5. 歳差運動の物理学

歳差運動の物理学

§0 疑問の発生

2原子分子の分光学的分類である Hund's case の古典論的な解説に，電子軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ やスピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ の分子軸[1]まわりの歳差運動が登場する。分子分光学の最大の関心事は分子構造であるが，観測スペクトルから得られるエネルギー準位構造[2]が分子構造に直結しているから，準位エネルギー間隔は分子構造決定上きわめて重要な情報である。準位エネルギーの離散性は量子力学の典型的特徴であるから，歳差運動という古典論的描像[3]が，分子構造決定プロセスに絶対必須の情報を与えるわけではない。しかし，歳差運動の速さ(周波数)は量子準位エネルギー間隔の大きさを反映するから，歳差運動にもとづく古典論的描像は，さまざまなベクトル物理量間の相互作用を理解するための強力な道具となる。

多くの成書で，各 case 間の相違が，「各角運動量の分子軸方向への“カップリング”の程度の違い」として表現されているが，そもそもこのカップリングというものが一体何かということが，分光学のバイブルともいえる Herzberg の本(文献1, Vol. 1 ~ 3)でもあまり明確に表現されていない。Bingel のテキスト(文献2, p. 91付近)では，分子軸まわりの各種歳差運動の周波数との大小関係にもとづいて，(文献1よりも)丁寧に説明が与えられているが[4]，その周波数の由来に関する説明は十分なものとはいえない。また，$\boldsymbol{L}$ や $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動の速さ(周波数)に加えて，分子軸自身の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動の速さが Hund's case を決めるための重要な情報となるが，この周波数の出所・導出も明記されていない。たとえば，分子軸(z 軸)まわりの角運動量が $\boldsymbol{P}_z$ であるとき，分子軸の回転周波数は $|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$ であると考えてしまうが(I_A は分子軸まわりの慣性モーメント)[5]，実はこれは誤りであり，Herzberg 自身も「not simply $|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$」と注意を付けた上で，

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}}-\frac{1}{I_\mathrm{B}}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{1}$$

であると書いている(文献1, Vol. II, p. 23)。しかし，分子軸(a 軸)まわりの回転の周波数に b 軸まわりの慣性モーメント I_B が関与する理由が不明である。さらに，分子軸が全角運動量ベクトルのまわりを歳差運動する周波数が $|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_\mathrm{B})$ であると書かれているが，なぜ全角運動量を分子軸に垂直な慣性モーメント(I_B)だけが担っている運動量であるかのように計算するのか，という点に関する説明もなく，読者は[6]戸惑うことになる。本書は，上記の疑問を解消

---

1 偏長対称こまの分子軸は最小慣性モーメントの軸(a 軸)であり，偏平対称こまでは最大慣性モーメントの軸(c 軸)である。通常，分子軸を z 軸とする。英語では top axix あるいは figure axis と呼ぶ。

2 言い方を変えると，エネルギー準位間隔である。

3 ベクトルモデルと呼ばれる。

4 この意味で Bingel のテキストは貴重であるが，残念ながら現在絶版。

5 筆者は学生時代にそう考えてしまった。

6 少なくとも筆者は，という意味です。

することを目的に書かれた monograph である。

§1 歳差運動とは

歳差運動はなぜ起こるのか。歳差運動はこまの首振り運動のように身近に見られる現象であるが，その原理を正確に把握するためには，まず力学上重要な物理量である「モーメント」「トルク」「偶力」というキーワードを理解する必要がある。

「モーメント」とは，空間の1点の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}$ とし，その点に力 $\boldsymbol{F}$ がかかるとき，ベクトル積 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F}$ で与えられる[1]。したがって，モーメントは $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{F}$ の両方に垂直である。また，モーメントは力に対してだけ定義されるものではなく，一般に，位置 $\boldsymbol{r}$ と任意のベクトル $\boldsymbol{A}$ との外積 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}$ がベクトル $\boldsymbol{A}$ のモーメントである[2]。したがって，角運動量は運動量 $\boldsymbol{P}$ のモーメント $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{P}$ である。

「トルク」という量は回転力とも呼ばれることからわかるように，特定の固定軸(回転軸)に対するモーメントの寄与を意味し，モーメント $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F}$ の固定軸方向の成分である(つまり，考えている固定軸と平行である)。トルク $\boldsymbol{N}$ は角運動量 $\boldsymbol{L}$ の時間変化に相当し[3]，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{N} \tag{2}$$

の関係がある。言い換えると，角運動量はトルクがはたらかない限り向きも大きさも変えない。したがって，トルクは次の偶力とともに角運動量の変化を議論する際の非常に重要な物理量である。

「偶力」とは，互いに平行で異なる作用線上ではたらき，大きさが等しい逆向きの一対の力をいうが，このような力が剛体にはたらくとき，2つの力 F の着力点を結ぶベクトルを $\boldsymbol{a}$ と書くと，$\boldsymbol{N}=\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{F}$ のトルクが剛体に作用することになる。偶力は着力点を考えなくても

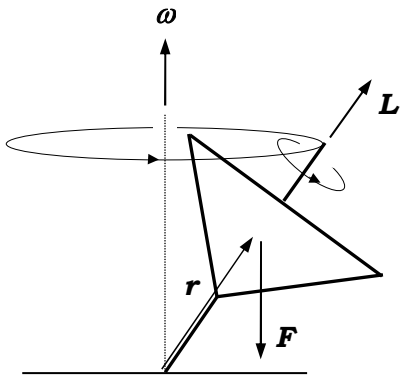

図1．こまの回転と歳差運動

[1] スカラー量にもモーメントは定義できる。たとえば，$\boldsymbol{r}_i$ の地点に q_i という電荷を置き，全体の電荷が0(中性)であるとき，モーメントの総和 $\Sigma q_i\boldsymbol{r}_i$ が双極子モーメントとなる。

[2] $\boldsymbol{r}$ は必ず外積記号(×)の左に書く。

[3] この $\boldsymbol{L}$ は一般的な角運動量であり電子の軌道角運動量のみを意味するわけではない。

よい自由ベクトルであり，空間のどの点にも平行移動できる。

図1に描かれているように回転軸の一端を地面に付けて反時計回りに自転しているこま(Lagrange(ラグランジュ)のこま[1])が，地面に対して垂直でない角度で立って回っているとき，こまの歳差運動がどちら向き(時計，反時計)になるかを考えてみる。こまを倒そうとする向きに重力がかかるが，回転していないこまを単に斜めに置いた場合とは違って，回転しているこまは角運動量をもっているのですぐに倒れるわけではない。重力がこまの重心にかかり，地面に接している支点から重心までの距離ベクトル $\boldsymbol{r}$ と重力 $\boldsymbol{F}$ の外積によるトルク $\boldsymbol{N} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F}$ が発生する。このトルクはこまを(上から見て)反時計回りに歳差運動させる向きにはたらく。したがって，こまの自転による角運動量を $\boldsymbol{L}$ と書くと，式(2)より次式が得られる。

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F} \tag{3}$$

トルクよって生じるこまの歳差運動の角速度を ω とし，この大きさをもつ角速度ベクトルを歳差運動の角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ と定義する[2]。$\boldsymbol{\omega}$ の向きは，こまを上から見て歳差運動が反時計回りであれば上向き(空への向き)，時計回りであれば下向き(地面への向き)である[3]。$\boldsymbol{\omega}$ と $\boldsymbol{L}$ のなす角を θ とし，歳差運動面内の回転角を ϕ とするとき($\omega = \mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$)，

$$\left|\mathrm{d}\boldsymbol{L}\right| = \mathrm{d}L = L\sin\theta\,\mathrm{d}\phi = L\sin\theta \cdot \omega\,\mathrm{d}t \tag{4}$$

が成り立つから[4]，両辺を $\mathrm{d}t$ で割って次式を得る。

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{L} \tag{5}$$

スカラーの関係式からベクトルの関係式を導出することは勧められないので[5]，式(5)の導出に補足を加える。$\boldsymbol{\omega}$ の向きの単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_\omega$，$\boldsymbol{L}$ の向きの単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_L$ と書くと，ベクトル $\boldsymbol{L}$ の先端が移動する向きは $\boldsymbol{e}_\omega \times \boldsymbol{e}_L$ で表される。この外積で決まる向きの単位ベクトルを $\boldsymbol{e}$ で表すと，$\boldsymbol{e}_\omega \times \boldsymbol{e}_L = (\sin\theta)\boldsymbol{e}$ となる。$\boldsymbol{e} \parallel \mathrm{d}\boldsymbol{L}$ であるから，

$$\mathrm{d}\boldsymbol{L} = (L\sin\theta \cdot \omega\mathrm{d}t)\boldsymbol{e} = (L\omega\mathrm{d}t)(\boldsymbol{e}_\omega \times \boldsymbol{e}_L) \tag{6-1}$$

$$= (\omega\boldsymbol{e}_\omega \times L\boldsymbol{e}_L)\mathrm{d}t = (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{L})\mathrm{d}t \tag{6-2}$$

---

1 正確には，ラグランジュのこまは $I_1 = I_2$ の対称こまで支点が I_3 軸状にあるものをいう。その他にも，$I_1 = I_2 = I_3/2$ で，支点が I_1 - I_2 面内にあるもの(Kovalevskaya(コバーレフスカヤ)のこま)，外力がはたらいていないか，あっても固定点に対するモーメントが0の場合(Euler(オイラー)のこま)がある。これらの運動はすべて Euler の方程式(後述)で決められるが，初期条件が与えられたときに積分で完全に解くことができるのは，上記3つのこまだけである。特に Euler のこまは，慣性楕円体が不変面に接しながら転がるという運動で表される(Poinsot(ポアンソー)の定理)。

2 本書では各速度ベクトルを $\boldsymbol{\omega}$，その大きさ(スカラー)を ω で表記する。ギリシャ文字のベクトルとスカラーの文字が少し区別しにくいですが御了承ください。厳密には，角速度 $\boldsymbol{\omega}$ はベクトルであり，角周波数は角速度の大きさ($|\boldsymbol{\omega}|$)である。本書では，混乱が生じない限り，両者を厳密には区別せず，角周波数の符号により角速度の向きを示す場合もある。

3 右ネジを回転させるとき，ネジが進む向きである。

4 ベクトル $\boldsymbol{L}$ の大きさは変化しないが向きは変化する($\boldsymbol{L} \to \boldsymbol{L} + \mathrm{d}\boldsymbol{L}$)。その変化分が $\mathrm{d}\boldsymbol{L}$ である。

5 逆は問題ない。

となるから，式(5)が得られる。一般に，ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で表される回転が与えられたとき，その回転軸上に原点をもつベクトル $\boldsymbol{A}$ の歳差運動の速度は

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{A}} \tag{7}$$

で与えられる。

式(2), (3), (5)はすべて同じものを表しているから次式が成立する。

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F} = \boldsymbol{N} \tag{8}$$

こまの自転を時計回り($\boldsymbol{L} \to -\boldsymbol{L}$)に変えても，トルク($\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F}$)は自転が反時計回りのときと変わらないから[1]，歳差運動が時計回りとなり($\boldsymbol{\omega} \to -\boldsymbol{\omega}$)，$\boldsymbol{\omega}$ の向きは図1と逆になる[2]。

こまの質量を M，自転の角運動量を L，軸端(支点)から重心までの距離を r，重力加速度を g とすると，トルクの大きさ $|\boldsymbol{N}|$ は $Mgr\sin\theta$ であり，これと $|\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{L}|$ つまり $L\omega\sin\theta$ が等しいから，歳差運動の角周波数[3] ω は

$$\omega = \frac{Mgr}{L} \tag{9}$$

となる。同じこまを同じ速さ(角運動量)で自転させても，地球上と月面では重力加速度の違いにより，歳差運動の周波数が異なる(地球上の方が約6倍速い)。角運動量に対してトルク(ここでは重力という“場”)がはたらくとき，その“場”が強いほど歳差運動が速くなる，という事実は，分子や原子の“場”の中での運動に関する議論の中で非常に重要なポイントとなる。

