

# 固体電子論のための序論

椎名亮輔

2020 年度前期

内容

1. 固体のミクロな姿
2. 原子の中の電子状態
3. 原子の磁気モーメント

本稿では、「固体電子における対称性」の舞台となる固体、原子、電子の基礎について概観する。

## 1 固体のミクロな姿

固体を  $1 \text{ \AA}$  ( $= 10^{-10} \text{ m}$ ) 程度の微小なスケールでのぞき見れば、原子の整列状態すなわち結晶構造により構成されていることが分かる。

一種類の原子による結晶 = 単体結晶

複数の原子による結晶 = 化合物結晶 (二元、三元 …)

全ての結晶構造は、少数の原子集団による「単位構造」を、以下で定義される「格子点」に配置したものと考えることが出来る。

### 1.1 結晶格子

3次元空間で、独立な3つの基本ベクトル  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  を定義

さらに、整数  $(n_1, n_2, n_3)$  によって並進ベクトルを以下で定義

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

空間格子とは、 $\vec{R}$  によって3次元空間に生成される点の集合

#### ブラベー格子

独立な格子構造として、14種類の空間格子が存在 (図1) = ブラベー格子<sup>1</sup>

この14種類を、構造の対称性により、7つの晶系に分類

立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶、三斜晶、三方晶、六方晶

#### 3種類の立方格子

その中で、等価な3軸 ( $x, y, z$  軸) を有する立方晶は以下の3種類

単純立方格子

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), \vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$$

体心立方格子

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), \vec{a}_3 = a/2(1, 1, 1)$$

面心立方格子

$$\vec{a}_1 = a/2(1, 1, 0), \vec{a}_2 = a/2(0, 1, 1), \vec{a}_3 = a/2(1, 0, 1)$$

<sup>1</sup>ダイヤモンド格子、蜂の巣格子、パイロクロア格子などは、興味深い物理の舞台となるポピュラーな格子構造であるが、ブラベー格子ではないことに注意。すなわち、上記の構造では、単位胞に複数の格子点が存在することになる。

# 14種類のブラベー格子

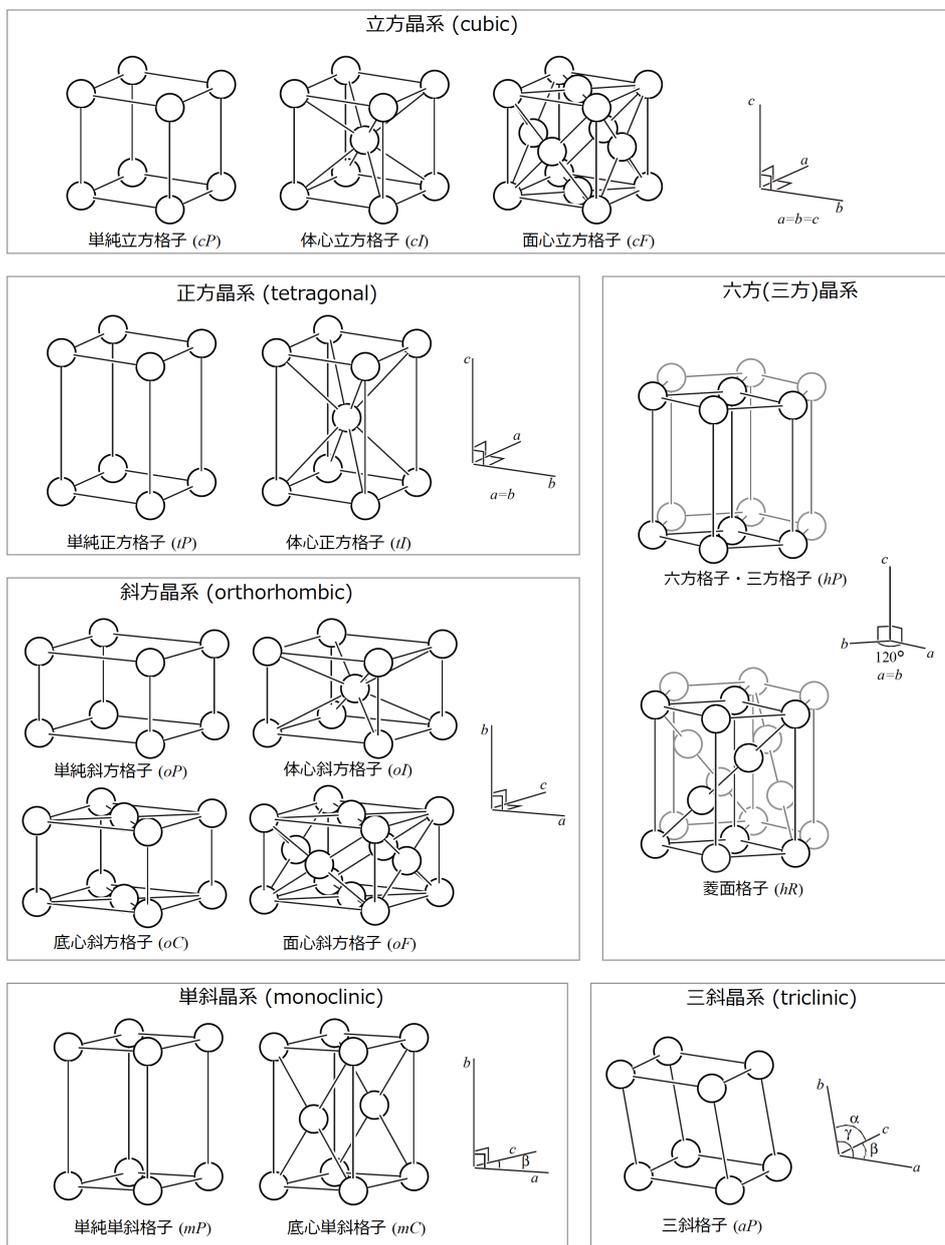


図 1: 14 種類のブラベー格子

## 単位胞

基本ベクトル  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  を辺とする平行六面体 = プリミティブ単位胞

$$\text{プリミティブ単位胞の体積: } v = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

プリミティブ単位胞は結晶の対称性と同等でないときがある (例えば fcc および bcc 格子)。

fcc、bcc 格子でも、立方体を単位としたほうが分かりやすい。

→ 多くの問題では、sc 格子と同様にとり、複数個の格子点を含む単位胞を想定

(bcc は 2 個、fcc は 4 個)

