

## § 6 電子のスピン

もし電子が固有の質量と負電荷を持つ質点であるなら，空間座量 ( $r, \theta, \phi$ ) を用いて記述される．しかし，電子は，この3次元空間での運動の自由度の他に，スピン(spin)と言う内部自由度を持つ．電子が質量と電荷とは別に，固有の角運動量と磁気モーメントを持っている．あたかも，“回転するこま”と“小磁石”のような性質を持っている．NaのD線は0.6 nmだけ分離した2本の発光線(588.995nmと589.592nm)からなる．他のアルカリ金属でもこのような二重線が認められる．重いアルカリ金属Csでは，その二重線の分離は42.2nmにも達する．アルカリ金属の原子蒸気は1中心1電子系と見なすことができるが，この二重線分離の事実はSchrödinger方程式では説明出来ない．Uhlenbeck and Goudsmit (1925)は，電子は単なる点電荷ではなく，“自転運動を行っている“spinning electron””と考え，球の自転に相当する角運動量「スピン(spin)角運動量」とこれに伴う磁気モーメントを持つとする仮説を提唱し，スペクトル線の分裂を説明することに最初に成功した．一方，Stern and Gerlach (1921)は，価電子として1個の電子を持つ銀の原子蒸気のビームを磁場の中を通す実験を行い，ビームが2本に分裂することを示した．電子の磁気モーメントは二つの値を取ることを示している．電子のスピンは，原子スペクトル線の分裂やStern and Gerlach (1921)の実験から，その実在が理解されるようになったが，磁性の根源であり，物質の様々な巨視的現象にも深く関連している．

### (6-1) スピン角運動量

電子の軌道角運動量の場合は，§2～§4で見たように，角運動量の2乗とそのz成分の演算子を考えた場合， $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ が同時固有関数となり，その固有値は，

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y_{l,m}(\theta,\phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta,\phi) \\ \hat{l}_z Y_{l,m}(\theta,\phi) &= m\hbar Y_{l,m}(\theta,\phi)\end{aligned}\tag{6-1-1}$$

で与えられる．この電子の軌道角運動量からの類推から，スピン角運動量成分( $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ )とその2乗( $\hat{s}^2$ )を考え，スピン角運動量の量子数をsとすれば，

$$\begin{aligned}\text{スピン角運動量の2乗演算子の固有値} &= s(s+1)\hbar^2 \\ \text{スピン角運動量のz成分の数} &= (2s+1)\end{aligned}\tag{6-1-2}$$

であろう．アルカリ金属原子のスペクトルが二本に分裂していることは，

$2s+1=2$  を意味するから、スピン角運動量の量子数  $s=1/2$  であることになる。

$$\text{スピン角運動量の 2 乗演算子の固有値} = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \quad (6-1-3)$$

と推定される。(6-1-1)の  $Y_{l,m}(\theta,\phi)$  の  $l$  は整数であり、半整数ではないので使用できない。そこで、 $\hat{s}_z$  の固有値、即ち、スピン角運動量の  $z$  成分を  $s_z\hbar$  とすると、

$$s_z\hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar = m_s\hbar \quad (6-1-4)$$

の二つの値だけを取ることに着目する。

$s_z = +1/2$  : スピンは  $z$  軸に平行で上向きの状態

$s_z = -1/2$  : スピンは  $z$  軸に反平行で下向きの状態

であり、 $s_z$  は電子のスピン状態を指定する「スピン座標変数」と考えることができる。そこで、 $m_s$  をスピン磁気量子数 (electron-spin quantum number) として、一電子のスピンに関する波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  を、

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{+1/2}(s_z), \quad \sigma_{-1/2}(s_z) \quad (6-1-5)$$

と定義する。 $m_s$  は、スピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  を指定するスピン磁気量子数であり、電子のスピン状態を指定する「スピン座標変数  $s_z$ 」とは一応別物と考える。そして、 $\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{+1/2}(s_z)$  に対して、

$$\sigma_{+1/2}(+1/2) = 1, \quad \sigma_{+1/2}(-1/2) = 0 \quad (6-1-6)$$

$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{-1/2}(s_z)$  に対して

$$\sigma_{-1/2}(+1/2) = 0, \quad \sigma_{-1/2}(-1/2) = 1 \quad (6-1-7)$$

と定義する。Kronecker の  $\delta$  を使えば、これらは一つにまとめて表現できる。

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \delta_{m_s, s_z} \quad (6-1-8)$$

スピン波動関数  $\sigma$  の「規格化積分」は、以下のような、「スピン座標変数  $s_z$ 」の二つの値 ( $\pm 1/2$ ) についての和で置き換えて考えることにする。