ところで，こまを地面に置くのではなく，軸の最上部に糸を付けてこまをぶら下げるとどうなるであろうか。この場合，固定されている支点がこまの上端になるから，こまの支点がこま下端の場合とは逆向き(こまを上から見て時計回り)に歳差運動することになる[4]。トルクという物理量の重要な点は，それが角運動量の時間変化であるということだけでなく，力 × 距離という(エネルギーと同じ)次元をもっていることであり，磁気モーメントと磁場の相互作用を考える際に重要になってくる。もちろん，トルクはエネルギーそのものではないが力でもない。トルクが力ではないことは，角運動量と普通の(並進)運動量の次元が異なることから

---

1 $\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F}$ が同じであれば，$\mathrm{d}\boldsymbol{L}/\mathrm{d}t$ も同じである。

2 トルクが同じであるから歳差運動の方向は同じと考えがちであるが，こまの自転が時計回りの場合は，角運動量ベクトルはこまの支点の方を向いており，こまの支点が動かなければ，角運動量の変化は角運動量ベクトルの(矢印の先端ではなく始点側の)根元を動かすことで実現されるから，歳差運動の回転方向は，こまの自転が反時計回りの場合の逆になる。

3 角周波数は角振動数とも呼ばれるが，“回転の振動数”という言葉がやや不自然に感じられるので，本書では振動数の代わりに周波数を用いる。

4 昔，祭の出店でよく売られていた「地球ゴマ®」で試してみるとよくわかる。地球ゴマ®は(株)タイガー商会(名古屋)の登録商標で，そのマニュアル中に「遠心力応用科学教育玩具」と記され，「地球ゴマは年令を問わず遊びながら豊かな科学心を育てる科学教育玩具で，ご家族やお友達を楽しませるだけでなく大変面白くてためになる魅力的なコマであります」と紹介されている。

明らかである。

§2 磁場と磁気モーメントの相互作用

まず，磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ という物理量を考える[1]。磁気モーメントはミクロな磁石であり，電荷 q を有する粒子(電子や原子核)のもつ回転運動(角運動量)に比例して生じる。質量 m の荷電粒子(電荷 q)の軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ にもとづく磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は次式で与えられる[2]。

$$\boldsymbol{\mu} = \pm \frac{q}{2m} \boldsymbol{L} \tag{10}$$

正号は荷電粒子の電荷が正の場合，負号は荷電粒子の電荷が負の場合に対応する(したがって，q は絶対値で考えればよい)。$\boldsymbol{L}$ の大きさは $\hbar\sqrt{L(L+1)}$ であるから，磁気モーメントの大きさ[3]は

$$\frac{q}{2m}\hbar\sqrt{L(L+1)} \tag{11}$$

となる。一方，角運動量がスピン $\boldsymbol{S}$ にもとづく場合には，式(10)の右辺の係数の大きさが軌道角運動量の場合のほぼ2倍となり[4]，磁気モーメントの大きさは，

$$\frac{q}{m}\hbar\sqrt{S(S+1)} \tag{12}$$

となる。$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ を原子の全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ と全スピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ に対応させると，多電子系の磁気モーメントを考えることになるので，荷電粒子の電荷を電気素量 e に置き換えればよい。

電子の軌道角運動量とスピン角運動量の合成結果としての全角運動量 $\boldsymbol{J}$ にもとづく磁気モーメントを考える場合，式(11)と(12)で示したように，軌道の場合とスピンの場合とで角運動量に対する係数が約2倍異なるため，全磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は $\boldsymbol{J}$ と同じ方向を向かない(図2参照)。したがって，$\boldsymbol{\mu}$ を単純に $\boldsymbol{J}$ と係数の積で結ぶことができない。しかし，実際には，$\boldsymbol{J}$ を軸とする $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動が，磁場方向を軸とする $\boldsymbol{J}$ の歳差運動(Larmor 歳差運動)に比べて非常に速いため[5]，$\boldsymbol{\mu}$ と磁場の相互作用を，$\boldsymbol{\mu}$ の $\boldsymbol{J}$ 方向成分ベクトル $\boldsymbol{\mu}_J$ と磁場の相互作用として考えても構わない。

$\boldsymbol{\mu}_J$ は $\boldsymbol{J}$ と同じ線上(方向)に存在するベクトルであるが，負電荷由来の $\boldsymbol{\mu}_J$ は $\boldsymbol{J}$ の逆方向を向く。軌道とスピンで係数が異なるので(式(11), (12))，$\boldsymbol{\mu}_J$ が式(10)とまったく同じ形で $\boldsymbol{J}$ と結びつくわけではないが，g 因子[6]と呼ばれる補正因子を付けて次のように表すことができる。

---

[1] 3種のフォント $\boldsymbol{\mu}, \mu, \mu$ の区別がつきにくいので，本書では磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}$，そのスカラー量は $|\boldsymbol{\mu}|$，真空透磁率を μ_0 で表記する。

[2] MKSA 単位系の $\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{B}$ 対応で書いた式である。また，磁気モーメントは $\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ 対応と $\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{B}$ 対応で同じ単位系でも式表現が異なるので注意する($\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ 対応の場合は，真空の透磁率 μ_0 がかけられた表記になる)。$\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{B}$，$\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ それぞれの対応での磁気モーメントの表記に関しては，拙書「磁気モーメントと g 値」(文献14)を参照してください。

[3] 「磁気モーメントの大きさ」に関する注意点は後述する。

[4] 正確には，ちょうど2倍ではない(後述)。

[5] 具体的な数値については付録4を参照。

[6] g 値とも呼ばれる(最近は“値”よりも“因子”の方が多いようである)。原子の特定の電子状態(term 記号：$^{2S+1}L_J$)

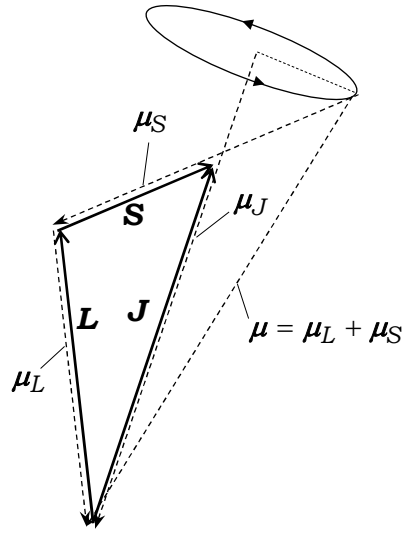

図2. 電子の軌道角運動量およびスピン角運動量にもとづく磁気モーメント

(G. Herzberg 著，堀 建夫 訳「原子スペクトルと原子構造」，丸善，1964年，第2章第3節，p.111，図47より許諾を得て改変。)

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_\mathrm{e}\left(\frac{e}{2m_\mathrm{e}}\right)\boldsymbol{J} \tag{13}$$

e は電気素量, m_e は電子の質量であり, 負号は電子の電荷が負であることに対応している($\boldsymbol{\mu}_J$ と $\boldsymbol{J}$ が逆向き)。$\boldsymbol{J}$ が軌道角運動量だけ($\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}$)であれば $g_\mathrm{e} = 1$，$\boldsymbol{J}$ がスピンだけ($\boldsymbol{J} = \boldsymbol{S}$)であれば $g_\mathrm{e} = 2$となる[1](電子軌道と電子スピンの g 因子をそれぞれ, g_L と g_S と書いて区別する場合もあるが, Landé の g 公式を用いれば区別の必要はない)。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_J$ の大きさは,

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = g_\mathrm{e}\left(\frac{e}{2m_\mathrm{e}}\right)|\boldsymbol{J}| = g_\mathrm{e}\left(\frac{e\hbar}{2m_\mathrm{e}}\right)\sqrt{J(J+1)} \tag{14}$$

により表せる。式(14)の $g_\mathrm{e}(e/2m_\mathrm{e})$ は磁気モーメントと角運動量の比を与えているから「磁気回転比」(gyromagnetic ratio)と呼ばれる。磁気回転比を γ_e と書けば，式(14)を次の形で

の電子による磁気モーメントの g 値(因子)は Landé の g 公式に L, S, J を代入して計算することができる。

(Landé の g 公式) $$g_\mathrm{e} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g 値(因子)の詳細については，拙書「磁気モーメントと g 値」(文献14)を参照してください。

[1] 電子軌道の g 因子は正確に1に等しいが，電子スピンの正確な g_e の値は2ではない。2018年現在の NIST の electron magnetic moment anomaly ($a_\mathrm{e} \equiv (g_\mathrm{e} - 2)/2$)の推奨値が 0.001 159 652 181 28(18) であるから，g_e = 2.002 319 304 362 56(36) である。なお，2023年現在の a_e の最新実測値は 0.001 159 652 180 59(13) (文献12)であるから，g_e = 2.002 319 304 361 18(26) である。各数字末尾の( )は末尾2桁の不確かさを表す。本書ではシンプルに2と記す。

表すことができる。

$$\left|\boldsymbol{\mu}_J\right| = \gamma_\mathrm{e}\left|\boldsymbol{J}\right| = \gamma_\mathrm{e}\hbar\sqrt{J(J+1)} \tag{15}$$

また，式(14)の $e\hbar/2m_\mathrm{e}$ は磁気モーメントの次元をもっており，「Bohr 磁子」(Bohr magneton)と呼ばれる物理定数(9.274 010 0783(28)×10^{-24} J T^{-1})[1]である。Bohr 磁子を μ_B と書けば，式(14)は

$$\left|\boldsymbol{\mu}_J\right| = g_\mathrm{e}\mu_\mathrm{B}\sqrt{J(J+1)} \tag{16}$$

と表せる。式(15)と式(16)より，

$$\boxed{\gamma_\mathrm{e}\hbar = g_\mathrm{e}\mu_\mathrm{B}} \tag{17}$$

が成立する。電子の磁気回転比はγ_e = 1.760 859 630 23(53)×10^{11} s^{-1} T^{-1}である。

> $\gamma_\mathrm{e}/(2\pi)$ = 28 024.951 4242(85) MHz T^{-1} を磁気回転比と呼んでいる成書や文献があるので混乱しないよう注意する必要がある。NIST(文献16)はγ_eを electron gyromagnetic ratio と呼び，$\gamma_\mathrm{e}/(2\pi)$ を electron gyromagnetic ratio in MHz/T と呼んでいるが，IUPAC(文献9)はγ_eのみを定義し，$\gamma_\mathrm{e}/(2\pi)$ には定義も名称も与えていない。

以上の議論は電子による磁気モーメントであるが，次に，核スピン角運動量 $\boldsymbol{I}$ をもつ原子核[2]の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_I$ を考えてみよう。殻模型に従うと，陽子同士，中性子同士は対を形成するが，対の角運動量は0になるので，対を形成していない核子(陽子，中性子)の数でとりうる核スピン角動量が決まる。ただし，対の数が可能な最大数になるとは限らない。陽子も中性子も量子数1/2 の角運動量をもっているので，不対核子の数が偶数であれば核スピン量子数 I は整数となり，不対核子の数が奇数であれば核スピン量子数 I が半整数となる。表1に質量数，原子番号ととりうる核スピン量子数 I の関係をまとめる。

ここでは，最もシンプルなプロトン(陽子)1個について考える。電子の場合(式(13))と同様に扱うと，

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_\mathrm{N}\left(\frac{e}{2m_\mathrm{p}}\right)\boldsymbol{I} \tag{18}$$

と書ける。ここで，g_N はプロトンの核 g 因子，m_p はプロトンの質量である。ただし，<u>原子核の場合には，電子の場合の Landé の g 公式にあたる g 因子の一般式は存在しない</u>。核磁気

---

[1] J T^{-1} = A m^2 = (電流) × (面積)である。

[2] 電子の場合，スピン角運動量はスピン由来の角運動量のみを指し，軌道角運動量とは区別されるが，核スピン角運動量は(スピンという名称であっても)原子核を構成する全核子(陽子，中性子)のスピン角運動量と軌道角運動量をベクトル合成して得られる角運動量を指す。つまり，1つの質点としての原子核が有する角運動量が核スピン角運動量であり，その構成要素は原子核を構成する核子のスピン角運動量と軌道角運動量である(原子核が軌道運動するわけではない)。

表1．原子核の質量数，原子番号，不対核子数，核スピン量子数の関係

質量数	原子番号(陽子数)	不対核子数	核スピン量子数(I)	分類
偶数	偶数	0	0	Bose粒子
	奇数	偶数	1, 2, 3, …	
奇数	偶数	奇数	1/2, 3/2, 5/2, …	Fermi粒子
	奇数			