## 格子定数

単位胞を立方体としてとったとき、その一辺の長さ  $a$  を格子定数とよぶ。

主な単体元素による結晶の格子定数は

表 1: 単体原子の結晶構造と格子定数の例

物質名	元素記号	原子番号	結晶構造	格子定数
ダイヤモンド	C	6	ダイヤモンド構造	$a = 3.56 \text{ \AA}$
アルミニウム	Al	13	fcc	$a = 4.05 \text{ \AA}$
シリコン	Si	14	ダイヤモンド構造	$a = 5.43 \text{ \AA}$
カリウム	K	19	bcc	$a = 5.20 \text{ \AA}$
鉄	Fe	26	bcc	$a = 2.87 \text{ \AA}$

## 化合物による結晶

複数原子からなる単位構造を各格子点に配置して構成される周期構造 = 化合物結晶

NaCl 構造、ペロフスカイト構造、スクッテルダイト構造 などなど

## 1.2 逆格子

### 基本ベクトル

実格子の基本ベクトルを  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  に対して、以下の関係を満たすベクトル  $\vec{b}_j$  を考える。

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1)$$

$$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3 = \text{逆格子の基本ベクトル}$$

これらをあらわに与えれば、プリミティブ単位胞の体積  $v$  を用いて

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \quad (2)$$

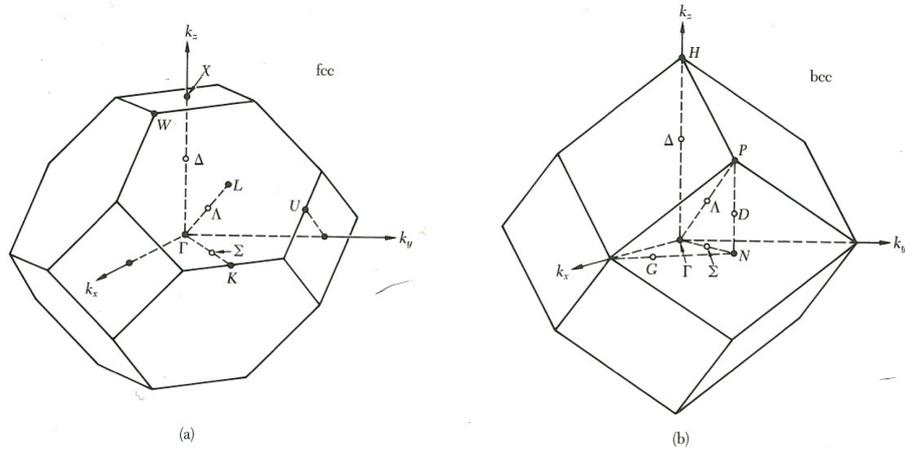


図 2: 体心 (a) および面心立方格子 (b) のブリルアンゾーン

$m_1, m_2, m_3$  を任意の整数として、並進ベクトルを以下で定義

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3)$$

逆格子とは、 $\vec{K}$  によって 3 次元波数空間に生成される点の集合

立方晶の逆格子構造

sc (実)  $\rightarrow$  sc (逆)、 fcc (実)  $\rightarrow$  bcc (逆)、 bcc (実)  $\rightarrow$  fcc (逆)

ブリルアン・ゾーン

逆格子の単位胞をブリルアンゾーンとよぶ。

ブリルアンゾーンとしては、通常、「ウィグナー・ザイツ胞」をとる。

単純立方格子のブリルアンゾーンは、波数空間における立方体で、

$$-\frac{\pi}{a} < k_x < \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{a} < k_y < \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{a} < k_z < \frac{\pi}{a} \quad (4)$$

体心および面心立方格子のブリルアンゾーンは図 2

## 2 原子における電子状態

### 2.1 水素原子

孤立した水素原子（陽子 1 個、電子 1 個からなる系）の電子状態を考えよう。

陽子の質量が電子に比べ十分大きい<sup>2</sup>とし、正電荷を原点に固定したモデルを解析  
電子の質量を  $m$ 、電荷を  $-e$ 、座標を  $\vec{r} = (x, y, z)$ 、運動量を  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  とする。

量子力学によれば、座標と運動量は、以下の交換関係を満たす。

$$[x, p_x] = i\hbar, \quad [y, p_y] = i\hbar, \quad [z, p_z] = i\hbar \quad (5)$$

なお上記以外の組み合わせは可換。

これらを満たすように、運動量を座標を用いて表記すれば

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}, \quad \vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (6)$$

以上により、電子のハミルトニアンは、電子陽子間のクーロン引力を考慮して

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} \quad (7)$$

ここで、波動関数を  $\Psi(\vec{r})$  とすれば、シュレディンガー方程式は、

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (8)$$

### 2.2 演算子としての角運動量

以下、プランク定数  $\hbar = 1$  とするユニットで話を進める。

電子の回転運動を特徴づける角運動量  $\vec{l}$  は、運動量  $\vec{p}$  を用いて

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\vec{r} \times \vec{\nabla}. \quad (9)$$

このとき、以下の交換関係が成り立つ。

$$[l_y, l_z] = il_x, \quad [l_z, l_x] = il_y, \quad [l_x, l_y] = il_z \quad (10)$$

これらを用いれば、以下が示せる。

$$[l_x^2 + l_y^2, l_z] = l_x[l_x, l_z] + [l_x, l_z]l_x + l_y[l_y, l_z] + [l_y, l_z]l_y = 0 \quad (11)$$

これは、 $l^2$  と各成分が可換であることに対応。

$$[l^2, \vec{l}] = 0 \quad (12)$$

---

<sup>2</sup>実際は約 2000 倍

よって、 $\vec{l}^2$  と  $l_z$  には同時固有状態  $\phi_{lm}$  が存在。

$$\vec{l}^2 \phi_{lm} = \lambda_l \phi_{lm}, \quad l_z \phi_{lm} = \eta_m \phi_{lm} \quad (13)$$

ここで、 $\vec{l}^2$  の固有値を  $\lambda_l$ 、 $l_z$  の固有値を  $\eta_m$  と置いた。

### 2.3 昇降演算子

$l_{\pm} = l_x \pm il_y$  と置こう。このとき

$$[l_z, l_{\pm}] = [l_z, l_x] \pm i[l_z, l_y] = il_y \pm l_x = \pm l_{\pm} \quad (14)$$

よって、これを  $\phi_{lm}$  に作用させれば、

$$l_z l_{\pm} \phi_{lm} = l_{\pm} (l_z \pm 1) \phi_{lm} = (\eta_m \pm 1) l_{\pm} \phi_{lm} \quad (15)$$

