

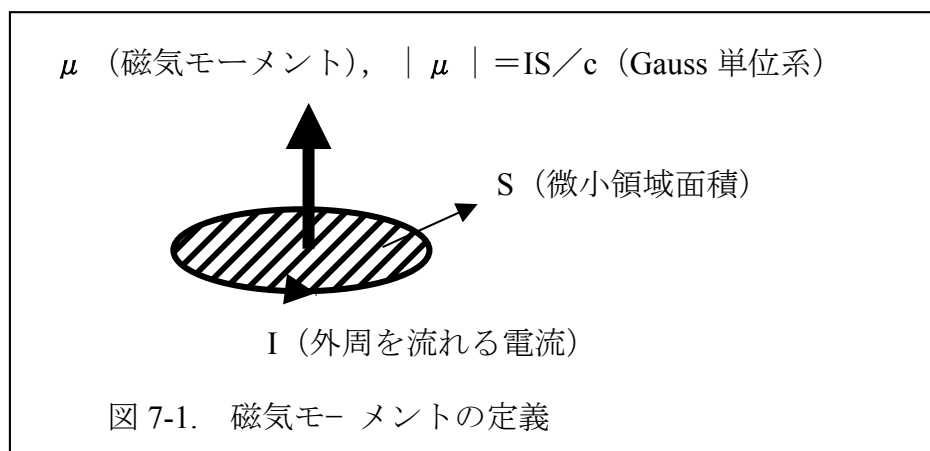
## §7 スピン・軌道相互作用

水素様原子・イオンでは、陽電荷 ( $+Ze$ ) の廻りを電子が軌道運動している。その角運動量の大きさは、方位量子数 ( $l$ ) で表わされる。しかし、電子が固有の磁気モーメントを持っていると、この電子の「小磁石としての性質」が、電子自身の軌道運動と絡まって両者には相互作用が生じる。陽電荷 ( $+Ze$ ) の廻りを一個の電子が軌道運動している場合、これを電子の立場から眺めると、陽電荷 ( $+Ze$ ) が電子の廻りを軌道運動していることになる。地球は太陽の周りをまわっているが、地球上にいる我々から見ると、太陽が地球の周りを回っているように見える。この関係と類似する。軌道運動を簡単な円運動とすれば、これは、一定電流が流れる円形の導線の中心に電子が存在するのと同じである。円形の導線の中心には磁場  $H'$  が出来るから、この磁場が電子の「小磁石としての性質」、電子スピンの固有磁気モーメント、に作用する。これがスピン・軌道相互作用 (spin-orbit interaction) である。このような磁場  $H'$  は、外部から与えられた「外部磁場」と区別して、「内部磁場」と呼んでも良い。

このスピン・軌道相互作用について考える前に、磁気モーメントの定義、磁気モーメントと電子の軌道角運動量の関係、電子の軌道角運動量による磁気モーメントと外部磁場との相互作用 (Zeeman 効果) などについて、簡単に整理しておいた方が良い。スピン・軌道相互作用については最後に述べる。

### (7-1) 磁気モーメントと軌道角運動量

まず、磁気モーメントについて古典電磁気学から考える。磁気モーメント  $\mu$  は、微小領域  $S$  の外周を流れるループ電流  $I$  からの定義される (図 7-1)。



このループ面に垂直な方向のベクトル  $\mu$  を考え、その大きさは  $IS/c$  (Gauss 単

位系,  $c$  は光速度 ; S I 単位系では  $c$  は不要) に等しいと定義される. ループ電流  $I$  の流れる向きに右ネジを廻した時のネジの進行方向が, ベクトル  $\mu$  の方向である. そして,  $\mu$  を一定にするように  $I$  を増加させ  $S \rightarrow 0$  の極限を考えた結果が, その点における磁気モーメントであるベクトル  $\mu$  の定義である.

