_{1/2}) - \epsilon_0({}^2S_{1/2})$  が 2 重線の遷移エネルギーに相当する。 $\epsilon_0({}^2S_{1/2}) = \epsilon_0(3s)$  であるから、(11-4-10, 11) の結果を用いて、 $\epsilon_0(3p) - \epsilon_0(3s)$  を推定できる。

このように、スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂の結果がスペクトル線の微細構造として観測される訳で、図 11-1 に示した分裂前のエネルギー自体が直接に観測される訳ではない。 $\epsilon_0(nl)$  は、(11-4-10, 11) は理論式 (近似的取り扱い) と観測データから推定される値である。

### 「スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂：1 中心多電子系」

次に、1 中心多電子系におけるスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂について考える。ほぼ 1 中心 1 電子系の結果に相当するものが得られる。

(7-3-4'), (11-3-3) から、

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \left( \frac{1}{r_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \right), \quad \hat{H}_{so} = \sum_i^N \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$$

である。本文でも議論しているなのでここでは最小限の事項について述べる。

(L,S,J) レベルのエネルギーを  $E(\gamma LSJ)$  とすると、これは LS 項のエネルギー  $E_0(\gamma LS)$  に  $\hat{H}_{so}$  の摂動が加わったのであるから、スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂  $E_{so}(\gamma LSJ)$  は、

$$E_{so}(\gamma LSJ) = E(\gamma LSJ) - E_0(\gamma LS) \quad (11-4-12)$$

と書ける。このエネルギー分裂は次のような形になることが判っている (Cowan, 1981; § 12-7) ,

$$E_{so}(\gamma LSJ) \propto \frac{1}{2} \cdot \frac{\{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}}{\{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)\}^{1/2}} \quad (11-4-13)$$

従って、通常次のように表現される、

$$E_{so}(\gamma LSJ) = \frac{1}{2} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\} \cdot \zeta(\gamma LS) \quad (11-4-14)$$

これは 1 電子系の (11-4-7) に対応する。ただし、(11-4-13) から判るように  $\zeta(\gamma LS)$  はその LS 項に対してのみ比例定数である。故に、(11-4-14) で J のみが 1 だけ異なる二つのレベルエネルギーの差は、

$$E(\gamma, L, S, J) - E(\gamma, L, S, J-1) = \frac{1}{2} \{J(J+1) - (J-1)J\} \cdot \zeta(\gamma LS) = J \cdot \zeta(\gamma LS) \quad (11-4-15)$$

と単純な結果となる。これは Landé の間隔則(Landé interval rule)と呼ばれる。

また、エネルギー分裂  $E_{so}(\gamma LSJ)$  を  $(2J+1)$  の縮重度を考慮して加えると、その和は 0 となる。即ち、

$$\sum_J (2J+1) E_{so}(\gamma, L, S, J) = \sum_J (2J+1) \{E(\gamma, L, S, J) - E_0(\gamma, L, S)\} = 0 \quad (11-4-16)$$

故に、 $(L, S, J)$  レベルエネルギーの縮重度  $(2J+1)$  を重みとしてその平均を求めると、

$$\frac{\sum_J (2J+1) E(\gamma, L, S, J)}{\sum_J (2J+1)} = E_0(\gamma, L, S) \quad (11-4-17)$$

となる。 $(L, S, J)$  レベルエネルギーの「重心」が LS 項エネルギーである。(11-4-16, 17) は 1 電子系の(11-4-10, 11)に対応する。現実のスペクトルは、 $(L, S, J)$  レベルのエネルギー差に相当し、LS 項エネルギーの差が直接観測される訳ではない。しかし、(11-4-17)により、LS 項エネルギーを具体的に考えることができる。LS 項エネルギーは  $\hat{H}_{so}$  により、 $(L, S, J)$  レベルに分裂すると言っても良い。

残る問題は  $\zeta(\gamma LS)$  と  $\zeta_{nl}$  の関係である。「閉殻」 $(nl)^q$  配置の LS 項に関しては、 $\zeta(\gamma LS)$  と  $\zeta_{nl}$  の一般的関係式が得られている (Cowan, 1981, § 12-8)。これについてはもう少し数学的準備が必要なので、ここでは述べない。Sobelman(1992, § 5-5)や Cowan (1981)などを参照して頂きたい。ただし、最大 S を持つ LS 項での  $\zeta(\gamma LS)$  と  $\zeta_{nl}$  の関係は単純で、次の結果となる：

$$\zeta(\gamma LS) = \pm \frac{1}{2S} \zeta_{nl} \quad (11-4-18)$$

「閉殻」 $(nl)^q$  配置の基底 LS 項のレベルエネルギー分裂を考える場合は、(11-4-18)だけで十分である。最大 S の LS 項であるから、 $(nl)$ 副殻が半分満たされるまでは、 $2S=q$ 、半分満たされた後では、 $2S=(4l+2-q)$ である。従って、

$$\begin{aligned} \zeta(\gamma LS) &= +\frac{1}{2S} \zeta_{nl} = \frac{1}{q} \zeta_{nl} & (1 \leq q < 2l+1) \\ \zeta(\gamma LS) &= -\frac{1}{2S} \zeta_{nl} = -\frac{1}{(4l+2-q)} \zeta_{nl} & (2l+1 < q \leq 4l+1) \end{aligned} \quad (11-4-19)$$

となる。 $q = (2l+1)$  と  $(nl)$ 副殻が半分満たされた電子配置の場合、最大 S の LS 項(基底項)は、一次摂動の範囲で、 $\zeta(\gamma LS) = 0$  である。