これより、 $l_{\pm} \phi_{lm}$  が  $l_z$  の固有値  $\eta_m \pm 1$  をもつ状態

固有値を上げ下げするので、昇降演算子とよぶ。

$l_z$  の固有値は最大最小をもつので、それを  $\pm l$  とすれば、 $2l$  は整数

また、最大および最小を与える  $m$  に対して、 $l_{\pm} \phi_{lm} = 0$

そうでなければ、固有値  $l \pm 1$  を持つ  $l_{\pm} \phi_{lm}$  が定義できて矛盾

結局、 $l_z$  の固有値は、 $m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$  の  $2l+1$  個

また、 $\eta_m = m$  とおけばよい。

次に、 $\vec{l}^2$  の固有値  $\lambda_l$  について、以下の関係式について考える。

演算子  $X$  の量子力学的平均値を以下で定義すれば

$$\langle \phi | X | \phi \rangle = \int d^3 r \phi^* X \phi \quad (16)$$

昇降演算子  $l_{-} l_{+}$  の平均値は

$$\langle \phi_{lm} | l_{-} l_{+} | \phi_{lm} \rangle = \langle \phi_{lm} | \vec{l}^2 - l_z^2 + i[l_x, l_y] | \phi_{lm} \rangle = \langle \phi_{lm} | \vec{l}^2 - l_z^2 - l_z | \phi_{lm} \rangle \quad (17)$$

$m = l$  とすれば、 $l_{+} |lm\rangle = 0$  なので、

$$\lambda_l - l^2 - l = 0 \quad \rightarrow \quad \lambda_l = l(l+1) \quad (18)$$

## 2.4 角運動量の極座標表示

水素原子は中心力場の問題であるので、

極座標  $(x, y, z) = r(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  による扱いが便利。

角運動量を極座標表示するためには、微分演算子を極座標表示する必要がある。

$\partial/\partial\phi = \partial_\phi$  などと書けば

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \partial_\phi &= \frac{1}{r} \left( \frac{\partial x}{\partial \phi} \partial_x + \frac{\partial y}{\partial \phi} \partial_y + \frac{\partial z}{\partial \phi} \partial_z \right) \\ &= -\sin \theta \sin \phi \partial_x + \sin \theta \cos \phi \partial_y \end{aligned} \quad (19)$$

同様な手続きを  $\partial_\theta, \partial_r$  にも行って、行列形式に纏めれば、

$$\frac{1}{r} \begin{pmatrix} \partial_\phi \\ \partial_\theta \\ r \partial_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \sin \phi & \sin \theta \cos \phi & 0 \\ \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \quad (20)$$

右辺の行列について、逆行列を求めれば、

$$\hat{M}^{-1} = \begin{pmatrix} -\csc \theta \sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \csc \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (21)$$

ただし  $\csc \theta = 1/\sin \theta$ 。

これらにより、 $(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$  を極座標微分で表すことができた。

角運動量演算子の定義式に代入すれば

$$\begin{aligned} l_x(\theta, \phi) &= -i \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ l_y(\theta, \phi) &= -i \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ l_z(\theta, \phi) &= -i \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (22)$$

角運動量演算子は角度のみで与えられる。

これらを用いれば、

$$\begin{aligned} \vec{l}^2 &= l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \\ &= - \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \cot^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ &= -\csc \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (23)$$

このように、 $\vec{l}^2$  および  $l_z$  はともに角度のみに依存

$\vec{l}^2$  および  $l_z$  の同時固有状態  $\phi_{lm}$  も角度のみの関数

これは球面調和関数と呼ばれる既知の関数であり、改めて以下のように書く。

$$\phi_{lm} = Y_m^l(\theta, \phi) = Y_m^l(\Omega) \quad (24)$$

ここで  $\Omega$  は  $\theta, \phi$  に対応する立体角とする。

## 2.5 ハミルトニアン of 極座標表示

ハミルトニアン of 極座標表示を考える。

運動エネルギー項を極座標で表せばよい。

中心力場 → 角運動量保存則が成り立つだろう

これらを念頭において、運動エネルギーと角運動量 of 関係に着目

角運動量 of 定義および座標と運動量 of 交換関係を用いてしばらく計算すると

$$\begin{aligned} \vec{l}^2 &= (yp_z - zp_y)^2 + (zp_x - xp_z)^2 + (xp_y - yp_x)^2 \\ &= \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 + i(\vec{r} \cdot \vec{p}) \end{aligned} \quad (25)$$

また、動径成分  $r$  について以下が成り立つ。

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \quad (26)$$

これより、いかが成り立つ。

$$\vec{r} \cdot \vec{p} = -ir \frac{\partial}{\partial r} \quad (27)$$

これを代入し、 $\vec{p}^2$  について解けば、

$$\vec{p}^2 = \frac{\vec{l}^2}{r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (28)$$

最後のハミルトニアン of 運動エネルギー項に代入すれば

$$H = -\frac{1}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad (29)$$

ハミルトニアン of 角度依存性は、角運動量を通じてのみ与えられる。

そのため、ハミルトニアンは、以下の交換関係を満たす (角運動量保存則)。

$$[\vec{l}^2, H] = [l_z, H] = 0 \quad (30)$$

波動関数  $\Psi$  は、角運動量  $\vec{l}^2$  および  $l_z$  との同時固有状態である。

角度成分については球面調和関数で表せ、動径成分  $R(r)$  と合わせて

$$\Psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (31)$$

と置くことが出来る。

## 2.6 エネルギー固有値

ハミルトニアン (28) の固有値方程式  $H\Psi = E\Psi$  に (30) を代入すれば<sup>3</sup>

$$\left(-\frac{1}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}\right) R(r) = ER(r) \quad (32)$$

この方程式は角運動量子数  $l$  に依存するが、その解には新たな量子数  $n$  が現れ、

$n \geq l+1$  を満たす自然数  $n$  に対して

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (33)$$

ここで、ラゲールの随伴多項式を以下で定義する。

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^{k+1} \{(n+l)!\}^2 x^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \quad (34)$$

また、 $a_0$  はボーア半径であり、

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

このとき、エネルギー固有値は  $n$  のみに依存し、

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2} \quad (35)$$

これを用いることで、水素原子の波動関数は

$$\Psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_m^l(\theta, \phi) \quad (36)$$

$n$  を与えれば、エネルギー準位  $E_n$  が決まり、 $(l, m)$  に関しては、以下の変域で縮退する。

$$l : 0, 1, \dots, n-1$$

$$m : -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

## 2.7 原子軌道と周期表

一般の原子では、1電子の有効ポテンシャルが  $e^2/r$  の形からずれるため、

エネルギー固有値は  $l$  にも依存するようになる。

ただし、一般の原子でも、 $m$  の縮退は残る。

(後に示すように、 $m$  の縮退は回転対称性に起因するため)