モーメントの大きさは，式(14)と同様の形

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = g_{\mathrm{N}}\left(\frac{e}{2m_{\mathrm{p}}}\right)|\boldsymbol{I}| = g_{\mathrm{N}}\left(\frac{e\hbar}{2m_{\mathrm{p}}}\right)\sqrt{I(I+1)} \tag{19}$$

で表される。原子核の場合も磁気回転比 $\gamma_{\mathrm{N}} = g_{\mathrm{N}}(e/2m_{\mathrm{p}})$ を定義すると，

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = \gamma_{\mathrm{N}}|\boldsymbol{J}| = \gamma_{\mathrm{N}}\hbar\sqrt{I(I+1)} \tag{20}$$

と書ける。また，式(19)の $e\hbar/2m_{\mathrm{p}}$ の部分は磁気モーメントの次元をもち，これを「核磁子」(nuclear magneton)と定義する。核磁子は大きさ5.050 783 7461(15)×10^{-27} J T^{-1}の物理定数である[1]。核磁子を μ_{N} と書けば，式(19)を

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}\sqrt{I(I+1)} \tag{21}$$

と表すことができる。式(20)と(21)から，電子の場合と同様に，

$$\boxed{\gamma_{\mathrm{N}}\hbar = g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}} \tag{22}$$

が成立する。プロトンについては，g_{N} = 5.585 694 6893(16) および γ_{N} = 2.675 221 8744(11)×10^{8} s^{-1} T^{-1}である[2]。

$\gamma_{\mathrm{N}}/(2\pi)$ = 42.577 478 518(18) MHz T^{-1}をプロトンの磁気回転比と呼んでいる成書や文献があるので混乱しないよう注意する必要がある(プロトンについては γ_{N} よりも $\gamma_{\mathrm{N}}/(2\pi)$ を磁気回転比と記している方が多いようである)。NIST(文献16)は γ_{N} を proton gyromagnetic ratio と呼び，$\gamma_{\mathrm{N}}/(2\pi)$ を proton gyromagnetic ratio in MHz/T と呼んでいるが，IUPAC(文献9)は γ_{N} のみを定義し，$\gamma_{\mathrm{N}}/(2\pi)$ には定義も名称も与えていない。

次に，磁気モーメントが磁場中に置かれた場合を考えてみる。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ と磁束密

[1] 名前に引きずられて，核磁子＝プロトンの磁気モーメント，と考えてはならない。
[2] プロトンについては g_{p}，γ_{p} と書く場合が多い。

度 $\boldsymbol{B}$ の相互作用エネルギーはその内積(の逆符号),

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \tag{23}$$

で与えられる(要注意！：式(23)の $\boldsymbol{\mu}$ は $\boldsymbol{\mu}_J$ を表す)。負号は，磁場が N 極→S 極の方向を正とするのに対して，磁気モーメントは逆に S 極→N 極を正方向とする[1]ことにもとづくものであり，異なる極同士が向かい合う方が安定であるから，$\boldsymbol{\mu}$ と $\boldsymbol{B}$ が同じ方向を向くほどエネルギー的に安定(マイナスで大きい値)である。原子(つまり電子によるモーメント)の場合，$\boldsymbol{\mu}$ (すなわち $\boldsymbol{\mu}_J$)が必ずしも“全”磁気モーメント($\boldsymbol{\mu}_L+\boldsymbol{\mu}_S$)ではないことはすでに説明した。また，成書によっては，磁束密度ではなく，磁場の強さ $\boldsymbol{H}$ との相互作用($-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$)という書き方をするものもあるが(もしかすると，$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$ の書き方の方が多いかもしれない)，その場合は($\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ 対応であり)，磁気回転比および磁気モーメントの大きさの式に透磁率[2](μ_0)がかけられた形になる。しかし，相互作用エネルギーの大きさはいずれの立場でも変わらない[3]。すなわち,

$$-\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{B}\text{対応})\cdot\boldsymbol{B}=-(\pm\gamma\boldsymbol{J})\cdot\boldsymbol{B}=-(\pm\gamma\boldsymbol{J})\cdot\mu_0\boldsymbol{H}=-(\pm\mu_0\gamma\boldsymbol{J})\cdot\boldsymbol{H}=-\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{H}\text{対応})\cdot\boldsymbol{H} \tag{24}$$

である(複号は式(10)の複号に対応している)。磁場[4] $\boldsymbol{B}$ を空間座標系(実験室座標系[5])の+z 軸方向にとり，相互作用エネルギーの式を変形すると,

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=-|\boldsymbol{\mu}|B\cos\theta=-(|\boldsymbol{\mu}|\cos\theta)B=-\mu_z B \tag{25}$$

となるから，相互作用エネルギーを決定する因子が磁気モーメント[6]の磁場(+z 軸)方向の成分(μ_z)と磁場 B であることがわかる(θ は磁気モーメントと磁場(+z 軸)のなす角)。もともと，磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は角運動量と結びついているから(式(13)および式(18))，磁気モーメントの z 成分 μ_z が角運動量の z 成分で表されることになる。一般的な角運動量を $\boldsymbol{J}$ ($|\boldsymbol{J}|=\hbar\sqrt{J(J+1)}$)と書くと，その z 成分は $M_z\hbar$ であり，M_z は,

$$M_z=-J,-J+1,\cdots,J-1,J \tag{26}$$

の $2J+1$ 個の値をとる。$M_z\hbar$ に磁気回転比をかければ磁気モーメントの z 成分

$$\mu_z=\pm\gamma\hbar M_z=\pm g\mu_i M_z \tag{27}$$

になるから(μ_i は電子の場合は Bohr 磁子 μ_B，原子核の場合は核磁子 μ_N を表す[7])，式(27)を式(25)に代入して

---

[1] この向きのルールは，誰かが気まぐれに決めた約束ごとではなく，物体内・外部で磁力線が連続して切れることがないことにもとづくきわめて自然なルールである。

[2] 磁気モーメントと透磁率の両方にギリシャ文字のミューが使われるので，混同しないように注意する必要がある。

[3] 単位系は人間が作ったものであるから，単位系によって相互作用の大きさが変わるのは不自然である。

[4] IUPAC は Green Book(文献9)で，$\boldsymbol{B}$ について「この量を磁場と呼ぶべきではない」と記しており，正しくは「磁束密度」であるが，本書では，特に混乱が生じない限り，磁場も用いる。

[5] 空間固定座標系あるいは実験室固定座標系とも呼ばれる。

[6] $\boldsymbol{\mu}_J$ の意味である。

[7] Green Book(文献9)は「歴史的な理由で $g_\mathrm{e}>0$ ととる。(中略) 電子の場合，$\gamma_\mathrm{e}<0$ である。原子核に対しては γ_N と g_N は同符号である。g 因子の符号を逆にする方式は文献[25]参照」と記している(文献[25]は本書文献13)。複数の流儀による混乱を避けるために，本書では，磁気回転比も g 因子も正値として扱う。

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = \mp\gamma\hbar M_z B = \mp g\mu_i M_z B \tag{28}$$

を得る。したがって，磁気モーメントと磁場との相互作用(Zeeman 効果)の結果として，$2J+1$ 個の準位に分裂し，その準位間隔は磁場に比例して大きくなる。

「磁気モーメントの大きさ」の定義に関する重要な注意点を確認しておこう。磁気モーメントはデータベースなどに掲載されており，たとえば，NIST のデータベース(文献16)では，プロトンの核磁気モーメントが μ_p = 1.410 606 797 36×10^{-26} J T^{-1}，電子の磁気モーメントが μ_e = 9.284 764 7043×10^{-24} J T^{-1} と記載されている[1]。プロトンの核磁気モーメントの大きさを計算しようとして，式(21)に I = 1/2を代入して得られる

$$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right| = g_\mathrm{N}\mu_\mathrm{N}\sqrt{I(I+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}g_\mathrm{N}\mu_\mathrm{N} \tag{29}$$

に，g_N = 5.585 694 6893 J T^{-1} と μ_N = 5.050 783 7461×10^{-27} J T^{-1} を代入すると，$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right|$ = 2.443 242 642 5463×10^{-26} J T^{-1} となり，上述の μ_p の値に一致しない。この食い違いは，「磁気モーメントの大きさ」を表す場合，式(14)や式(19)ではなく，**式(27)で $\boldsymbol{M_z}$ が最大値($\boldsymbol{M_z = J}$)をとるときの $\boldsymbol{\mu_z}$**，つまり，$\gamma\hbar J(= g\mu_i J)$ の値を示すという約束になっていることが原因である。したがって，プロトンについては，式(27)に $M_z = I = 1/2$ を代入して得られる

$$\mu_z = g_\mathrm{N}\mu_\mathrm{N} I = \frac{1}{2}g_\mathrm{N}\mu_\mathrm{N} \equiv \mu_\mathrm{p} \tag{30}$$

で磁気モーメントの大きさを示すべきであり，式(30)に g_N と μ_N を代入すれば，確かに，上述した μ_p が得られる。データベースに記載されているプロトンの磁気モーメント μ_p の大きさと核磁子 μ_N の関係 μ_p = 2.792 847 344 63×μ_N についても，プロトンの磁気モーメントとして式(29)の値ではなく，式(30)の値を用いなければ成り立たない。電子スピンについても同様であり，磁気モーメントの大きさを，式(15)や式(16)ではなく，式(27)に $M_z = S = 1/2$ を代入した

$$\mu_z = g_\mathrm{e}\mu_\mathrm{B} S = \frac{1}{2}g_\mathrm{e}\mu_\mathrm{B} \equiv \mu_\mathrm{e} \tag{31}$$

により計算すると，上述した μ_e に一致する値が得られるが，式(14)，つまり，式(15)や式(16)で計算すると，$\sqrt{3}$ 倍大きい値になってしまう。$g_\mathrm{e} \approx 2$ であるから，$\mu_\mathrm{e} \approx \mu_\mathrm{B}$ となるので，「電子スピンによる磁気モーメントはボーア磁子にほぼ等しい」と表現することが多いが，“真の”電子スピンによる磁気モーメントの大きさ(式(14))は $\approx \sqrt{3}\mu_\mathrm{B}$ である。

磁気回転比についても同様であり，プロトンの磁気モーメントの値から式(20)により磁気回転比を計算しようとして，

$$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right| = \gamma_\mathrm{N}\hbar\sqrt{I(I+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma_\mathrm{N}\hbar \tag{32}$$

を用いると，γ_N = 1.544 540 07×10^{8} s^{-1} T^{-1} となり，データベースの値に一致しないが，

$$\mu_z = \gamma_\mathrm{N}\hbar I = \frac{1}{2}\gamma_\mathrm{N}\hbar \tag{33}$$

にもとづけば，データベースの値2.675 221 87×10^{8} s^{-1} T^{-1} が得られる。

[1] 磁気モーメントの正負はスピン角運動量の向きに対して定義されるから，正しくは，電子の磁気モーメントの値は負値である。

次に，具体的にスピン量子数1/2をもつ荷電粒子について考えてみよう。スピン量子数1/2は，正電荷の場合はプロトン(I = 1/2)に対応し，負電荷の場合は電子(S = 1/2)に対応するので，核磁気共鳴(**N**uclear **M**agnetic **R**esonance; NMR)や電子スピン共鳴(**E**lectron **S**pin **R**esonance; ESR)の原理を理解する意味でも有益である。z 軸方向への量子化により M_z = +1/2, −1/2の2状態をとるので，分裂後の2準位のエネルギーは，式(28)より，

$$M_z = +\frac{1}{2} \rightarrow E = \mp\frac{1}{2}\gamma\hbar B \tag{34}$$

$$M_z = -\frac{1}{2} \rightarrow E = \pm\frac{1}{2}\gamma\hbar B \tag{35}$$

となる。複号の上符号はプロトンの場合，下符号は電子の場合に対応している。したがって，図3に示すように，プロトンの場合は磁場方向(+z 方向)の射影成分が+1/2のスピンの方が，−1/2のスピンよりもエネルギーが低く，電子では逆の関係になることがわかる。通常，+z 方向に+1/2のスピン成分をもつスピンをαスピン，−1/2の成分をもつスピンをβスピンと呼ぶので，プロトンの場合，αスピンの方がβスピンよりも安定であり，電子では逆になる。しかし，この表現(プロトンではαスピンの方がβスピンよりも安定である)は必ずしも正しくない。というのは，ここではαスピン，βスピンのよび名が+z軸に対する向きで定義されて