$S$  を半径  $r$  の円で考え, 座標原点を円の中心に取り,  $\vec{r}$  と  $\vec{I}$  のベクトルの外積を用いて, 上記の定義に従い  $\vec{\mu}$  を表現すると,

$$\vec{\mu} = \left( \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \times \vec{I} \right) \cdot \frac{\pi |\vec{r}|^2}{c} = \frac{\pi |\vec{r}|}{c} \cdot (\vec{r} \times \vec{I}) \quad (7-1-1)$$

である. 半径  $r$  の円軌道を等速  $v$  で廻る荷電粒子を古典論的に考えると, この角運動量が磁気モーメントに関連することが判る. この粒子は電荷  $q=Ze$ , 質量  $m_q$  を持つものとする.  $2\pi r$  の軌道を一周する時間 (周期  $T$ ) は  $T=2\pi r/v$  であり, この時間内に  $q=Ze$  の電荷が円軌道を通ることになる. 従って, 電流  $I$  は,

$$I = \frac{q}{T} = \frac{qv}{2\pi r}, \quad \text{ベクトルで書くと, } \vec{I} = \frac{q\vec{v}}{2\pi|\vec{r}|} \quad (7-1-2)$$

である. 一方, この荷電粒子の角運動量は,

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (m_q \vec{v}) \quad (7-1-3)$$

であるから, (7-1-1~3)により,  $\vec{\mu}$  と  $\vec{l}$  の関係を求めると,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m_q c} \cdot \vec{l} \quad (7-1-4)$$

となる. 正電荷であれば  $\vec{\mu}$  と  $\vec{l}$  の方向は一致するが, 電子は  $-e$  の負電荷を持つので,  $q=Ze \rightarrow -e$ ,  $m_q \rightarrow m_e$  として, 軌道運動の電子が持つ磁気モーメントは,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e c} \cdot \vec{l} \quad (6-3-5)$$

であり,  $\vec{\mu}_l$  と  $\vec{l}$  の方向は反対になる. この右辺の分子分母に  $\hbar$  を掛ければ,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot \frac{\vec{l}}{\hbar} = -\mu_B \cdot \frac{\vec{l}}{\hbar} \quad (7-1-6)$$

となる. ここでの  $\mu_B$  は, Bohr 磁子 (Bohr magneton) と呼ばれる.  $|\vec{l}/\hbar|$  は無次元量であるから,  $\mu_B$  は磁気モーメントの単位量を表すと考えて良い.

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.2732 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss (CGS ガウス単位系)} \\ \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ A/m}^2 \text{ (SI 単位系)} \end{aligned} \quad (7-1-7)$$

一方、スピンをもつ電子に固有な磁気モーメントも、電子の軌道運動の磁気モーメント  $\vec{\mu}_l$  と同じように、 $\vec{\mu}_s$  と書くと、

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e c} \vec{s} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{s}, \quad g = 2.0023 \quad (7-1-8)$$

となることが知られている。g は gyromagnetic ratio ( $|\vec{\mu}|/\mu_B)/(|\vec{s}|/\hbar)$  である。即ち、ボア磁子を単位にした磁気モーメントの大きさは無次元量であり、 $\hbar = h/2\pi$  を単位にした角運動量の大きさも無次元量である。両者の比が g であり、g 因子(g-factor)と呼ばれる。Dirac の相対論的な電子の量子論からは  $g=2$  であるが、厳密な理論からは g は上記のように 2 より僅かに大きな値となり、これは実験的にも確認されている。(7-1-5)の軌道角運動量の磁気モーメント場合も、

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e c} \cdot \vec{l} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{l} \quad \text{と書いてみると、この場合は } g=1 \text{ である。}$$

角運動量をベクトルのように書いたが、本当は、演算子であるから、

$$\hat{\mu}_s = -\frac{e}{m_e c} \hat{s} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{s}, \quad g = 2.0023 \quad (7-1-8')$$

と表記すべきである。量子化の軸方向を z にすると、 $\hat{s}_z$  の固有値は  $\pm\hbar/2$  であり、

$$\hat{\mu}_{sz} = -\frac{e}{m_e c} \hat{s}_z \quad \text{の固有値は} \quad \mp \frac{ge\hbar}{2m_e c} = \mp(g/2)\mu_B \quad (7-1-9)$$

となる。  $g/2 \doteq 1.001$  であるから、電子のスピンに固有な磁気モーメントの大きさは、Bohr 磁子 (Bohr magneton)  $\mu_B$  に一致すると考えて良い。

## (7-2) 軌道角運動量による磁気モーメントと外部磁場との相互作用

水素様原子・イオンに外部磁場 ( $\vec{H}_{ext}$ ) を作用させた場合を考える。一般に磁場の中の電子はローレンツ力  $\vec{F} = (-e/c)\vec{v} \times \vec{H}$  を受けるので、(1-1-1)の古典的ハミルトニアン H 自体を修正しなければならない。従来の電子の運動量ベクトル成分は  $p_x \rightarrow (p_x + \frac{e}{c}A_x)$  に変更され、ベクトル・ポテンシャル  $\vec{A}$  の成分を含む形に