<sup>3</sup>この微分方程式の解法は良く知られているが、若干複雑であるので、シッフ「量子力学」等を参照のこと。

原子の基底状態 = エネルギー  $E_{nl}$  の低い軌道から、縮退を考慮して、

パウリ原理にしたがって、複数電子の占有状態を作ったもの

このとき、最も高いエネルギー準位を占有する電子が、原子の性質を決める。

特に角運動量量子数  $l$  (方位量子数) の各値には名前がついていて

$$l = 0 \rightarrow s, \quad l = 1 \rightarrow p, \quad l = 2 \rightarrow d, \quad l = 3 \rightarrow f$$

可能な量子状態と占有の順序

$$\begin{array}{l} (1s) \\ (2s) \quad (2p) \\ (3s) \quad (3p) \quad (3d) \\ (4s) \quad (4p) \quad (4d) \quad (4f) \\ (5s) \quad (5p) \quad (5d) \quad (5f) \quad (5g) \\ (6s) \quad (6p) \quad \dots \end{array}$$

各  $l$  準位は、スピンを含めて  $2(2l + 1)$  重の縮退がある。

例えば、 $(3d)$  では 10 重、 $(4f)$  では 14 重

この縮退数が、同系列の元素の数に対応する。

# 元素の周期表

3

原子の性質は、不完全殻の対電子（s、p、d、f電子）により決まる

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
*Lanthanides	*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb				
**Actinides	**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No				

3d、4f、5f系 → 強相関電子系  
 (実効的な電子間クーロン相互作用が大きい)

図 3: 元素の周期表

### 3 電子の磁気モーメント

前章では、原子の電子状態が角運動量により支配されることを見た。ここでは、角運動量が、物質の磁性の原因となる磁気モーメントをもたらすことを示す。

#### 3.1 古典電磁気学における磁気モーメント

##### 3.1.1 微小電流により誘起される磁場

古典電磁気学においては、電流が磁場の空間変調の原因

本稿では cgs ガウス単位系を用いる（クーロン相互作用の定義において既に仮定している）。

空間内の原点付近に孤立して存在する電流密度  $\vec{j}(\vec{x})$  と、

それによって位置  $\vec{r}$  に誘起される磁場（磁束密度）  $\vec{B}(\vec{r})$  を考える。

定常状態（時間変化のない状態）では、

電流と磁場の局所的関係は、以下のマックスウェル方程式により決まる。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{x}) = 0, \quad \vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{x}) = \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{x}) \quad (37)$$

これらの関係を用いて、電流誘起の磁場を求めよう。

ベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  を以下で導入 → (37) 左式は自動的に成立

$$\vec{B}(\vec{x}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x}) \quad (38)$$

ベクトルポテンシャルには、以下のゲージ変換の任意性があるので

$$\vec{A}'(\vec{x}) = \vec{A}(\vec{x}) + \vec{\nabla}\chi(\vec{x}) \quad (39)$$

$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}'(\vec{x}) = 0$  を満たすように  $\chi$  をとることが出来る（クーロンゲージ）。

改めて  $\vec{A}' = \vec{A}$  と置き、以下の変形を行えば

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \vec{\nabla}^2 \vec{A} = -\vec{\nabla}^2 \vec{A} \quad (40)$$

(37) 右式は一種のポアソン方程式に置き換わる。

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{x}) \quad (41)$$

その解は、良く知られており、<sup>4</sup>

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{\vec{j}(\vec{x})}{|\vec{r} - \vec{x}|} d^3x \quad (42)$$

<sup>4</sup>以下の関係を用いれば、(42) がポアソン方程式を満たすことは容易に分かる。

$$\vec{\nabla}^2 \frac{1}{|\vec{x}|} d^3x = -4\pi\delta(\vec{x})$$

これより、良く知られたビオ・サバールの公式を導くことが出来る。

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{\vec{j}(\vec{x}) \times (\vec{r} - \vec{x})}{|\vec{r} - \vec{x}|^3} d^3x \quad (43)$$

### 3.1.2 磁場の多極子展開

電流が原点から半径  $R$  程度の微小領域に局在しているとし、

原点からの距離  $r$  が  $r \gg R$  となる位置での磁場を考える。

(42) 式の被積分関数を  $x/r$  で展開すると、

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{cr} \sum_{n=0}^{\infty} \int \left(\frac{x}{r}\right)^n P_n(\cos\theta) \vec{j}(\vec{x}) d^3x \quad (44)$$

ここで、 $P_n(x)$  はルジャンドル多項式で、 $P_0 = 1$ 、 $P_1 = x$ 、 $P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$  ...。

また、 $\theta$  は  $\vec{r}$  と  $\vec{x}$  のなす角とする。

このとき、低次項を調べれば、

$$\vec{A}_0(\vec{r}) = \frac{1}{cr} \int \vec{j}(\vec{x}) d^3x, \quad \vec{A}_1(\vec{r}) = \frac{1}{cr^3} \int (\vec{r} \cdot \vec{x}) \vec{j}(\vec{x}) d^3x \quad (45)$$

ここで、定常状態における電荷保存則

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}) = 0 \quad (46)$$

および、十分遠方で  $\vec{j} \sim 0$  であることを用いると、 $\vec{A}_0(\vec{r}) = 0$  であり、

$$\vec{A}_1(\vec{r}) = \frac{\vec{m} \times \vec{r}}{r^3}, \quad \vec{m} = \frac{1}{2c} \int \vec{x} \times \vec{j}(\vec{x}) d^3x \quad (47)$$

となることを示せる。ここで、 $\vec{m}$  を磁気モーメントと呼ぶ。<sup>5</sup>

これより、 $\vec{n} = \vec{r}/r$  として、電流誘起による磁場の最低次項は  $\vec{r} \neq 0$  のとき

$$\vec{B}_1(\vec{r}) = \nabla_r \times \vec{A}_1(\vec{r}) = \frac{1}{cr^3} (3\vec{n}(\vec{m} \cdot \vec{n}) - \vec{m}) \quad (48)$$

(48) 式は、電気双極子モーメントに由来する電場の表式と等価である。

<sup>5</sup>原点から十分離れた閉曲面上での面積分がゼロとなることから、以下が成り立つ。

$$crA_{0x} = \int j_x(\vec{x}) d^3x = \int \nabla \cdot (x\vec{j}(\vec{x})) d^3x = \int x\vec{j}(\vec{x}) \cdot d\vec{S} = 0$$