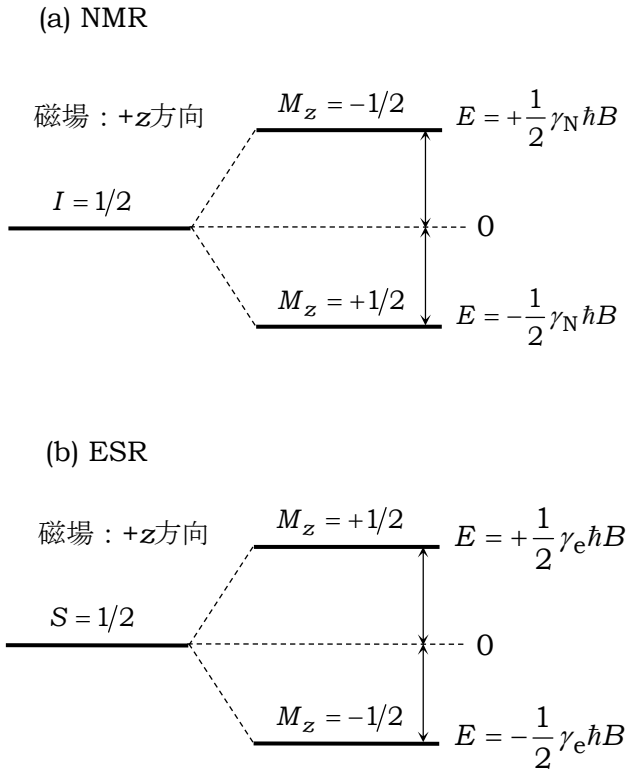

図3．(a)プロトン核磁気共鳴(NMR)と(b)電子スピン共鳴(ESR)の原理

おり，磁場が$-z$方向にかけられるときには事情は逆転する[1]。重要な点は，磁場と磁気モーメントの相対的な方向(と角運動量を有している物体の電荷符号)である。

分裂した2準位間のエネルギー差は$\gamma\hbar B$ (= $g\mu_i B$)であり，これを光(電磁波)のエネルギー$\hbar\omega$ (= $h\nu$)で置き換えると

$$\omega = \gamma B = \frac{g\mu_i B}{\hbar} \tag{36}$$

または

$$\boxed{\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{g\mu_i B}{h}} \tag{37}$$

が得られる(ωは共鳴角周波数，νは共鳴周波数)。上の例はスピン量子数が1/2の場合なので2準位にしか分裂しないが，2準位以上に分裂した場合でも分裂準位間でM_zが1ずつ異なるという事情は同じであるから，隣り合う準位間のエネルギー差は$\gamma\hbar B$ (= $g\mu_i B$) で表される(当然，物質や電子状態によってγと g は異なる)。さらに，分裂準位間の遷移の選択則がΔM_z = +1であることから，共鳴周波数は常に式(37)で表される。ある磁場条件で共鳴周波数νを測定すれば磁気回転比γおよびg因子が得られるから磁気モーメントを決定することができる。

次に，(いよいよ)磁場中に置かれた磁気モーメントの**運動**を考えよう[2]。磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}$はN極と S極の対であるから，磁場(磁束密度)からは偶力としてのトルク $\boldsymbol{N}$を受ける。この偶力(トルク)は次式で与えられる[3]。

$$\boldsymbol{N} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \tag{38}$$

磁気モーメントと磁場の内積(式(23))は相互作用エネルギーを与えたが，外積はトルクを与える。前者のエネルギーも後者のトルクも単位としてはそれぞれ J(ジュール)およびN·m をもち，次元的には同じものである。磁気モーメントの根源は角運動量であり，上記のトルクが角運動量に作用する結果として，角運動量ベクトルが磁場の方向を軸として歳差運動をすることになる。

こまの場合(式(5))と同様に，角運動量ベクトル $\boldsymbol{J}$ の歳差運動の角速度ベクトルを$\boldsymbol{\omega}$とすると，角運動量$\boldsymbol{J}$の時間変化は，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{J} \tag{39}$$

と書け，この角運動量の時間変化は上で示した偶力(トルク)に等しいから，

---

[1] 磁場を$-z$方向に向けるという設定はあまりやらないかもしれないが，スピンの名前(α, β) だけで安定度(エネルギー関係)が決まると理解するのは危険である。

[2] ここまでは，磁場と磁気モーメントの相互作用の結果としてのエネルギー分裂を議論してきた。

[3] ここでの$\boldsymbol{\mu}$は，電子由来の磁気モーメントの場合，全磁気モーメントそのものではなく，全磁気モーメントの全角運動量$\boldsymbol{J}$ に沿うベクトル $\boldsymbol{\mu}_J$ である。(同じことを何度も指摘して申し訳ありません。)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{J} = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} = \boldsymbol{N} \tag{40}$$

が成立する。磁気モーメントは磁気回転比によって角運動量と結びつけられており(式(15)および式(20)),

$$\boldsymbol{\mu} = \pm\gamma\boldsymbol{J} \tag{41}$$

であるから(+符号は正電荷粒子，－符号は負電荷粒子に対応)，次式が成立する。

$$\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{J} = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} = \pm\gamma\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{B} = \mp\gamma\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{J} \tag{42}$$

式(42)の左辺と右辺を比較して,

$$\boldsymbol{\omega} = \mp\gamma\boldsymbol{B} \tag{43}$$

を得る。あるいは，磁気モーメントベクトルの歳差運動としてとらえるならば， 式(40)から得られる

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} \tag{44}$$

を式(41)を用いて変形して,

$$\pm\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} \tag{45}$$

すなわち,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = \pm\gamma\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} \tag{46}$$

により $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の方向が表される(図4)[1]。図4から，$\boldsymbol{J}$ と $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の回転方向は $\boldsymbol{J}$ の $\boldsymbol{B}$ 方向の成分が正でも負でも同じであり，歳差運動の角速度ベクトルは図中の $\boldsymbol{\omega}$ の向きであることがわかる[2]。なお，式(46)を次式

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = (\mp\gamma\boldsymbol{B})\times\boldsymbol{\mu} \tag{47}$$

に書き換えると，式(39)と同じ形になり，右辺の $\mp\gamma\boldsymbol{B}$ が $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ に対応することになり，式(43)に一致する。

式(43)のスカラー量をとると,

$$\omega = \gamma B \tag{48}$$

となるが，これを周波数で書くと， $\omega = 2\pi\nu$ より,

---

1 この $\boldsymbol{\mu}$ を試料の磁化，つまりマクロな磁気モーメント $\boldsymbol{M}$ としたものが「Bloch 方程式」であり，核磁気共鳴の世界では非常に重要な磁化ベクトルに対する運動方程式である。

2 磁場中での磁気モーメントの歳差運動を「Lamor 歳差運動」と呼ぶ。

$$\boxed{\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}} \tag{49}$$

を得る[1]。この歳差運動の角周波数(式(48))および周波数(式(49))は，先に見た磁場によるエネルギー分裂幅に相当する電磁波の角周波数(式(36))および周波数(式(37))とまったく同じ大きさである。式(28)によれば，どのような形態の角運動量であっても(ここでは $\boldsymbol{J}$ と書くことにする)，磁場方向の角運動量成分の大きさ($M_B\hbar$)を決める量子数 M_{B} は，

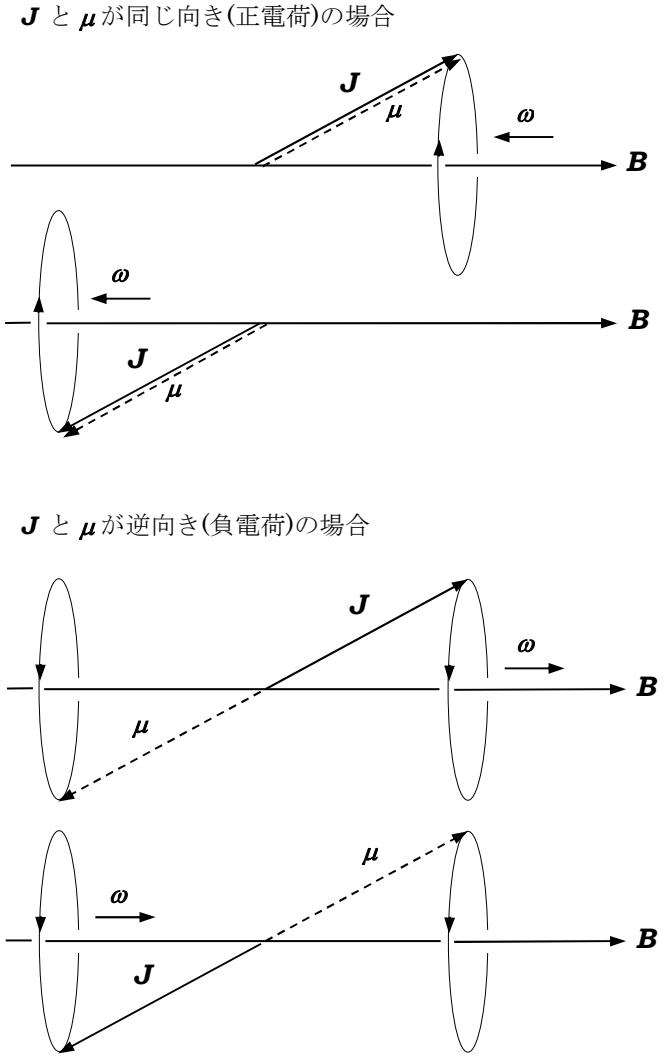

図4．磁場中の磁気モーメントの歳差運動

[1] 磁場中での磁気モーメントの歳差運動の周波数を「Lamor 周波数」と呼ぶ(角振動数も Lamor 周波数と呼ばれることが多い)。

$$M_B = -J, -J+1, \cdots, J-1, J \tag{50}$$

であり，分裂後の各準位が，磁場のないときに比べて

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = \mp\gamma\hbar M_B B = \mp g\mu_i M_B B \tag{51}$$

のエネルギーだけ変化する(上下する)ことになるが(右辺の負号は正電荷粒子，正号は負電荷粒子の場合に対応)，M_Bが1ずつ変化する数である以上，分裂した隣り合う準位のエネルギー間隔はいかなるJの場合でも$\gamma\hbar B(= g\mu_i B)$となる。角運動量ベクトルの歳差運動という描像[1]はあくまで古典論的なイメージであるが[2]，隣り合う量子準位間のエネルギー差を電磁波のエネルギーに置き換えると，その電磁波の周波数が角運動量の歳差運動の周波数に等しいという結論は，量子論の世界を具体的な運動のイメージによって理解するためには非常に有益である。

§3 角運動量のカップリング(相互作用)の意味と歳差運動の周波数

前節までで，(角運動量にともなう)磁気モーメントと磁場の間の相互作用を取り扱い，(電荷の回転運動により生じる)角運動量が磁場により歳差運動することを明らかにした。磁場という言葉からは，装置としての磁石を使って原子・分子に対して外からかけた磁場(いわゆる外部磁場)をイメージしがちであるが，実は，原子や分子自身の中にもさまざまな磁場が存在している。古典電磁気学的な立場でも，荷電粒子が運動すれば磁場が発生するように，原子・分子内の荷電粒子自身の(軌道運動やスピンによる)回転運動に由来する磁場が存在している。これらの磁場は磁気モーメントと呼ばれるが，「(近接作用としての)空間の磁気的“ゆがみ”をもたらすもの」という意味では，磁気モーメントも磁場も変わりはない。したがって，たとえ装置によって与えられる外部磁場がなくても，磁気モーメント間の相互作用の結果として角運動量の歳差運動が起こる。