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{m_s}(s_z) | \sigma_{m'_s}(s_z) \rangle &= \sum_{s_z = -1/2}^{s_z = +1/2} \sigma_{m_s}(s_z) \cdot \sigma_{m'_s}(s_z) \\ &= \sum_{s_z = -1/2}^{s_z = +1/2} \delta_{m_s, s_z} \cdot \delta_{m'_s, s_z} = \delta_{m_s, m'_s} \end{aligned} \quad (6-1-9)$$

最後の等式は、スピン変数の和を正直に書いてみると、

$$\sum_{s_z = -1/2}^{s_z = +1/2} \delta_{m_s, s_z} \cdot \delta_{m'_s, s_z} = \delta_{m_s, -1/2} \cdot \delta_{m'_s, -1/2} + \delta_{m_s, +1/2} \cdot \delta_{m'_s, +1/2}$$

であるから、この和は以下の四つの場合で尽くされる。(6-1-8)の定義から

$$(m_s, m_s) = (+1/2, +1/2) \rightarrow 1, \quad (m_s, m_s) = (+1/2, -1/2) \rightarrow 0,$$

$$(m_s, m_s) = (-1/2, +1/2) \rightarrow 0, \quad (m_s, m_s) = (-1/2, -1/2) \rightarrow 1$$

である。この結果は、 $\delta(m_s, m'_s) = \delta_{m_s, m'_s}$ とまとめることができる。二つのスピン波動関数  $\sigma$  が正規直交性を持つことを意味する。スピン角運動量の量子数は  $s = j = 1/2$  であり、この場合、 $2s+1=2j+1=2$  は一般角運動量の 2 乗演算子と z 成分演算子の同時固有関数の数を表す。スピン波動関数は 2 個で良い。一般角運動量とスピン角運動量の対応関係は次節で補足する。

以上のように、電子のスピンも考慮すると、1 中心 1 電子系の電子に対する波動関数は、これまでの動径関数と角度関数の積にスピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  を掛けたものでなければならない。

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

そしてその正規直交性の積分は、次のようになる、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n',l',m',m'_s}(r, \vartheta, \phi, s_z) | \psi_{n,l,m,m_s}(r, \vartheta, \phi, s_z) \rangle \\ = \delta(n, n') \cdot \delta(l, l') \cdot \delta(m, m') \cdot \delta(m_s, m'_s) \end{aligned} \quad (6-1-11)$$

もちろん、「スピン座標変数  $s_z$ 」による積分は、 $s_z$  の二つの値 ( $\pm 1/2$ ) についての和である。スピン関数が加わったことにより、量子数の組みは  $(n, l, m, m_s)$  で 1 セットとなる。 $(n, l, m, m_s)$  と  $(n', l', m', m'_s)$  を持つ二つの波動関数の間で、 $(n, n')$ ,  $(l, l')$ ,  $(m, m')$ ,  $(m_s, m'_s)$  の四つの対のうち、少なくとも、どれか一つの対が不一致であれば、その二つの波動関数は直交する。

水素様原子・イオンにおける一つの電子の定常的状態は、量子数の組  $(n, l, m, m_s)$  で指定することになる。この事情を電子の座標と対応させれば、空間座標  $(r, \theta, \phi)$  の他に、スピン座標  $(s_z)$  を考えることになる。一電子のスピンも含めた軌道関数はスピン軌道関数 (spin-orbital function) と呼ばれる。四つの変数  $(r, \theta, \phi, s_z)$  をまとめて  $\xi$  と書き、一般的なスピン軌道関数を、

$$\psi_a(\xi) \equiv \psi_{n,l,m,m_s}(r, \vartheta, \phi, s_z) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z)$$

のように略記することも多い。下付き添え字  $a$  は、量子数の一組  $(n, l, m, m_s)$  に対応する。一つのスピン軌道関数を

$$\psi_a(\xi) \equiv \psi_{n,l,m,m_s}(x, y, z, s_z),$$

$$\psi_a(\xi) \equiv \psi_a(\vec{r}, s_z)$$

などと書いても良い。

(6-2) 一般の角運動量とスピン角運動量

§2 では、量子力学での角運動量一般を  $\hat{J}$  とした時、

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i\hbar\hat{J}_z \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= i\hbar\hat{J}_x \quad \text{or} \quad \hat{J} \times \hat{J} = i\hbar\hat{J} \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= i\hbar\hat{J}_y \end{aligned} \quad (2-2-15)$$

なる交換関係が成立することをもって、角運動量  $\hat{J}$  の定義とすると述べた。そして、角運動量の 2 乗演算子 ( $\hat{J}^2$ ) と角運動量演算子の Z 成分 ( $\hat{J}_z$ ) の同時固有関数が存在する時、