また、 $\vec{r} \times (\vec{x} \times \vec{j}) = (\vec{r} \cdot \vec{j})\vec{x} - (\vec{r} \cdot \vec{x})\vec{j}$  である一方、 $\nabla \cdot \vec{j} = 0$  を用いれば、以下が示せる。

$$\int \nabla \cdot (x(\vec{r} \cdot \vec{x})\vec{j}(\vec{x})) d^3x = \int ((\vec{r} \cdot \vec{x})j_x + x(\vec{r} \cdot \vec{j}(\vec{x}))) d^3x = 0$$

これらを組み合わせれば、(47) を導出できる。

### 3.1.3 電子系の磁気モーメント

電子を点電荷とみなし、 $q = -e$  とおけば、1 電子の運動による電流密度は

$$\vec{j}(\vec{x}_0) = q\vec{v}\delta(\vec{x}_0 - \vec{x}) \quad (49)$$

これを (47) に代入すれば、

$$\vec{m} = \frac{1}{2c}q\vec{x} \times \vec{v} = -\frac{e}{2mc}\vec{l} = -\mu_B\vec{l} \quad (50)$$

よって、磁気モーメントは電子の角運動量に比例<sup>6</sup>

電子の角運動量 → 磁性の起源

### 3.2 磁場中の荷電粒子の運動論

少し視点を変えて、一様な外部電場および外部磁場中を運動する

荷電粒子の力学的エネルギーを、古典力学により考えよう。<sup>7</sup>

外部電場  $\vec{E}$  および外部磁場  $\vec{H}$  に対して、運動方程式は、静電力とローレンツ力を考慮して

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E} + q\dot{\vec{r}} \times \vec{H} \quad (51)$$

電磁場は、ベクトルポテンシャル  $\vec{A}_{\text{ex}}$  およびスカラーポテンシャル  $\phi_{\text{ex}}$  を用いて、

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}_{\text{ex}}, \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi_{\text{ex}} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}_{\text{ex}} \quad (52)$$

これらを代入すれば、運動方程式は

$$m\ddot{\vec{r}} = -q\vec{\nabla}\phi_{\text{ex}} + \frac{q}{c}\left(-\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}_{\text{ex}} + \dot{\vec{r}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}_{\text{ex}})\right) \quad (53)$$

この運動方程式は、以下のハミルトニアンによる正準方程式と等価

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}_{\text{ex}}\right)^2 + q\phi_{\text{ex}} \quad (54)$$

証明は以下の通り。

ハミルトニアン (40) から座標部分の正準方程式を求めれば

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\nabla}_p H = \frac{1}{m}\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}_{\text{ex}}\right) \quad (55)$$

これを  $p$  について解けば

$$\vec{p} = m\dot{\vec{r}} + \frac{q}{c}\vec{A}_{\text{ex}} \quad (56)$$

<sup>6</sup>量子力学では角運動量の単位は  $\hbar$  であるので、比例定数  $e/2mc$  に  $\hbar$  をかけた  $\mu_B = e\hbar/2mc = 0.927 \times 10^{-20}$  [emu] をボーア磁子とよぶ。本稿では  $\hbar = 1$  とおいていることに注意。

<sup>7</sup>以下、§3.1 の電流誘起の  $\vec{B}$  および  $\vec{A}$  と区別して、外部磁場を  $\vec{H}$ 、そのベクトルポテンシャルを  $\vec{A}_{\text{ex}}$  とする。

また、両辺微分して

$$\dot{\vec{p}} = m\ddot{\vec{r}} + \frac{q}{c}\dot{\vec{A}} \quad (57)$$

一方、運動量に関する正準方程式は<sup>8</sup>

$$\dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla}H = -q\vec{\nabla}\phi_{\text{ex}} + \frac{q}{mc}\vec{\nabla}\vec{A}_{\text{ex}} \cdot \left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}_{\text{ex}}\right) \quad (58)$$

この両辺に (42)、(43) 式を代入すれば

$$m\ddot{\vec{r}} = -q\vec{\nabla}\phi_{\text{ex}} - \frac{q}{c}\dot{\vec{A}}_{\text{ex}} + \frac{q}{c}\vec{\nabla}(\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}_{\text{ex}}) \quad (59)$$

ここで、 $\dot{\vec{A}}_{\text{ex}} = (\dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla})\vec{A}_{\text{ex}} + \partial_t\vec{A}_{\text{ex}}$  および

$$\dot{\vec{r}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}_{\text{ex}}) = \vec{\nabla}(\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}_{\text{ex}}) - (\dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla})\vec{A}_{\text{ex}} \quad (60)$$

に注意すれば、(39) 式が得られる。

荷電粒子のハミルトニアン (40) は、荷電粒子の量子力学的解析の基礎となる。

### 3.2.1 ゼーマンエネルギー

ハミルトニアン (40) において、磁場の一次の寄与を調べよう。

$\vec{A}$  について一次までとれば、磁場の寄与は

$$H_Z = -\frac{q}{2mc}(\vec{p} \cdot \vec{A}_{\text{ex}} + \vec{A}_{\text{ex}} \cdot \vec{p}) \quad (61)$$

ここで、一様磁場を仮定すれば、ベクトルポテンシャルは

$$\vec{A}_{\text{ex}} = \frac{1}{2}\vec{H} \times \vec{r} \quad (62)$$

このときは、量子力学で扱っても、 $[p_\alpha, A_\alpha] = 0$  であるので、

$$H_Z = -\frac{q}{2mc}\vec{p} \cdot (\vec{H} \times \vec{r}) = -\frac{q}{2mc}\vec{H} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (63)$$

磁気モーメント  $\vec{m}$  の定義から、磁場と電子の相互作用は

$$H_Z = -\vec{m} \cdot \vec{H} \quad (64)$$

これをゼーマンエネルギーと呼ぶ。

結果的には、これも電気双極子モーメントが電場中に存在する場合と等価な形

→  $\vec{m}$  を磁気モーメントと呼ぶ由来

<sup>8</sup>ただし、 $\vec{\nabla}\vec{A}_{\text{ex}} \cdot \vec{B} = ((\partial_x\vec{A}_{\text{ex}}) \cdot \vec{B}, (\partial_y\vec{A}_{\text{ex}}) \cdot \vec{B}, (\partial_z\vec{A}_{\text{ex}}) \cdot \vec{B})$  とする。

### 3.3 スピン

シュテルン-ゲルラッハの実験 (1922) → 軌道運動によらない磁気モーメントの存在

実験は、磁気モーメントの  $z$  成分が  $m_s = \pm\mu_B$  の 2 つの値のみ取り得ると解釈できる。

軌道角運動量との類推により、独立な  $S = 1/2$  の角運動量状態を示唆

(初期には大きさのある荷電粒子の自転運動との対応が指摘された)