3.1 原子

まず，原子について考えよう。古典論的に表現すると，原子核のまわりを運動している電子から見ると，原子核が電子のまわりを(逆向きに)運動していることになり，原子核が電子の位置に磁場を作ることになる。電子はスピンにもとづく磁気モーメントをもっており，この磁気モーメントが原子核によって電子の位置に作られた磁場と Zeeman 相互作用を起こす。つまり，1つの電子の軌道運動で生じた磁場とその電子自身のもつ磁気モーメントが相互作用する[3]。電子iの軌道角運動量を $\boldsymbol{l}_i$，スピン角運動量を $\boldsymbol{s}_i$ と書くと，相互作用エネルギーは$\xi_i\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i$で表される($\xi_i$は相互作用の大きさを決める因子で，Dirac が確立した相対論的量子論により得られる)。電子iの軌道運動によって別の電子jの位置に作られる磁場と電子jの磁気モーメントとの相互作用$\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$も存在するが[4]，この相互作用は，通常，同一電子のスピン-

---

[1] この古典論的描像はベクトルモデルと呼ばれる。

[2] 電子や原子核のスピンもあくまで古典論運動に結びつけたイメージであるから，そのスピン角運動量ベクトルが歳差運動するというのは完全に古典論的な描像である。

[3] この相互作用がスピン-軌道相互作用(spin-orbit interaction)である。

[4] この相互作用もスピン-軌道相互作用であるが，別の電子との相互作用であることを明確にするために，

軌道相互作用よりも非常に小さい。

スピン-軌道相互作用は $\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling(Russell–Saunders coupling とも呼ばれる)をもたらすが，相互作用の大きさとしては，2電子の軌道-軌道間の相互作用やスピン-スピン間の相互作用よりも小さいのが普通である(特に，軽い原子のエネルギーが低い状態ではその傾向が強い)。にもかかわらず，ほとんどの成書で，スピン-軌道相互作用が磁気的相互作用の代表例として解説され，軌道-軌道間相互作用やスピン-スピン間相互作用が磁気的相互作用としてほとんど説明されていないのはなぜであろうか。それは，2電子間の相互作用としては，多くの場合(特に原子)，磁気的相互作用である軌道-軌道間やスピン-スピン間相互作用よりも，静電的相互作用による電子間反発の方がはるかに大きいからである。これら相互作用の関係は，具体的に Hamiltonian を見ながら考えるとわかりやすい[1]。

多電子原子の Hamiltonian は次のように書くことができる[2]。

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_j \tag{52}$$

この Hamiltonian を3つの部分に分けて考える。

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) \tag{53}$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{54}$$

$$H_2 = \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_j \tag{55}$$

H_0は1電子 Hamiltonian の和(第1項は電子 i の運動エネルギー，第2項は電子 i と原子核の間の引力ポテンシャルエネルギー)，H_1は電子間反発ポテンシャルエネルギー，H_2はスピン-軌道相互作用を表している[3]。

まず，H_0と $\boldsymbol{l}_i$および$\boldsymbol{s}_i$ の間には交換関係

$$[H_0, \boldsymbol{l}_i] = 0, \quad [H_0, \boldsymbol{s}_i] = 0 \tag{56}$$

が成立するから(証明は**付録1(a)**)，演算子 H_0の固有関数は，演算子$\boldsymbol{l}_i^2$，$\boldsymbol{s}_i^2$，l_{zi}，s_{zi}に共通な固有関数である[4]。したがって，系(つまり各電子)の記述に使われる量子数は n, l_i, s_i, m_{li}, m_{si}

---

spin-other orbit interaction と呼ばれることもある。

[1] 文献3，第8章や文献7，第16, 19章が参考になる。

[2] ここでは Hamiltonian を電磁気の Gauss 単位系で表している。Gauss 単位系の式を MKSA 系に変換するには，e^2 を $e^2/(4\pi\varepsilon_0)$ に置き換えればよい(ε_0 は真空の誘電率)。

[3] H_1 は静電相互作用であり，H_2 は磁気相互作用である。

[4] 演算子 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ について，$[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}^n] = \sum_{s=0}^{n-1}\boldsymbol{B}^s[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}]\boldsymbol{B}^{n-s-1}$ が成り立つから，$\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ が可換($[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}]=0$)であれば，

であり，このうちエネルギーに関するものは n と l_i である。$\boldsymbol{l}_i^2$ および $\boldsymbol{s}_i^2$ の固有値は，

$$\langle l_i\, s_i\, m_{li}\, m_{si} \mid \boldsymbol{l}_i^2 \mid l_i\, s_i\, m_{li}\, m_{si}\rangle = \hbar^2 l_i(l_i+1) \tag{57-1}$$

$$\langle l_i\, s_i\, m_{li}\, m_{si} \mid \boldsymbol{s}_i^2 \mid l_i\, s_i\, m_{li}\, m_{si}\rangle = \hbar^2 s_i(s_i+1) = \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}\hbar^2 \tag{57-2}$$

で与えられる(m_{si} は i によらず±1/2である)。

Hamiltonian に H_1(電子間反発)が含まれると($H = H_0 + H_1$)，個々の電子は独立ではなくなり，

$$[H_1, \boldsymbol{l}_i] \neq 0 \tag{58}$$

となるために(証明は付録1(b))，H_0の固有関数で状態を記述できなくなる[1]。そこで，新たに次式により全軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{L}$ を定義し，あわせて，スピンについても全スピン角運動量演算子 $\boldsymbol{S}$ を導入する。

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l}_i, \quad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s}_i \tag{59}$$

これらの演算子は H_1 と可換であり，

$$[H_1, \boldsymbol{L}] = 0, \quad [H_1, \boldsymbol{S}] = 0 \tag{60}$$

となるから(証明は付録1(c))，

$$[H_1, \boldsymbol{L}^2] = 0, \quad [H_1, \boldsymbol{S}^2] = 0 \tag{61}$$

が成り立ち，$H = H_0 + H_1$の固有関数は演算子 $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, L_z, S_z に共通な固有関数となるように決められる。系の状態を記述するのに適した量子数[2]は n, L, S, M_L, M_S となるが，このうちエネルギーに関係するものは n, L, S である。なお，<u>多電子系を考える際の量子数 n は主量子数というよりも，電子配置を示すものと考えた方がよい</u>。演算子 $\boldsymbol{L}^2$および $\boldsymbol{S}^2$の固有値は

$$\langle L\, S\, M_L\, M_S \mid \boldsymbol{L}^2 \mid L\, S\, M_L\, M_S\rangle = \hbar^2 L(L+1) \tag{62}$$

$$\langle L\, S\, M_L\, M_S \mid \boldsymbol{S}^2 \mid L\, S\, M_L\, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) \tag{63}$$

で与えられる。同じ電子配置 n から生じる複数の項(L)はエネルギーが異なるが，同じ L の中のスピン多重度が異なる準位(つまり S が異なる準位)間にもエネルギー差が生じる。これを量子論的に表現すると，H_1のクーロン積分によって L の違いによるエネルギー分裂が生じ，

$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}^n] = 0$ である。ただし，逆は成り立つとは限らず，$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}^n] = 0$ であっても，$\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ が可換($[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] = 0$)とは限らない。

[1] スピン演算子については，結論を述べると可換($[H_1, \boldsymbol{s}_i] = 0$)であるが，少し複雑な事情がある。詳細は付録1参照。

[2] 系の状態を記述するのに適した量子数を「よい量子数」(good quantum number)という。一方，「悪い量子数」という表現が使われているのを見たことはない(通常は「よい量子数ではない」と表現する)。

H_1の交換積分によって S の違いによるエネルギー分裂が生じる，といえる[1]。ここで注意すべきことは，Sの違いによる分裂が磁気的相互作用H_2を考慮したために生じたものではなく，静電的相互作用である H_1により生じた点である。異なる電子配置の軌道関数は異なる交換積分値を与えるから，n, L で記述される状態ごとに縮重の解け方(分裂幅)が異なる。ただし，電子は Fermi 粒子であるから，軌道関数とスピン関数の積が電子交換に対して反対称関数にならなければならないので，軌道関数とスピン関数の任意の組み合わせをとることはできない。このため，軌道関数だけを用いて生じた各分裂準位それぞれを，スピン量子数Sが異なる状態としても分類できるため，(見かけ上)スピン多重度による分裂に見えるのである[2]。

2電子間相互作用の演算子を次の形

$$-\frac{1}{2}K(1+4\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2) \tag{64}$$

に書く場合がある[3]。Kは交換積分($K>0$)である。すでに述べたように，2電子間の相互作用の大部分は静電的な反発であるが，式(64)のように，スピン間の磁気的な相互作用であるかのように表せることが以下の例で理解できる。2つのスピン角運動量の相互作用(内積) $\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$ は次式で表される。

$$\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\frac{1}{2}(\boldsymbol{S}^2-\boldsymbol{s}_1^2-\boldsymbol{s}_2^2) \tag{65}$$

ここで，$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$である。したがって，

$$\langle s_1\, s_2\, S\,|\,\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\,|\,s_1\, s_2\, S\rangle\equiv\langle\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle=\frac{1}{2}\left[S(S+1)-s_1(s_1+1)-s_2(s_2+1)\right] \tag{66}$$

であるから，2電子系(s_1 = 1/2, s_2 = 1/2)の triplet(S = 1)と singlet(S = 0)のエネルギー差を計算することができる。まず，triplet については，

$$\langle\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle=\frac{1}{2}\left[1(1+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right]=\frac{1}{4} \tag{67}$$

したがって，

$$\text{triplet}:\ -\frac{1}{2}K(1+4\langle\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle)=-K \tag{68}$$

---

[1] スピン多重度によるエネルギー分裂(高スピン準位ほどエネルギーが低い＝Hund の規則(第1則))に電子反発項の交換積分の相違という解釈を与えたのは Slater(文献17, 1929年)であり，以来，1世紀近くにわたって，ほぼすべてのテキストがその解釈を踏襲してきた(本書も例外ではなかった)。しかし，1960年代半ばから進められてきた高精度量子計算により，スピン多重度によるエネルギー分裂は電子反発項の交換積分の差によるものではなく，核–電子引力ポテンシャルエネルギーの大きさの違いが主要因であることが明らかになった。詳細については後述の「**Hund の規則の解釈**」を参照。

[2] Herzberg のテキスト(文献5)の p. 133に書かれている「異なる多重度(異なる S)をもった対応項のエネルギー準位に著しい差があるということが，実際は，個々の $\boldsymbol{s}_i$ の磁気的相互作用が強いためではなくて，電子の Coulomb 相互作用と Heisenberg の共鳴現象(p. 68)のためである，ということである。これらはスピンとは何の関係ももっていない。スピンは，ただ，ちがった項系が実際に出現することを可能にしているだけなのである」という文章に対応する。同文献. 97も参照。

[3] 文献6, p. 147参照。

一方，singlet は，

$$\langle \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \rangle = \frac{1}{2}\left[0(0+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = -\frac{3}{4} \tag{69}$$

これより，

$$\text{singlet}: \ -\frac{1}{2}K(1+4\langle \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \rangle) = K \tag{70}$$

であるから，triplet は singlet よりもエネルギーが低く，singlet-triplet 間のエネルギー差は $2K$ となる。この結果は，2電子系(たとえば He の励起状態)で電子間反発項を摂動として計算した結果と一致している。つまり，式(64)の形で，見かけ上，磁気的相互作用のように表してもエネルギーを評価できるから問題は生じない[1]。また，スピン多重度が大きいほど準位エネルギーが低くなる結果は，多重項エネルギーの順番に関する経験則である Hund の規則に一致している[2]。

スピン多重度によるエネルギー分裂の原因が静電的な相互作用であることを軌道関数の性質にもとづいて理解することもできる。前述したように，軌道関数とスピン関数は反対称化の要請によって関数形の対応が決まっている。たとえば，2電子系の singlet，triplet の例では，スピン関数が反対称($\alpha\beta - \beta\alpha$)な singlet は対称な軌道関数と組み，逆にスピン関数が対称($\alpha\beta + \beta\alpha$)な triplet は反対称な軌道関数と組む。したがって，軌道関数の形は以下の形をとる。

$${}^1\psi_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{\text{a}}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{\text{b}}(\boldsymbol{r}_2) + \phi_{\text{a}}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{\text{b}}(\boldsymbol{r}_1)\right] \tag{71}$$

$${}^3\psi_{\text{triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{\text{a}}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{\text{b}}(\boldsymbol{r}_2) - \phi_{\text{a}}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{\text{b}}(\boldsymbol{r}_1)\right] \tag{72}$$