- 1)  $\hat{J}^2$  の固有値は  $J(J+1)\hbar^2$  で、 $J$  は角運動量の量子数で、  
 $J=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$  を取る。 (2-4-17)
- 2)  $\hat{J}_z$  の固有値は  $m\hbar$  で、 $m=-J, -J+1, -J+2, \dots, (J-1), J$  であり、 $(2J+1)$  個の異なる値を取る。
- 3)  $J$  が 0 又は整数である時は  $m=0$  が必ず含まれるが、  
 $J$  が半整数である時は、 $m=0$  は含まれない

であることを確認した。この角運動量  $\hat{J}$  一般の定義とその固有値と量子数の関係との対応からすると、スピン角運動量の量子数  $s$  とスピン磁気量子数  $m_s$  は、

$$s \rightarrow J = 1/2, \quad m_s \rightarrow m = \pm 1/2 \quad (6-2-1)$$

である。しかし、(2-4-17)の固有値に関する結果は、(2-2-15)の交換関係から導かれたものである。スピン角運動量成分 ( $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ ) の交換関係はどうなっているのであろうか？

スピン角運動量の 2 乗 ( $\hat{s}^2$ )、スピン角運動量成分 ( $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ ) の行列表現は既に §2-5 で求めている。  $j=1/2$  の角運動量がスピン角運動量に相当する。

$$\begin{aligned} (\hat{s}^2) &= (\hat{J}^2) = \langle 1/2, m' | \hat{J}^2 | 1/2, m \rangle = \hbar^2 \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix} = \hbar^2 \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} + 1\right) \cdot E \\ (\hat{s}_z) &= (\hat{J}_z) = \langle 1/2, m' | \hat{J}_z | 1/2, m \rangle = \hbar \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \sigma_z \\ (\hat{s}_x) &= (\hat{J}_x) = \langle 1/2, m' | \hat{J}_x | 1/2, m \rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \sigma_x \\ (\hat{s}_y) &= (\hat{J}_y) = \langle 1/2, m' | \hat{J}_y | 1/2, m \rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \sigma_y \end{aligned} \quad (6-2-2)$$

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  と書いた (2 行 2 列) 行列が Pauli 行列である。Pauli spin matrix と

も呼ばれる。スピン角運動量の x, y, z 成分の交換関係は、この Pauli 行列を用いて直ちに確認することができる。

$$\begin{aligned}
 [\hat{s}_x, \hat{s}_y] &= \hat{s}_x \hat{s}_y - \hat{s}_y \hat{s}_x = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = i\hbar \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = i\hbar \hat{s}_z \\
 [\hat{s}_y, \hat{s}_z] &= \hat{s}_y \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_y = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = i\hbar \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = i\hbar \hat{s}_x \\
 [\hat{s}_z, \hat{s}_x] &= \hat{s}_z \hat{s}_x - \hat{s}_x \hat{s}_z = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = i\hbar \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = i\hbar \hat{s}_y
 \end{aligned} \tag{6-2-3}$$

ところで、前節において、一電子のスピンに関する波動関数を二つ定義した。 $m_s$  をスピン磁気量子数 (electron-spin quantum number) として、

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{+1/2}(s_z), \quad \sigma_{-1/2}(s_z) \tag{6-1-5}$$

の二つである。 $m_s$  は  $\hat{s}_z$  の固有値  $m_s \hbar$  ( $m_s = \pm 1/2$ ) に対応しており、スピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  の種類を指定する量子数である。電子のスピン状態を指定する「スピン座標変数  $s_z$ 」とは別物と考えるべきと述べた。そして、(6-1-6~8)で、

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{+1/2}(s_z) : \sigma_{+1/2}(+1/2) = 1, \quad \sigma_{+1/2}(-1/2) = 0 \tag{6-1-6}$$

$$\sigma_{m_s}(s_z) = \sigma_{-1/2}(s_z) : \sigma_{-1/2}(+1/2) = 0, \quad \sigma_{-1/2}(-1/2) = 1 \tag{6-1-7}$$

と定め、(6-1-8)の  $\sigma_{m_s}(s_z) \equiv \delta_{m_s, s_z}$  でまとめて表現できることを述べた。一般に、角運動量の 2 乗演算子 ( $\hat{J}^2$ ) と角運動量演算子の Z 成分 ( $\hat{J}_z$ ) の同時固有関数は  $2J+1$  個存在する。 $J=s=1/2$  であるから、 $2J+1=2$  であり、(6-1-5)の二つのスピン波動関数が  $\hat{J}^2 = \hat{s}^2$  と  $\hat{J}_z = \hat{s}_z$  の同時固有関数になっている。これらは、しばしば、次のように表現される、

$$\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z) \rightarrow \alpha(+1/2) = 1, \quad \alpha(-1/2) = 0 \tag{6-2-4}$$

$$\beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z) \rightarrow \beta(+1/2) = 0, \quad \beta(-1/2) = 1$$