後に相対論による定式化を通じて、スピン自由度として確立

スピン演算子  $S_z$  の固有値  $\pm 1/2$  に対応する固有状態として、新たにスピン状態  $\chi_{\pm}(\Omega_s)$  を導入

ここで  $\omega$  は仮想的なスピン座標を表し、以下の正規直交条件が成り立つとする。

$$\int d\omega \chi_{\sigma}^*(\omega) \chi_{\sigma'}(\omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (65)$$

このとき、実験に合わせて、スピン角運動量から磁気モーメントを定義すれば、

$$\vec{m} = -2\mu_B \vec{s} \quad (66)$$

すなわち、比例係数が軌道角運動量と 2 倍異なることが知られている。<sup>9</sup>

このように、実験事実として、電子はスピン自由度を有することが示された。

1 電子の波動関数は軌道部分とスピン部分の積で与えられる。

$$\Psi = \phi_n(\vec{r}) \chi_{\sigma}(\omega) \quad (67)$$

なお、スピン演算子も軌道角運動量と同様、3 成分を有し、それらは  $\vec{s} = (s_x, s_y, s_z)$  と書ける。

これらの各成分には、角運動量の交換関係が成り立つ。

$$\vec{s} \times \vec{s} = i\vec{s} \quad (68)$$

加えて、 $S = 1/2$  であるため、以下の関係式も成り立つ。

$$s_z s_{\pm} = \pm \frac{1}{2} s_{\pm}, \quad s_{\pm} s_z = \mp \frac{1}{2} s_{\pm}, \quad s_{\pm} s_{\mp} = \frac{1}{2} \pm s_z \quad (69)$$

スピン状態での行列要素を

$$\int d\omega \chi_{\sigma}^*(\omega) s_{\alpha} \chi_{\sigma'}(\omega) = (s_{\alpha})_{\sigma\sigma'} \quad (70)$$

<sup>9</sup> スピンを電子の自転による角運動量と考えると、自転速度が光速をはるかに上回ることから、スピンの理解には相対論が本質的に重要であることが分かる。電子の比例係数  $g \approx 2$  は、相対論を考慮したディラック方程式により説明された。

と定義すれば、3成分の行列表現は

$$s_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

これらの因子  $1/2$  を除いた行列部分をパウリ行列とよぶ。

スピンも一見、3次元空間における演算子のように見えるが、

スピン座標  $\omega$  によるスピン空間は、実空間  $(x, y, z)$  と直接関係しないことに留意すべき

## 4 原子における電子配置と磁性

磁気モーメントの起源 ← 電子の軌道およびスピン

原子の磁性は、原子内の電子配置によって、どのように現れるか？

### 4.1 原子と角運動量

改めて、一般の原子における角運動量について考えよう。

原子核を原点に固定したときの電子系のハミルトニアンは、

運動エネルギー、原子核によるポテンシャル  $U$ 、電子間相互作用ポテンシャル  $V$  の総和

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U + V \quad (71)$$

ここで  $i$  は電子の番号付けを意味する。

$U$  は中心力、 $V$  は 2 体間の距離のみの関数なので、以下のように書ける。

$$U = \sum_i u(r_i), \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}) \quad (72)$$

ただし、 $r_i = |\vec{r}_i|$ 、 $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  などとする。

軌道角運動量について

原点周りの  $i$  番目の電子の角運動量、および電子系全体の角運動量は

$$\vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i, \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (73)$$

$\vec{L}$  と  $H$  の交換関係を調べる。

$$[\vec{L}, H] = \sum_i ([\vec{r}_i, H] \times \vec{p}_i + \vec{r}_i \times [\vec{p}_i, H]) \quad (74)$$

ここで、以下より (60) 式の第一項はゼロ。

$$[\vec{r}_i, H] = i\vec{p}_i/m \quad (75)$$

また、以下より (60) 式の第二項もゼロ。

$$[\vec{p}_i, H] = [\vec{p}_i, U + V] = -i \frac{du(r_i)}{dr} \cdot \frac{\vec{r}_i}{r_i} - i \sum_{j \neq i} \frac{dv(r_{ij})}{dr} \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (76)$$

ただし、 $\sum_{i \neq j} \vec{r}_i \times \vec{r}_j = 0$  を用いた。

よって、 $[\vec{L}, H] = 0$  であり、

$L$  (正確には  $\vec{L}^2$  と  $L_z$ ) と  $H$  は同時固有状態を持つ。<sup>10</sup>

### スピンについて

ハミルトニアンはスピン変数を含まない。

しかし、フェルミ粒子の多体波動関数として反対称化が必要 → スレーター行列

反対称化された波動関数の部分空間では、軌道とスピンは独立ではない (次節参照)。

これらから、軌道角運動量と同様、個別のスピン演算子は  $H$  と可換ではなく、

$$\text{全スピン } \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \text{ のみが可換 } [\vec{S}, H] = 0 \text{ となる。}^{11}$$

まとめると、多電子ハミルトニアン (57) の固有状態は

$(\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z)$  の各固有値によりラベルされる。

## 4.2 フント結合

実際に、クーロン相互作用から、スピン間相互作用が導かれることを見てみよう。

簡単のため、以下、2電子からなる系を考える。

$$H_0 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} + u(r_1) + u(r_2) \quad (77)$$

ここで  $r_1 = \vec{r}_1$  などとしている。

2電子の軌道およびスピンインデックスを  $(a, \xi)$ 、 $(b, \eta)$  とすれば、

パウリ原理を満たすように反対称化された2体波動関数  $\Psi$  は

$$\Psi_{\xi\eta}(\vec{r}_1, \omega_1; \vec{r}_2, \omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(\vec{r}_1)\chi_\xi(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\chi_\eta(\omega_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\chi_\eta(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\chi_\xi(\omega_2)) \quad (78)$$

より一般の電子数の波動関数は、スレーター行列式により与えられる。

スピンについて、 $(\xi\eta) = (\uparrow\uparrow), (\uparrow\downarrow), (\downarrow\uparrow), (\downarrow\downarrow)$  の4重に縮退していることに注意。

以下の電子間クーロン相互作用を  $H_0$  に対する摂動と考え、スピン縮退がどう解けるかを見よう。

$$H_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (79)$$

<sup>10</sup>これらは、 $\vec{L}(t) = e^{iHt}\vec{L}e^{-iHt}$  としたハイゼンベルグ形式による運動方程式  $\dot{\vec{L}} = -i[\vec{L}, H]$  を考えれば、古典力学の角運動量保存と等価である。すなわち、相互作用のない中心力場では各粒子の角運動量が保存し、粒子系に相互作用があっても、各粒子のトルクが相殺するので、全角運動量は保存する。これは、任意の空間回転が、原点からの距離および2粒子間距離のいずれも変えないので、ハミルトニアンが回転不変となることの現れでもある。