ϕ_{a}，ϕ_{b} はそれぞれ軌道を表し，$\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_2$ は電子の空間座標を表す。Triplet 関数について $\boldsymbol{r}_2 \to \boldsymbol{r}_1$ (電子の接近)を考えると ${}^3\psi_{\text{triplet}} \to 0$ となる。これは，triplet(平行)スピンを空間の同じ座標に見出す確率が0であることに対応しており[3]，まさに Pauli 原理の反映である。一方，${}^1\psi_{\text{singlet}}$ 関数は $\boldsymbol{r}_2 \to \boldsymbol{r}_1$ でもゼロにならない。つまり，平行スピンは(Pauli の原理により)近づくことを嫌うが，反平行スピンにはその効果がはたらかず[4]，結果として，比較的遠距離を保つ triplet のエネルギーの方が singlet よりも Coulomb 反発が小さくなり，低いエネルギー状態をとると考えることができる[5]。このことからも，スピン多重度ごとのエネルギー差

---

[1] 文献5, p. 134に記されている「実際問題としては，**あたかも**エネルギー差がスピンの磁気的相互作用に基づいている**かのように**，計算してもよいのである」に該当する。文献7, p. 445も参照。

[2] 前述したように，「高スピン準位ほどエネルギーが低くなる要因は電子反発項の交換積分の相違」は古く誤った解釈である。正しい解釈については，後述の「**Hund の規則の解釈**」を参照。

[3] $r_1 \approx r_2$ 付近で ${}^3\psi_{\text{triplet}} \approx 0$ となる領域を「Fermi hole」(フェルミ孔)と呼ぶ。

[4] 実際には反平行スピン間にも電子間反発力ははたらき，量子化学計算において，2電子間の「電子相関」を取り込むためにさまざまな工夫が施されている。

[5] この，平行スピンと反平行スピンの接近可能距離の相違によるエネルギー分裂の説明も電子間反発エネルギーの減少(交換積分値による安定化)を要因と考えている意味で，厳密には正しくない。詳細については，後述の

は，磁気的相互作用によるものではなく，静電的相互作用によるものであることが理解できよう。

以上の議論を，Slater 行列式を用いてもう少し厳密に扱っておこう。反平行スピンをもつ2つのスピン軌道を $\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)$ と $\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\beta(\sigma_2)$ とする。σ_i は電子 i のスピン座標である。この2つのスピン軌道による Slater 行列式は

$$\psi_{\uparrow\downarrow}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_b(\boldsymbol{r}_1)\beta(\sigma_1)\\ \phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_b(\boldsymbol{r}_2)\beta(\sigma_2)\end{vmatrix} \tag{73}$$

となり，これを展開すると，

$$\psi_{\uparrow\downarrow}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\beta(\sigma_2)-\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\beta(\sigma_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2)] \tag{74}$$

となるから，確率密度として

$$|\psi_{\uparrow\downarrow}|^2=\frac{1}{2}[\phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\sigma_2)\beta(\sigma_2) \tag{75-a}$$

$$-\phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\beta(\sigma_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2) \tag{75-b}$$

$$-\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\beta(\sigma_2) \tag{75-c}$$

$$+\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\sigma_1)\beta(\sigma_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)] \tag{75-d}$$

を得る。式(75)をスピン座標(σ_1,σ_2)について積分すると，$\alpha^*\alpha$ と $\beta^*\beta$ は1を与え，それら以外はゼロを与えるから，式(75)-b と c は0になり，式(75)全体は

$$|\psi_{\uparrow\downarrow}|^2=\frac{1}{2}(|\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_2)|^2+|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_a(\boldsymbol{r}_2)|^2) \tag{76}$$

となる。式(76)について $\boldsymbol{r}_2\to\boldsymbol{r}_1$ とすると，

$$|\psi_{\uparrow\downarrow}|^2\xrightarrow{\boldsymbol{r}_2\to\boldsymbol{r}_1}|\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2\neq 0 \tag{77}$$

であり，0にはならない。したがって，反平行スピンをもつ2つの電子を空間の同じ位置に見出す確率は0ではない(言い換えると，いくらでも近づける)。

一方，平行スピンをもつスピン軌道 $\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)$ と $\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2)$ の場合，Slater 行列式は

$$\psi_{\uparrow\uparrow}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_b(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)\\ \phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2)\end{vmatrix} \tag{78}$$

となり，これを展開して

$$\psi_{\uparrow\uparrow}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2)-\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\sigma_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\sigma_2)] \tag{79}$$

を得る。確率密度は

$$|\psi_{\uparrow\uparrow}|^2=\frac{1}{2}[\phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2) \tag{80-a}$$

「Hund の規則の解釈」を参照。

$$-\phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2) \tag{80-b}$$

$$-\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2) \tag{80-c}$$

$$+\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)] \tag{80-d}$$

となる。式(80)をスピン座標(σ_1, σ_2)について積分すると，式(80)全体は

$$|\psi_{\uparrow\uparrow}|^2 = \frac{1}{2}[\phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2) - \phi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\cdot\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2) \tag{81-a}$$

$$-\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2) + \phi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_1)\cdot\phi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2)] \tag{81-b}$$

の形になる。式(81)について $\boldsymbol{r}_2 \to \boldsymbol{r}_1$ とすると，

$$|\psi_{\uparrow\uparrow}|^2 \xrightarrow{\boldsymbol{r}_2\to\boldsymbol{r}_1} \frac{1}{2}(|\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2 - |\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2 \tag{82-a}$$

$$-|\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2 + |\phi_a(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_b(\boldsymbol{r}_1)|^2) = 0 \tag{82-b}$$

となるから，平行スピンをもつ2つの電子を空間の同じ位置に見出す確率は0である[1](言い換えると，平行スピン同士の運動は相関しており，無制限に近づくことはできない[2])。

【Hund の規則の解釈[3]】

以下に Hund の規則を記す。

(第1則)

多電子系の同一電子配置から生じる項[4]のうち最もエネルギーが低い項は，全スピン量子数 S が最大の項である[5]。

(第2則)

同一電子配置から生じる最大の全スピン量子数をもつ項のうち最もエネルギーが低い項は，最大の全軌道角運動量量子数 L をもつ項である[6]。

(第3則)

占有数が最大占有数の半数未満の軌道[7]から生じる項については，全角運動量量子数 J について昇順にエネルギーが高くなり(最小 J の項が最安定)，占有数が半分を超える軌道から生じる項では全角運動量量子数 J について降順にエネルギーが高くなる(最大 J の項が最安定)。また，半数の占有数の場合(p^3 や d^5)は，最大の $S(=(2l+1)/2)$ をもつ項の全軌道角運動量が0となるから($L=0$)[8]，全角運動量量子数 J は1つだけであり，全スピン角運動量 S に等しくなるので，

---

[1] 前述したように，平行スピン同士が Fermi hole のために近づくことができないから電子間反発エネルギーが小さくなり，反平行スピンの方が平行スピンよりもエネルギーが低くなるという説明は，多くのテキストに記されているが厳密には正しくない。理由については「**Hund の規則の解釈**」を参照。

[2] 1つの Slater 行列式による表現では，反平行スピンの相関は考慮されないが，平行スピン間の電子相関は考慮されている。

[3] 本付記は文献20 ~ 24を参考にして記した。

[4] 項(term)を状態あるいは準位と読み替えてもよい。

[5] たとえば，O 原子の基底電子配置は $(2p)^4$ であり，^1D，^3P，^1S が生じるが，最安定(基底)状態は ^3P である。

[6] O 原子の場合，^1D と ^1S のエネルギー関係は $^1D < {}^1S$ である。

[7] p 軌道の場合，最大占有数が6であるから，半数の占有数は3である。

[8] l は電子1個の軌道角運動量量子数。

最安定状態の項は $^{2S+1}\mathrm{S}_S$ となる[1]。

Hund の規則(1925年)は発見者である Hund 自身がその根拠や機構をほとんど説明しなかったために経験則と呼ばれることが多いが，適用できる系があまりに多いため，その物理的な根拠を解明するためのアイデアが提案されてきた[2]。Hund の規則の第1則について，電子間反発項(式(54))の期待値の相違[3]にもとづく解釈を与えたのは Slater(文献17; 1929年)である。詳しく示すと，2電子原子(たとえば，He)の Hamiltonian は式(52)の H_0 と H_1 にあたるエネルギーについて，

$$H = \overbrace{\underbrace{-\sum_{i=1}^{2}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2}_{T}\ \underbrace{-\sum_{i=1}^{2}\frac{Ze^2}{r_i}}_{V_{\mathrm{en}}}}^{H_0}\ \overbrace{\underbrace{+\frac{e^2}{r_{12}}}_{V_{\mathrm{ee}}}}^{H_1} \tag{83}$$

と書ける(H_2 に対応する磁気的な相互作用は考えない[4])。上式の右辺第1項(T)は2電子の運動エネルギー，第2項(V_{en})は原子核と2電子の引力ポテンシャルエネルギー，第3項(V_{ee})は2電子間の反発ポテンシャルエネルギーである。励起電子配置(たとえば，He の $(1\mathrm{s})^1(nl)^1$)について，2つの原子軌道をそれぞれ，$\phi_{\mathrm{a}} \equiv \phi_{1\mathrm{s}}$，$\phi_{\mathrm{b}} \equiv \phi_{nl}$ と表すと，1重項状態と3重項状態のエネルギー，つまり，式(83)の期待値はそれぞれ

$$^1E = \underbrace{h_{\mathrm{a}} + h_{\mathrm{b}}}_{T+V_{\mathrm{en}}\text{由来}} + \underbrace{\langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}\rangle + \langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{b}}\phi_{\mathrm{a}}\rangle}_{V_{\mathrm{ee}}\text{由来}} \tag{84}$$

$$^3E = \underbrace{h_{\mathrm{a}} + h_{\mathrm{b}}}_{T+V_{\mathrm{en}}\text{由来}} + \underbrace{\langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}\rangle - \langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{b}}\phi_{\mathrm{a}}\rangle}_{V_{\mathrm{ee}}\text{由来}} \tag{85}$$

となり(h_{a}，h_{b} は1電子演算子(式(83)の $T+V_{\mathrm{en}}$)の期待値)，式(84)と(85)の右辺第4項の交換積分 $\langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{b}}\phi_{\mathrm{a}}\rangle$ の2倍だけ3重項のエネルギーが小さい，と解釈できる[5](なお，式(84)と式(85)の右辺第3項 $\langle\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mid \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}\rangle$ はクーロン積分である)。この解釈は，(前述したように)3重項の2電子が Pauli 原理(による Fermi hole)によって1重項の場合よりも近づきにくいという描像に合致していてわかりやすく，現在でも，ほぼすべてのテキストが上記の解釈を記している。しかし，1964 ~ 65年に Davidson(文献18, 19[6])が，He の電子間反発項 V_{ee} の期待値は3重項の方が1重項よりも大きいが，1電子演算子のうち核–電子間引力項 V_{en} の期待値は3重項の方が小さく(＝大きい負値)，後者のエネルギーが電子間反発項の増加を補う以上にエネルギーを低下させる結果，3重項のエネルギーが1重項よりも低くなるという，Slater の解釈を否定する結果を示した。1重項と3重項の軌道関数 $(\phi_{\mathrm{a}}, \phi_{\mathrm{b}})$ が共通であれば，1電子演算子の期待値($h_{\mathrm{a}} + h_{\mathrm{b}}$)は同じになるから，Davidson の解釈は一見不可解である。しかし，1重項と3重項の1電子軌道をそれぞれ最適化すると，3重項を構成する外側の軌道(外殻軌道)が1重項の外殻軌道よりも核に向けて収縮し，核との間のポテンシャルエネルギーの低下が大きくなり，全体として3重項の方がエネルギー的に低

---

[1] たとえば，N 原子の基底電子配置は $(2\mathrm{p})^3$ であり，基底状態は $^4\mathrm{S}_{3/2}$ である。(基底電子配置から生じる3状態のエネルギー関係は $^4\mathrm{S} < {}^2\mathrm{D} < {}^2\mathrm{P}$ である。)なお，$2S+1 = 2l+2$ である。