拡張される。y, z 成分に関しても同じである。電子は(-e)の電荷を持つので、

$$(p_x + \frac{e}{c}A_x) = (p_x - \frac{(-e)}{c}A_x) \text{ の意味である。量子力学への移行は、}$$

$(p_x + \frac{e}{c}A_x) \rightarrow (\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A_x)$ となる. z 軸に平行な均一外部静磁場  $\vec{H}_{ext}$  の場合, ベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  との関係は,  $\vec{A} = (1/2)\vec{H}_{ext} \times \vec{r}$  である. 詳しくは, § 14, § 16 で議論するが, 必要なら, シュポルスキー (1966) 原子物理学 I (§ 62), 同 II (§ 195), 小出 (1969) 量子力学 I (付録 3), 山内 (1968) 量子力学 (§ 17) などを参照のこと.

外部磁場と磁気モーメントの相互作用のエネルギー  $E_{ext-mg}$  は, 一般に, 次のように表現できる (小出, 1969, 量子力学 I, § 8.5),

$$E_{ext-mg} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (7-2-1)$$

一方, 軌道運動の電子が持つ磁気モーメントは,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e c} \cdot \vec{l} \quad (7-1-5)$$

であったから, 電子の軌道運動と外部磁場との相互作用のエネルギーは,

$$E_{ext-mg} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{l} \cdot \vec{H}_{ext}) \quad (7-2-2)$$

となる. 外部磁場 ( $\vec{H}_{ext}$ ) の向きを z 方向にとると,

$$E_{ext-mg,z} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{l} \cdot \vec{H}_{ext}) = \frac{\mu_B}{\hbar} (H_{ext})_z l_z \quad (7-2-3)$$

である.  $l_z$  は, 本来は, 軌道角運動量演算子の z 成分であるから,  $(\mu_B/\hbar)(H_{ext})_z \hat{l}_z$  が, 磁場が無い場合のハミルトニアン演算子  $\hat{H}_0$  に加わる. 即ち, 磁場が無い場合のハミルトニアン演算子  $\hat{H}_0$  とその波動関数には,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) &= E_n R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ \hat{l}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) &= m \hbar Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (7-2-4)$$

が成立しているから,  $(\mu_B/\hbar)(H_{ext})_z \hat{l}_z$  が加わった場合も, 波動関数はそのまま使うことにして,

$$\begin{aligned} &\{\hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (H_{ext})_z \hat{l}_z\} R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= \hat{H}_0 R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) + \frac{\mu_B}{\hbar} (H_{ext})_z \hat{l}_z R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) l_z \\ &= \{E_n + \mu_B (H_{ext})_z m\} R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (7-2-5)$$

となる.

磁場が無い場合のエネルギー固有値  $E_n$  は既に得ている (§ 5-1).  $E_n$  には主

量子数  $n$  のみが関与し、他の量子数  $l, m$  は関与していない。異なる量子数で特徴付けられる別の固有状態であっても、エネルギー固有値が同じであること、即ち、エネルギー固有値  $E_n$  の縮重 (degeneration, 縮退とも言う) が起こっている。エネルギー固有値  $E_n$  は、 $m$  ( $=0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm l$ ) に関して、 $(2l+1)$  重に縮重している。

しかし、外部磁場の下に置かれると、外部磁場と電子の軌道運動の磁気モーメントとの相互作用による  $\mu_B(H_{ext})_z m$  が摂動エネルギー (perturbation energy) として加わり、この量子数  $m$  に関する  $E_n$  の縮重は解けることになる。エネルギーの分離の間隔は  $\mu_B(H_{ext})_z$  である。 $m$  を磁気量子数 (magnetic quantum number) と呼ぶのはこの現象に由来する。外部磁場によって  $E_n$  の縮重が解けることを Zeeman 効果と言う。ただし、(6-3-14)は、現実の観測データとは合致しない。原因は、i)次にのべるスピン・軌道相互作用、ii)スピンの固有磁気モーメントと外部磁場の相互作用、が考慮されていないことによる。Zeeman 効果を論ずるにはこれらの相互作用も考慮されねばならない。i)は別として、外部磁場と相互作用する現実の一つの電子は、 $\hat{l} + \hat{s} = \hat{j}$  を持ち、その磁気モーメントは、 $\hat{\mu}_j = -[e/(2m_e c)](\hat{l} + 2\hat{s}) = -(\mu_B/\hbar)(\hat{l} + 2\hat{s})$  (ただし、 $g=2$ ) であるとしなければならない (Condon and Shortley, , 1953)。