<sup>11</sup>軌道角運動量保存と同様、全スピンの保存は、全電子のスピン空間を一斉に回転しても、ハミルトニアンが不変であることと等価。

ただし  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  である。

そのためには、以下の行列要素を計算すれば良い。

$$\langle \xi\eta | H_1 | \xi'\eta' \rangle = \int dr_1^3 dr_2^3 \int d\omega_1 d\omega_2 \Psi_{\xi\eta}^*(\vec{r}_1, \omega_1; \vec{r}_2, \omega_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{\xi'\eta'}(\vec{r}_1, \omega_1; \vec{r}_2, \omega_2) \quad (80)$$

スピン部分の規格直交性 (52) を用いれば、実質的な積分は以下の2種類

$$\begin{aligned} K &= \int dr_1^3 dr_2^3 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \\ J &= \int dr_1^3 dr_2^3 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (81)$$

$K$  をクーロン積分、 $J$  を交換積分と呼ぶ。

これらを用いて、(66) 式を行列表示すれば

$$\langle \xi\eta | H_1 | \xi'\eta' \rangle \rightarrow \begin{matrix} & \uparrow\uparrow & \uparrow\downarrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow \\ \uparrow\uparrow & K - J & 0 & 0 & 0 \\ \uparrow\downarrow & 0 & K & -J & 0 \\ \downarrow\uparrow & 0 & -J & K & 0 \\ \downarrow\downarrow & 0 & 0 & 0 & K - J \end{matrix} \quad (82)$$

これは、2電子間に内積型スピン相互作用を仮定することと等価

$$H_1 = K - J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (83)$$

ただし、 $\vec{s}_1 = (s_1^x, s_1^y, s_1^z)$  は、 $s_1^\pm = s_1^x \pm s_1^y$  として

$$s_1^z \chi_\uparrow(\omega_1) = \frac{1}{2} \chi_\uparrow(\omega_1), \quad s_1^+ \chi_\downarrow(\omega_1) = \chi_\uparrow(\omega_1), \quad s_1^- \chi_\uparrow(\omega_1) = \chi_\downarrow(\omega_1), \quad (84)$$

などを満たすスピン演算子とする。

(69) は、パウリ原理による軌道スピンの交換に起因  $\rightarrow$  交換相互作用と呼ぶ。

一般に  $J > 0$  であるため、交換相互作用は強磁性を与える。

また、 $[s_1^z, H_1] \neq 0$  であるが、 $[s_1^z + s_2^z, H_1] = 0$  であることに注意

### 4.3 フント則

原子内の電子状態に戻ろう。

パウリ原理による電子占有において、全充満とまらない縮退した軌道（不完全殻）に着目

軌道の方位量子数  $l$ （角運動量）としたとき、スピンを含めて  $2(2l+1)$  重に縮退

問題は、この縮退軌道に、複数の電子がどのように配置するか

電子間には、クーロン相互作用がはたらくので、

任意の2電子において、スピン間に強磁性相互作用が生じる。

電子数を  $N$  とすれば、

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \right)^2 - \frac{3}{8} N \quad (85)$$

内積の最大化 = 合成スピンの最大化

フントの第一則（これは経験則？） → 全スピン  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$  を最大化するように配置

スピンの向きが同じ向きなので、全ての電子は異なる軌道を占有することになる。

第一則で配置が決まらないときは、

第二則として、全軌道角運動量を最大化

#### 4.4 スピン軌道相互作用

電子 → 2つの磁気モーメントを有する： 軌道とスピン

ともに磁場を誘起するため、相互作用が生じる = スピン軌道相互作用

これを古典的に考えてみる。

$Ze$  の電荷を持つ原子核を原点として、クーロンポテンシャルのもとで

電子が軌道運動を行い、位置  $\vec{r}$ 、速度  $\vec{v}$  とする。

→ 電子に固定した座標系から見れば、原子核が位置  $-\vec{r}$ 、速度  $-\vec{v}$  で運動

原子核は荷電粒子なので、電子の位置に磁場を誘起

ビオ・サバルの法則より

$$\vec{H} = \frac{Ze}{c} \frac{(-\vec{r}) \times (-\vec{v})}{r^3} = \frac{Ze}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{l} \quad (86)$$

スピン磁気モーメントは (53) より、 $\vec{m} = -2\mu_B \vec{s}$  であるので、

$$H_{SO} = -\vec{m} \cdot \vec{H} = 2\mu_B \frac{Ze}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{Ze^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (87)$$

ここで、クーロンポテンシャル  $V(r) = -Ze^2/r$  に対して

$$H_{SO} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (88)$$

ただし、これは古典論による結果

相対論効果を考慮したディラック方程式により導出される結果は、因子 1/2 の違いがあり、

$$H_{SO} = \xi(r) \vec{s} \cdot \vec{l}, \quad \xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \quad (89)$$

これは、より一般の中心力ポテンシャル  $V(r)$  に対して成り立つ表式である。

(36) により、原子波動関数の動径および角度部分の変数分離を考慮して、

$\xi(r)$  を動径波動関数により空間平均したもので置き換えれば

$$H_{SO} = \lambda \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (90)$$

ここで、 $V$  をクーロンポテンシャルとし、主量子数  $n$  および角運動量  $l$  に対して

$$\lambda = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r)^2 \xi(r) = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^3 a_0^3} \frac{Z^4}{n^3 l(2l+1)(l+1)} \quad (91)$$