[2] Hund の規則は基底電子配置で生じる項を対象としており，励起電子配置に適用すべきではない。しかし，1990年代に Hund の規則の拡張が行われ，2電子系の励起電子配置で生じる項のエネルギー関係をかなり正確に予測できるようになった。Hund の規則の拡張については**付録6**を参照。

[3] 言い替えると，交換積分の相違。

[4] 原子内の磁気的相互作用は静電的相互作用に比べて3 ~ 4桁小さいので，無視しても(ここでの議論の)一般性は失われない(文献24)。

[5] 言い換えると，3重項の方が電子反発エネルギーが小さい。

[6] 文献18は正味2ページ強，文献19はわずか1ページという分量であるがインパクトの大きい論文である。Davidson は文献18, 19でビリアル定理にもとづいて計算結果を検討している。

くなることが明らかになった[1]。外側の軌道が収縮すると内側の軌道との電子間反発が大きくなるので，3重項の方が電子間反発 V_{ee} が大きいという結果とも一致する。

Davidson の報告[2]以降，さらに高精度の計算が行われ，Slater の解釈が誤りであることを決定的にしたのは，2004年以降に発表された，東北大学金属材料研究所のグループによるビリアル定理(virial theorem)を満たす高精度量子計算である。詳細については，同グループによる秀逸な記事(文献20 ~ 22)を参考にしていただき[3]，以下で，同文献に記されているエッセンスを紹介する。

上記研究グループが明らかにした一般的な高スピン状態の安定化機構は，

- -

高スピン状態(項)では Fermi hole が多く発生し，核電荷遮断効果が低下するため，最外殻電子は核からの引力を強く受け，核に向かって収縮する。この収縮の結果，内殻電子は核電荷遮断を受けることになり膨張する。この収縮と膨張の結果，全体として電子間反発エネルギー V_{ee} は(正で)増加するが，V_{ee} の増大よりも核–電子間引力エネルギー V_{en} の方が(負で)大きいために，高スピン状態(項)のエネルギーが低スピン状態(項)よりも低くなる。

- -

である。上記研究グループが重視したビリアル定理は「Coulomb 相互作用する多粒子系が定常状態にあるとき，$2T + V = 0$ (T は系の全運動エネルギーの時間平均 ($T \geq 0$)，V は系の全ポテンシャルエネルギーの時間平均)が成り立つ」という普遍的な定理である[4]。この定理にもとづいて高スピン状態の安定化を表現すると，「全体として電子分布が核に向かって収縮すると，系の全ポテンシャルエネルギーが減少し($\Delta V < 0$)，全運動エネルギーは増加する($\Delta T > 0$)。ビリアル定理により $\Delta V = -2\Delta T$ が成り立つから，系の全ポテンシャルエネルギーは運動エネルギー増加の2倍分減少する。系の全エネルギーは $E = T + V$ であるから，E の変化は $\Delta E = \Delta T + \Delta V = -\Delta T = \Delta V/2 < 0$ となり，より安定な定常状態(高スピン状態)に至る」と説明できる。V_{ee} は反発(正値)であるから，系のポテンシャルエネルギーを減少させるのが引力(負値)の V_{en} であることは考えてみれば自然である[5]。また，He 様原子の3重項状態の軌道が1重項状態よりも収縮する理由を明らかにする研究については文献23, 24に解説されている。

Hund の第2則については規則の記述のみで，原因等にふれていないテキストも多いが，いくつかのテキストは，「複数の電子が核の周囲を同方向に周回すると軌道角運動量 L が大きくなり接近する機会も減るが，逆方向に周回すると，軌道角運動量 L が小さくなり接近する機会が増加する。したがって，L が大きい状態ほど電子間反発エネルギーが小さくなるので安定になる」と記している。しかし，これはかなり定性的な説明であり，軌道を電子の周回運動に置き換えるのはあまりにも古典的である。東北大学の研究グループは第2則の原因を探るために，炭素原子の配置 $(2p)^2$ から生じる3つの項 ^3P，^1D，^1S について次の2種類の計算を比較している(文献22)。

(a) すべての項に共通の軌道関数を用いたエネルギー計算
(b) 項ごとに軌道関数を最適化したエネルギー計算

(a)の場合，当然ながら T と V_{en} の期待値はすべての項で同じ値であるが，V_{ee} の期待値(正値)は $^3P < {}^1D < {}^1S$ の順になり，全エネルギーもこの順になる。一方，(b)の場合，すべての項で T お

---

1 つまり，軌道 ϕ_a，ϕ_b が1重項と3重項で異なる形(電荷分布)をもつ。
2 Davidson(文献18, 19)は Hatree–Fock 法により計算した。
3 上記研究グループは He 以外の原子(C, N, O 原子など)や分子についても，高スピン状態が核–電子間引力項によるエネルギーの低下により安定化することを示している。関連する学術論文は文献20 ~ 22に記されている。
4 ビリアル定理については付録5参照。
5 分子や固体では，ポテンシャルエネルギーに核間反発エネルギー V_{nn} も含まれるが，これも正値(反発)であるから $\Delta V < 0$ となるためには $|\Delta V_{en}| > |\Delta V_{ee} + \Delta V_{nn}|$ でなければならない。

よびV_{ee}の期待値(いずれも正値)の和は^{1}S，^{1}D，^{3}Pの順に増加するが，その増加を打ち消す以上に負値のV_{en}が減少し，結果的に全エネルギーについて^{3}P < ^{1}D < ^{1}Sという順になる。(a)でも(b)でも同じ全エネルギー順が得られており，Slaterの解釈に合致する(a)でも問題がないように見えるが，(a)の計算では系が満たすべきビリアル定理が成立していないという欠陥がある((b)の計算では完璧に成立している)。したがって，ビリアル定理を満たす(b)の計算が真の姿を反映しており，第2則もFermi holeにより電子が互いに離れて周回するという古典的なイメージではなく，第1則と同様の機構($T+V_{ee}$の増加をV_{en}の減少が上回る)で解釈することができ，同じSをもつ項であればLが大きいほどV_{en}の減少が大きいことが第2則の要因といえる。

第3則は磁気的な相互作用(スピン-軌道相互作用)のH_2による結果であり，相対論的効果にもとづいているが，観測される準位の分裂は比較的簡単な式(後述)で正確に予測することができる。

なお，Hund の規則は「同じエネルギーをもつ軌道に電子が配置する場合，可能な限りスピンが平行になるように配置される」と表現されることも多いが，この表現は，第1則を満たすように電子を配置する方法で言い換えたにすぎない。また，電子はスピンによって磁石の性質(磁気モーメント)をもち, 原子内の磁場と同じ方向を向くと安定なので, 同じ軌道に配置される際, スピンの向きが揃う方が安定である，と説明している成書もある。しかし，Hundの規則を解釈するためのHamiltonian(式(83))には磁気的相互作用は含まれておらず[1], V_{ee}の交換積分による(古い)解釈でも核-電子間引力(V_{en})による解釈でも，相互作用はすべて静電的な相互作用(Coulomb相互作用)であるから，磁気的相互作用による解釈は誤りである。

H_2はスピン-軌道相互作用を表しており，

$$H_2 = \sum_{i,j}^{N} \xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \approx A\left(\sum_i \boldsymbol{l}_i\right)\left(\sum_j \boldsymbol{s}_j\right) = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{86}$$

と書くことができるが[2],

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq 0, \quad [\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq 0 \tag{87}$$

であるために(証明は**付録1(d)**)，HにH_2が含まれると，M_LもM_Sも状態を記述する量子数として適当ではなくなる。しかし，$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$を合成して

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{88}$$

を作ると，$\boldsymbol{J}$は,

$$[\boldsymbol{J}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0 \tag{89}$$

を満足するから(証明は**付録1(f)**)，系の記述に量子数Jが使える。$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$はHamiltonianと可換ではなくなったが，$\boldsymbol{L}^2$と$\boldsymbol{S}^2$は(まだ Hamiltonian と)可換なので($\because$ $[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$, $[\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$ (証明は**付録1(e)**))[3], $H = H_0 + H_1 + H_2$の固有関数は, 演算子$\boldsymbol{L}^2$，$\boldsymbol{S}^2$，$\boldsymbol{J}^2$, J_zに共通な固有関数となるように決められる。したがって, 系の状態を記述する量子数は, n, L,

---

[1] Hundの規則が成り立つ条件は

核-電子間引力，電子間反発 >> スピン-軌道相互作用 >> その他の相互作用

である。

[2] Aはスピン-軌道結合定数(spin-orbit coupling constant)と呼ばれる。

[3] $\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$はHamoltonianと可換ではない(から，量子数M_LとM_Sはよい量子数ではない)が，$\boldsymbol{L}^2$と$\boldsymbol{S}^2$はHamiltonianと可換であるから，量子数LとSはよい量子数である。

S, J, M_Jとなり，このうちエネルギーに関係するものは n, L, S, Jである。$\boldsymbol{J}^2$の固有値は

$$\langle L S J M_J \mid \boldsymbol{J}^2 \mid L S J M_J \rangle = \hbar^2 J(J+1) \tag{90}$$

で与えられる。同時に，

$$\langle L S M_L M_S \mid \boldsymbol{L}^2 \mid L S M_L M_S \rangle = \hbar^2 L(L+1) \tag{91}$$

$$\langle L S M_L M_S \mid \boldsymbol{S}^2 \mid L S M_L M_S \rangle = \hbar^2 S(S+1) \tag{92}$$

も成り立っている。ここで，H_2によって新たに生じる分裂の大きさを見積もってみよう。必要なのは，

$$H_2 = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{93}$$

の固有値である。$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$より，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}^2 &= \boldsymbol{L}^2 + \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}^2 \\ &= \boldsymbol{L}^2 + \boldsymbol{S}^2 + 2\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \end{aligned} \tag{94}$$

ここで，$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$の交換関係$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{S}] = 0$を利用した。同式より

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{S}^2) \tag{95}$$

であるから，

$$\boxed{A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]} \tag{96}$$

となる。たとえば，^{3}P 状態の場合，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling を考慮すると$^3\mathrm{P}_2$, $^3\mathrm{P}_1$, $^3\mathrm{P}_0$の3つの状態ができるが，それぞれについて，

$$^3\mathrm{P}_2:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}[2(2+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = A \tag{97}$$

$$^3\mathrm{P}_1:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}[1(1+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -A \tag{98}$$

$$^3\mathrm{P}_0:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}[0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -2A \tag{99}$$

となり，$A > 0$ (正常多重項)の場合には図5のように分裂する。A の正負は軌道を占有している電子の数によって決まり，等価電子数が軌道の半分より多いときには$A < 0$となり，いわゆる逆転多重項としてJによるエネルギーの高低の順番が逆になる[1]。なお，隣り合うJのレ

[1] p 軌道の場合，電子2個以下であれば半分未満で，電子4個以上であれば半分より多い。d 軌道の場合，電子4個であれば半分未満で，電子6個以上であれば半分より多い。

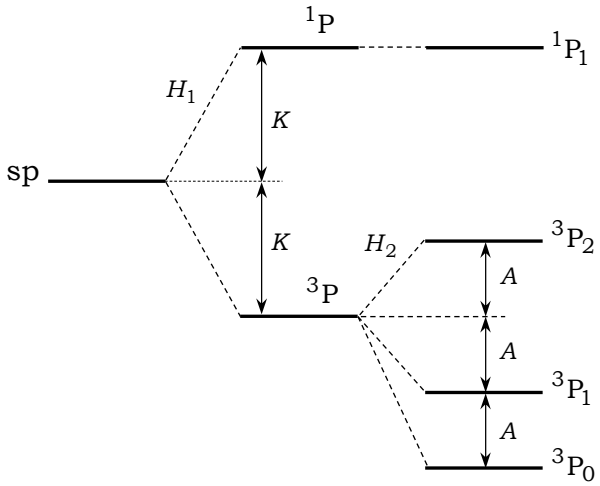

図5. 2電子系(sp)から生じる項(term)とスピン–軌道
相互作用による分裂

ベル(Jが1つ異なるレベル)間のエネルギー間隔は,

$$\frac{A}{2}[(J+1)(J+2)-J(J+1)] \tag{100-1}$$

$$=\frac{A}{2}[(J^2+3J+2)-(J^2+J)] \tag{100-2}$$

$$=A(J+1) \tag{100-3}$$

となるから，隣合う J の準位間のエネルギー間隔は J に比例して A だけ増加する。これを Landé の間隔則(Landé interval rule)と呼ぶ。図5の例では，$J=0$ と1の間隔が A であり，$J=1$ と2の間隔が$2A$ となっており，式(100)-3で予測される値と一致している。