(7-2-5)の摂動エネルギー  $\mu_B(H_{ext})_z m$  を得るに当たっては、(A7-2-5)の  $\hat{H}_0$  に比べ、摂動項  $(\mu_B/\hbar)(H_{ext})_z \hat{l}_z$  は十分に小さいと考え、(7-2-4)の波動関数をそのまま使った。このような近似法は、一般に、摂動法 (perturbation method) と呼ばれ、原子分光で多用される近似法である。

### (7-3) スピン・軌道相互作用: 内部磁場と電子のスピン磁気モーメントの相互作用

スピン・軌道相互作用は、軌道角運動量に由来する「内部磁場」と電子のスピン磁気モーメントとの相互作用として理解できる。電子は  $+Ze$  の陽電荷の中心からの距離  $r$  を速度  $v$  で軌道運動しているが、この状態は電子の軌道運動に固定した座標系に移ると、 $+Ze$  の陽電荷が距離  $-r$  を速度  $-v$  で軌道運動していることになる。電子のある中心の位置に生じる内部磁場  $H'$  は、ビオ・サバルの法則から角運動量  $l$  の方向に一致し、両者は比例関係にある。

$$\vec{H} = \frac{Ze}{c} \frac{(-\vec{r}) \times (-\vec{v})}{|\vec{r}|^3} = \frac{Ze}{c} \frac{(\vec{r}) \times (\vec{v})}{|\vec{r}|^3} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{(\vec{r}) \times (m_e \vec{v})}{|\vec{r}|^3} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{\vec{l}}{|\vec{r}|^3} \quad (7-3-1)$$

電子スピンの角運動量  $\mathbf{s}$  による固有磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}_s$  は,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e c} \vec{s} \quad (7-1-8)$$

である. この  $\boldsymbol{\mu}_s$  と内部磁場との相互作用エネルギーがスピン・軌道相互作用のエネルギーであるから,

$$E_{so} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2 |\vec{r}|^3} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (7-3-2)$$

となる. しかし, (7-3-2)は電子に固定した座標系での結果であるから, 最終的には, 元の原子核に固定した座標系 (正確には原子の重心が静止している座標系) に戻して考えねばならない. この相対論的補正は  $-\frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 |\vec{r}|^3} \vec{s} \cdot \vec{l}$  となり, 結果は,

$$E_{so} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \vec{s} \cdot \vec{l} = \xi(r) \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (7-3-3)$$

となる. もちろん, 最終的には, ベクトルではなく  $\hat{l}$  と  $\hat{s}$  として取り扱う. (7-3-2) → (7-3-3)では, 結果的に, 1/2 を掛けることになっているから, Thomas 因子=1/2

を掛けるとも言われる. 一般的には, 内積  $\vec{s} \cdot \vec{l}$  の比例定数は  $\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right)$

と表現される.  $V = -Ze^2/r$  のポテンシャルを前提にすると,

$$\xi(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \quad (7-3-4)$$

となる.  $1/r^3$  が付随しているので, 水素様原子の動径関数を用い,  $1/r^3$  の平均値を求めねばならない.  $(1/r)^{\pm n}$  についてのこの種の期待値 (平均値) は, Condon and Shortley (1953) や Cowan(1981) に掲げられている.

結局, (A7-3-4)は, 次のように積分されて,

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

その結果はエネルギー次元を持つパラメーター  $\xi_{n,l}$  を定義する.  $\xi_{n,l}$  はスピン・軌道相互作用定数 (spin-orbit interaction parameter) と呼ばれる. 動径関数の  $(n, l)$  に依存する (Condon and Shortley, 1953).