$\alpha$  は「上向きスピン (up-spin)」の状態、 $\beta$  は「下向きスピン (down-spin)」の状態、を各々表すと言う。ここではスピン座標変数に対して  $s_z$  を用いているが、スピン座標変数に対して  $\sigma$  を用いている教科書も多い。その場合、二つのスピン固有関数は  $\alpha(\sigma)$ ,  $\beta(\sigma)$  と表現される。ここでは  $\sigma$  は、 $\sigma_{m_s}(s_z)$  として  $\alpha$  又は  $\beta$  に相当するスピン固有関数の意味で用いている。混乱しないように。

既に(A6-1-9)において、 $\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z)$ ,  $\beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z)$  の正規直交性を確認しているので、一般の波動関数  $\psi_a(x, y, z, s_z)$  は、この二つのスピン固有関数

$$\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z), \quad \beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z) \text{ を用いて展開できる,}$$

$$\begin{aligned}\psi_a(x,y,z,s_z) &= \psi_{a,\alpha}(x,y,z) \cdot \alpha(s_z) + \psi_{a,\beta}(x,y,z) \cdot \beta(s_z) \\ &= \psi_a(x,y,z,s_z = +1/2) \cdot \alpha(s_z) + \psi_a(x,y,z,s_z = -1/2) \cdot \beta(s_z)\end{aligned}\quad (6-2-5)$$

である。ここで現れる二つのスピン固有関数の係数に当たるものは、(A6-1-8)の  $\sigma_{m_s}(s_z) \equiv \delta_{m_s, s_z}$  から、固有関数  $\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z)$  の場合は  $s_z = +1/2$  , 固有関数  $\beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z)$  の場合は  $s_z = -1/2$  でなければならない。また、これらの二乗に体積素片を掛けたもの、

$$|\psi_a(x,y,z,s_z = +1/2)|^2 dx dy dz, \quad |\psi_a(x,y,z,s_z = -1/2)|^2 dx dy dz \quad (A6-2-6)$$

は、各々、体積素片内に、上向きスピンの電子を見出す確率、下向きスピンの電子を見出す確率を表す。上向きであるか下向きであるかは、相互排反で、これらの和を全空間で積分したものは1である。即ち、スピンの向きを問わず空間の何所かに電子を見出す確率はやはり1である。

$$\iiint |\psi_a(x,y,z,s_z = +1/2)|^2 dx dy dz + \iiint |\psi_a(x,y,z,s_z = -1/2)|^2 dx dy dz = 1 \quad (6-2-7)$$

(スピン座標変数+空間座標変数) で指定される波動関数を全変数で積分すれば、スピン座標変数に関する積分は変数値(+1/2,-1/2)の和で置き換えるから、

$$\begin{aligned}\iiint |\psi_a(x,y,z,s_z)|^2 dx dy dz ds_z \\ = \iiint |\psi_a(x,y,z,s_z = +1/2)|^2 dx dy dz + \iiint |\psi_a(x,y,z,s_z = -1/2)|^2 dx dy dz = 1\end{aligned}\quad (6-2-8)$$

である。ここでの最後の等式は(A6-2-7)と同じになっていることによる。これが  $\psi_a(x,y,z,s_z)$  の規格化条件である。

(A6-2-5)のように二つのスピン固有関数を用いて展開できることは、波動関数が展開係数を成分とする2成分列ベクトルで表現出来ることを意味している。

$$\psi_a(x,y,z,s_z) = \begin{pmatrix} \psi_a(x,y,z,s_z = +1/2) \\ \psi_a(x,y,z,s_z = -1/2) \end{pmatrix} \quad (6-2-9)$$

スピノール (spinor) と呼ばれる。スピン角運動量に関する演算子は (2行2列) 行列で表現されるが、これらとスピノールを用いて具体的演算を行うことができる。例えば、波動関数に演算子  $\hat{s}_z$  を作用させる場合、

$$\hat{s}_z \psi_a(x,y,z,s_z) = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a(x,y,z,s_z = +1/2) \\ \psi_a(x,y,z,s_z = -1/2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \hbar \cdot \psi_a(x,y,z,s_z = +1/2) \\ -\frac{1}{2} \hbar \cdot \psi_a(x,y,z,s_z = -1/2) \end{pmatrix}$$

$\alpha(s_z) \equiv \sigma_{+1/2}(s_z)$ ,  $\beta(s_z) \equiv \sigma_{-1/2}(s_z)$  の成分に、 $\hat{s}_z$  の固有値  $\pm(1/2)\hbar$  が係数として付いた結果となる。