$\lambda$  は、 $Z^4$  に比例するので、原子番号とともに急激に大きくなる。

一般の原子に対する定量評価では、 $Z \rightarrow \tilde{Z}$  として、遮蔽効果を考慮する必要あり。

いずれにしても、重元素（特に希土類、アクチノイド系）では、 $H_{SO}$  は無視できない。

#### 4.5 LS 結合描像

原子内電子には、電子間クーロン相互作用に加えて、

電子・原子核相互作用に起因するスピン軌道相互作用  $H_{SO}$  がはたらく。

しかし一般に、前者に対して  $H_{SO}$  は小さい。

$H_{SO}$  を摂動とする立場 = LS 結合描像

フント則による LS 多重項が、 $H_{SO}$  により、どう分裂するか？

一般の原子では、複数の電子を考え、

$$H_{SO} = \lambda \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (92)$$

ここで、 $\vec{s}_i, \vec{l}_i$  は、 $i$  番目の電子のスピンおよび軌道角運動量

1 次摂動  $\rightarrow \langle LM_L; SM_S | H_{SO} | LM'_L; SM'_S \rangle$  の対角化

ただし、全角運動量を  $L = \sum_i l_i$ 、全スピンを  $S = \sum_i s_i$  とする。

このとき  $H_{SO}$  は、一体演算子から  $\vec{L}$  および  $\vec{S}$  を用いた表記に直すことができ

$$H_{SO} = \Lambda \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (93)$$

ここで、相互作用定数  $\Lambda$  は、一体相互作用  $\lambda$  によって決まり、

$$\Lambda = \pm \frac{\lambda}{2S} \quad (94)$$

占有数  $n$  により符号が変わり、 $n < 2l + 1$  のとき正、 $n > 2l + 1$  のとき負となる。

また、 $n = 2l + 1$  の半充填のときは  $\Lambda = 0$  である。

なお、 $\Lambda$  の値は以下のような考察により、求めることができる。

$n < 2l + 1$  の状況において、

フント則による  $(L, M_L : S, M_S)$  基底多重項のうち、 $M_L = L$ 、 $M_S = S$  の状態を考える。

これは、 $m_l = l, l - 1, \dots, l - n + 1$  の一体状態を、それぞれ  $m_s = 1/2$  の電子が占有した状況

$$\text{ただし } l + l - 1 + \dots + l - n + 1 = L, \text{ および } 2S = n$$

ここで、反対称化のため、多体波動関数として以下のスレーター行列を考える。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{l\uparrow}(r_1) & \phi_{l-1\uparrow}(r_1) & \cdot & \cdot & \phi_{l-n+1\uparrow}(r_1) \\ \phi_{l\uparrow}(r_2) & \phi_{l-1\uparrow}(r_2) & \cdot & \cdot & \phi_{l-n+1\uparrow}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_{l\uparrow}(r_n) & \phi_{l-1\uparrow}(r_n) & \cdot & \cdot & \phi_{l-n+1\uparrow}(r_n) \end{vmatrix},$$

$\phi_{m_l\uparrow}(r_i)$  などは、 $i$  番目の電子の軌道部分とスピン部分の直積とする。

このとき、一体演算子  $s_{1z}l_{1z}$  の期待値は

$$\langle \Psi | s_{1z}l_{1z} | \Psi \rangle = \frac{1}{2n} \{ l + (l - 1) + \dots + (l - n + 1) \} = \frac{L}{2n} \quad (95)$$

よって、一体相互作用の期待値は

$$\lambda \sum_i \langle \Psi | s_{iz}l_{iz} | \Psi \rangle = \lambda \frac{L}{2} = \frac{\lambda}{2S} LS \quad (96)$$

次に  $n > 2l + 1$  の状況において、フント則基多重項の  $M_L = L$ 、 $M_S = S$  の状態を考える。

以下では  $\Delta n = n - (2l + 1)$  とおく。

このとき、 $m_l = l, l - 1, \dots, -l$  の一体状態を  $m_s = 1/2$  の電子が占有し、

$m_l = l, l - 1, \dots, l - \Delta n + 1$  の一体状態を  $m_s = -1/2$  の電子が占有した状況

$$\text{ただし、} l + l - 1 + \dots + l - \Delta n + 1 = L, \text{ および } 2S = 2l + 1 - \Delta n$$

ここで、 $n < 2l + 1$  のときと同様、スレーター行列による多体波動関数  $\Psi'$  を考えれば、

$$\langle \Psi' | s_{1z}l_{1z} | \Psi' \rangle = -\frac{1}{2n} \{ l + (l - 1) + \dots + (l - \Delta n + 1) \} \quad (97)$$

よって、一体相互作用の期待値は

$$\lambda \sum_i \langle \Psi | s_{iz} l_{iz} | \Psi \rangle = -\lambda \frac{L}{2} = -\frac{\lambda}{2S} LS \quad (98)$$

(96) と合わせて、(94) の  $\Lambda$  と  $\lambda$  の関係を与える。

このように、角運動量  $l$  の一体状態（副殻）において、フント則に基づく占有を仮定するとき、合成角運動量  $(L, S)$  に対するスピン軌道相互作用は、半充满  $n = 2l + 1$  を境に符号を変える。

#### 4.6 $J$ 多重項

$LS$  結合描像において、全角運動量を  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  と与え、 $J$  多重項を以下で定義。

$$\Phi(JM_J) = \sum_{M_S, M_L} \langle JM_J | LM_L; SM_S \rangle \Phi(LM_L; SM_S) \quad (99)$$

ここで、 $\Phi(LM_L; SM_S)$  は合成角運動量状態と合成スピン状態の直積、

また  $\langle JM_J | LM_L; SM_S \rangle$  はクレブシュ・ゴルダン係数である。

このとき、(99) は、以下によって、スピン軌道相互作用の固有状態となり、

$$H_{SO} = \frac{1}{2} \Lambda (\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) \quad (100)$$

そのときの固有値は

$$E_J = \frac{1}{2} \Lambda (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)) \quad (101)$$

よって、 $n < 2l + 1$  のときは  $\Lambda > 0$  であり、基底状態は最小の  $J$ 、

$n > 2l + 1$  のときは  $\Lambda < 0$  であり、基底状態は最大の  $J$  となる

#### 4.7 原子の磁気モーメント

原子の磁気モーメントは、角運動量とスピンの比例係数 ( $g$  因子) の差異を考慮して

$$\vec{M} = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (102)$$

ここで、 $LS$  結合描像におけるスピン軌道相互作用の基底  $J$  多重項を考えれば、

$$\vec{M} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (103)$$

と書けるはず。この比例定数  $g_J$  をランダウの  $g$  因子とよぶ。

これらの両辺において、 $\vec{J}$  および  $\vec{L} + \vec{S}$  との内積をとれば、

$$g_J \vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S}) (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (104)$$

さらに  $\vec{J}^2$ 、 $\vec{L}^2$ 、 $\vec{S}^2$  を固有値で置き換えれば

$$2g_J J(J+1) = 3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1) \quad (105)$$

これより、 $g$  因子は以下となる。

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (106)$$

表 2:  $f$  電子系の基底多重項

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	$f^1$	$f^2$	$f^3$	$f^4$	$f^5$	$f^6$	$f^7$	$f^8$	$f^9$	$f^{10}$	$f^{11}$	$f^{12}$	$f^{13}$
$L$	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3
$S$	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2
$J$	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2
$g_J$	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7	-	2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7
$\lambda$	640	729	876	1070	1200	1320	-	1705	1900	2163	2445	2656	2882
$\Lambda$	640	365	292	268	240	220	-	-284	-380	-541	-815	-1328	-2882

5 原子における結晶場効果

6 磁性体の統計力学