$\xi_{n,l}$  は  $Z^4$  に比例する. 中心正電荷の  $+Ze$  が大きい重元素では,  $\xi_{n,l}$  は大きな値となる. 希土類元素イオンの 4f 電子を考える場合は, 無視は出来ない. ただし, 水素原子以外では,  $Z \rightarrow (Z - S_{nl})$  に変更する必要がある. 中心芯の電子が核の

陽電荷を部分的に遮蔽するからである。(Z-S<sub>nl</sub>)は(n,l)軌道の電子が実際に感じる中心芯の実効核電荷数を意味し、S<sub>nl</sub>は遮蔽定数 (screening constant) と呼ばれる。水素原子以外の場合、 $V = -Ze^2/r$  のポテンシャルで実効核電荷をどのように取り扱うかは、スピン・軌道相互作用に限らず、重要な問題である。(Z-S<sub>nl</sub>)で Z を置き換える方法は一つの補正法で、他の方法も用いられる (Condon and Odabasi, 1980: §4)。

$\hat{s}_z$  の固有値は  $\pm(1/2)\hbar$  であるから、(7-3-3)の  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  の値は  $\hat{l}$  との組み合わせにより異なり、エネルギー分裂が起こることが判る。(7-3-3)が  $\hat{H}_0$  に対する摂動項になっている。l=0, 1, 2, ..., (n-1) であるから、l=0 (s 軌道電子) の場合は摂動項=0 となり、エネルギー分裂は起こらない。分裂は  $l \geq 1$  の状態 (p, d, f, ... 軌道電子) に限られる。スピン・軌道相互作用は、「電子スピンの固有磁気モーメント」と「内部磁場」の相互作用であるから、一種の「内部 Zeeman 効果」だと考えれば定性的には理解しやすいかも知れない。1 中心 1 電子系であるアルカリ金属原子のスペクトルが示す二重線の系統的な特徴 (微細構造, fine structure, と呼ばれる) は、このスピン・軌道相互作用によって説明できる。定量的な議論では、「 $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$  である電子」としての取扱い、即ち、「角運動量演算子  $\hat{l}$  と  $\hat{s}$  の合成」についての説明が必要なので、§11-4 で再論する。

(7-3-3)の結果は、Thomas (1926) による古典論を相対論的に取り扱う方法によるが、Dirac 方程式からも得られる。しかし、スピンは Schrodinger 方程式に直接的には現れない。Dirac (1928) は、彼の相対論的量子力学方程式によってスピンの自然に導出されること、又、Schrodinger 方程式は相対論的量子力学方程式の非相対論的極限に一致することを示した。従って、Schrodinger 方程式に基づく量子論は、非相対論的量子力学と呼ばれる。Schrodinger 方程式に基づく量子論にスピン・軌道相互作用を持ち込むことは、相対論的補正を意味している。

古典電磁気学もおぼつかない者にとっては、スピンに関する話はやはり難解である。しかし、朝永振一郎 (1974) 「スピンはめぐる- 成熟期の量子力学」は難しい個所も多いものの、スピンの重要性を認識させてくれる点で大変面白い。古典電磁気学や統計力学の教科書をもう一度開いてみようかという気分になさせてくれる。この著書は Chicago 大学の岡 武史教授により「The Story of Spin」として英訳され、1997 年に Chicago Univ. Press から出版された。名訳であるように思う。

ところで、アルカリ金属原子スペクトルの微細構造 (fine structure) はスピン・

軌道相互作用で説明される訳で、「話しはスピン・軌道相互作用でお終い」としたいのだが、そうも行かない事実がある。実は、これらの個々の二重線は更に細かく見ると、何本かに分裂している。アルカリ金属原子スペクトルの超微細構造 (hyperfine structure, hyperfine splitting) と呼ばれる。原子核を構成する陽子、中性子もスピンを持つので、原子核はスピン角運動量を持つ。即ち、核スピンの存在する。この核スピンによる磁気モーメントと電子の角運動量による磁気モーメントの相互作用は、超微細構造の一つの原因となる。また、原子核の電荷分布が球対称からずれ、電気四重極モーメントを持っている場合も、超微細構造を生じる原因となる。さらに、現実の元素は同位体の混合物であるから、原子核の質量数が異なることに依ってもスペクトルの分離が考えられる。重水素と水素は質量数が2倍異なるから、この違いは換算質量を通じて、原子スペクトルの違いに反映する。これは重水素の発見に利用された。原子スペクトルの超微細構造については、Herzberg(1967), Condon and Shortley, (1953), Cowan(1981), 平野(2000)の該当箇所を参照されたい。核スピンや同位体効果は分子の振動・回転スペクトルの問題だけではなく、原子スペクトルにも関わっていることを確認して、1中心1電子系の話しは、以上で、「強制終了」とする。