以上の議論をまとめると，H_1の追加で L および S の値1組ごとに$(2L+1)(2S+1)$ 重に縮重したエネルギー準位が生じ，この縮重が H_2 によって(部分的に)解け，分裂してできた1本のエネルギー準位は量子数 J によって区別される。このとき1つの J で指定された準位は$2J+1$ 重に縮重している。さらに, この$2J+1$ 縮重は外部磁場による Zeeman 効果によって解ける。演算子 H_1と H_2の大小関係にふれなかったが，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling が適切な描像となるのは，$H_1 >> H_2$ の場合である。つまり，H_1により，エネルギー準位の基本骨格が L と S で決まった状態に小さい摂動の H_2が加わり，J による分裂が生じる。この大小関係が逆転して $H_1 << H_2$ となると，Hamiltonian は近似的に

$$H \approx H_0 + H_2 = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \tag{101}$$

の形になる[1]。異なる電子間の相互作用がきわめて小さくなった状態であるから，H_2については，(もともと小さい)異なる電子間のスピン-軌道相互作用が完全に無視できて，

$$\sum_{i,j}^{N} \xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \approx \sum_{i}^{N} \xi_i \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i \tag{102}$$

となり，Hamiltonian は1電子型の和になる。

$$[\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i] \neq 0, \quad [\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i] \neq 0 \tag{103}$$

となることに応じて，各電子ごとに$\boldsymbol{l}_i$と$\boldsymbol{s}_i$を合成し，

$$\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{l}_i + \boldsymbol{s}_i \quad \text{つまり，} \quad j_i = l_i \pm 1/2 \tag{104}$$

を定義する。全角運動量$\boldsymbol{J}$は$\boldsymbol{j}_i$の合成で作られ，

$$\boldsymbol{J} = \sum_i \boldsymbol{j}_i \tag{105}$$

で表される。この状況を$\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling と呼ぶ[2]。$H = H_0 + H_2$の固有関数は，演算子$\boldsymbol{j}_i^2$，$\boldsymbol{J}^2$，J_zに共通な固有関数となるように決められる。このとき，$\boldsymbol{j}_i^2$および$\boldsymbol{J}^2$の固有値は

$$\langle l_i\, s\, j\, m_j \,|\, \boldsymbol{j}_i^2 \,|\, l_i\, s\, j\, m_j \rangle = \hbar^2 j_i (j_i + 1) \tag{106}$$

$$\langle L\, S\, J\, M_J \,|\, \boldsymbol{J}^2 \,|\, L\, S\, J\, M_J \rangle = \hbar^2 J (J + 1) \tag{107}$$

で与えられ，系の状態を記述する量子数は n, l_i, s, j_i, m_{ji}, J, M_J となるが，このうち系全体のエネルギーに関係するものは n, Jである。原子番号の増大にともなってH_2の寄与は急激に増大する。軽い分子では$H_1 >> H_2$の近似が成立し，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling の扱いがよい近似であるが，重い原子では(Ge, Sn, Pb あたりから)H_1と H_2が同程度の大きさとなり，基底状態の配置では，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling と$\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling の中間的な状態になる。

Hamiltonian の中身によって，交換関係，代表的固有値関係および固有関数を表す量子数をまとめると表2に示したようになる。1つの原子でも，電子状態によって$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling と$\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling のいずれの描像が適当か異なる場合もある。たとえば，Pb の場合，基底状態では $\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling がそれほど起きていないにもかかわらず励起状態ではほぼ完全に $\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling 状態にある。これは，励起された電子と他の電子との相互作用が弱く，他電子との相互作用よりも自分自身の $\boldsymbol{l}$ および $\boldsymbol{s}$ の間の相互作用が大きくなり，先に $\boldsymbol{j}$ を形成してしまうからである。以上を図式的にまとめると次のようになる。

---

[1] ここでも Hamiltonian を電磁気の Gauss 単位系で表している。Gauss 単位系の式を MKSA 系に変換するには，e^2 を $e^2/(4\pi\varepsilon_0)$ に置き換えればよい(ε_0 は真空の誘電率)。

[2] $\boldsymbol{jj}$-coupling あるいは$(\boldsymbol{j}, \boldsymbol{j})$ coupling と記す場合もある。

表2. Hamiltonian の変化に対応する交換関係と固有値，固有関数

Hamiltonian H	Hと可換な演算子	固有値	固有関数
H_0	$\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{s}_i, \boldsymbol{l}_i^2, \boldsymbol{s}_i^2, l_{iz}, s_{iz}$	$\langle \boldsymbol{l}_i^2 \rangle = \hbar^2 l_i(l_i+1)$ $\langle \boldsymbol{s}_i^2 \rangle = (3/4)\hbar^2$	$\lvert n\, l_i\, s_i\, m_{l_i}\, m_{s_i} \rangle$
$H_0 + H_1$	$\boldsymbol{L}, \boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, L_z, S_z$	$\langle \boldsymbol{L}^2 \rangle = \hbar^2 L(L+1)$ $\langle \boldsymbol{S}^2 \rangle = \hbar^2 S(S+1)$	$\lvert n\, L\, S\, M_L\, M_S \rangle$
$H_0 + H_1 + H_2$ $(H_1 >> H_2)$	$\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{J}, J_z$	$\langle \boldsymbol{J}^2 \rangle = \hbar^2 J(J+1)$	$\lvert n\, L\, S\, J\, M_J \rangle$
$H_0 + H_2$ $(H_1 << H_2)$	$\boldsymbol{l}_i^2, \boldsymbol{s}_i^2, \boldsymbol{j}_i, \boldsymbol{j}_i^2, j_{iz}$ (系全体は$\boldsymbol{J}, \boldsymbol{J}^2, J_z$)	$\langle \boldsymbol{j}_i^2 \rangle = \hbar^2 j_i(j_i+1)$	$\lvert n\, l_i\, s_i\, j_i\, m_j \rangle$

$$\begin{matrix} l_1, l_2 \\ s_1, s_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{Coulombic}} L, S \xrightarrow{\text{spin-orbit}} J$$

$$\begin{matrix} l_1, l_2 \\ s_1, s_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{spin-orbit}} \begin{matrix} j_1 \\ j_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{Coulombic}} J$$

3.2 分子(2原子分子)

分子でも，電子の軌道やスピンの角運動量にともなう磁気モーメントが角運動量間のさまざまな相互作用を引き起こしている状況は同じである。分子の場合は，さらに分子(全体としての)回転による磁気モーメントも相互作用の原因になりうる。相互作用(＝カップリング)は相互作用している両方の角運動量の合成ベクトルまわりの歳差運動を引き起こし，その歳差運動の周波数は，前節で述べたように，分裂でできあがる準位間のエネルギー間隔によって決まる。したがって，カップリングが強いほどエネルギー間隔が広く，(古典論的には)歳差運動が速い。

まず，分子全体が回転していない(＝原子核が静止している)状況を考えよう。原子の中の電子は，1個の原子核(正電荷)が作る球対称な電場の中で運動し，全電子軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ をもつが，2原子分子の中の電子は，2個の原子核が作る核間軸方向に軸対称な電場の中を運動する。これは，原子に外場としての電場がかかった状況と同じであるから，Stark 効果により，べ

クトル $\boldsymbol{L}$ は核間軸方向に空間量子化され複数の状態に分裂する[1]。その結果，$\boldsymbol{L}$ の核間軸方向の射影成分である大きさ $\hbar\Lambda$ の角運動量 $\boldsymbol{\Lambda}$ が生じる。Λ は核間軸方向の角運動量量子数であり，次の値をとる。

$$\Lambda = 0, 1, \cdots, L \tag{108}$$

量子数 Λ が0以上の整数値として定義されるのは，分裂の原因が電場にもとづく相互作用(Stark 効果)だからである。磁気的相互作用(Zeeman 効果)の場合は，1つの L が $2L+1$ 個の状態に分裂するが，電場による相互作用(Stark 効果)の場合は，分裂後，大きさが同じで互いに逆向きの角運動量に対応する $+\Lambda$ と $-\Lambda$ の状態は同じエネルギーをもっており，2重に縮重する[2]。これが，量子数 Λ が0以上の整数値しかとらない理由である。2原子分子においても，分子軸方向の角運動量 $\boldsymbol{\Lambda}$ の起源である全電子軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ の分子軸まわりの歳差運動の周波数は，隣接する量子準位間(電子状態間)のエネルギー差で決まる。Λ の変化の単位が1であるから，(原理的には)ベクトル $\boldsymbol{L}$ の歳差運動の周波数は，隣り合う Λ，つまり隣り合う(最も近い他の)電子状態までのエネルギーを電磁波のエネルギーに換算して得られる周波数に等しいことになる。現実には，Λ で区別される電子状態のエネルギーは等間隔ではないが[3]，隣り合う状態間のエネルギーの電磁波換算周波数が歳差運動の周波数に対応することは，古典論的描像としては正しい。

分子の全電子スピン $\boldsymbol{S}$ については，$\boldsymbol{S}$ に起因する磁気モーメントが上記の核間軸方向の角運動量 $\boldsymbol{\Lambda}$ に起因する磁場(磁気モーメント)との磁気的相互作用(Zeeman 効果)により分子軸まわりに歳差運動する[4]。このスピン-軌道相互作用[5]による分裂は次式で表される。

$$T = T_0 + A\Lambda\Sigma \tag{109}$$

ここで，T は分裂後の準位エネルギー[6]，T_0 は相互作用がない($\boldsymbol{S}$ が分子軸($\boldsymbol{\Lambda}$)とカップルしない)ときのエネルギー，A はスピン–軌道相互作用定数[7]，Σ はスピン角運動量の分子軸方向の成分の大きさ($\hbar\Sigma$)を決める量子数で，次式の値をとる。

$$\Sigma = -S, -S+1, \cdots, S-1, S \tag{110}$$

S の分裂で生じた Σ が(Λ とは違って)負値もとるのは，S の分裂が磁気的相互作用(Zeeman 効果)にもとづいており，$2S+1$ 個の状態がすべて異なるエネルギーをもつからである。Σ の変化の単位が1であるから，式(109)と式(110)より，分子のスピン-軌道分裂(＝ゼロでない Λ をもつ状態でのスピン-軌道分裂)によりできる準位のエネルギーは等間隔であり[8]，隣り合う

---

1 この状況を「角運動量 $\boldsymbol{L}$ の分子軸とのカップリング」と表現することが多い。

2 $\Lambda = 0$ の場合は無縮重(状態は1つのみ)である。

3 実際の電子状態のエネルギー位置は電子軌道運動のエネルギー分裂だけで決まっているわけではなく，同じ Λ をもつ電子状態間の反発などにより変化を受けている。

4 この状況を「角運動量 $\boldsymbol{S}$ の分子軸とのカップリング」と表現することが多い。

5 スピン-軌道相互作用と呼ばれるが，言葉のままのスピン($\boldsymbol{S}$)と軌道($\boldsymbol{L}$)の相互作用ではなく，$\boldsymbol{L}$ から核間軸方向に生じた $\boldsymbol{\Lambda}$ による磁気モーメントと $\boldsymbol{S}$ の間の磁気的相互作用である。

6 T は term value の頭文字に由来する。

7 スピン-軌道分裂定数あるいはスピン-軌道結合定数とも呼ばれる。

8 原子の場合，スピン-軌道相互作用による分裂の間隔は等間隔ではなく，量子数 J に比例して大きくなるから(Landé の間隔則)，原子と分子ではスピン-軌道相互作用の結果生じる分裂の様子は異なる。

スピン-軌道準位の間隔は$A\Lambda$となる[1]。文献2, p. 91に式(125)として書かれている式

$$\frac{\partial T}{\partial \Sigma} = A\Lambda \tag{111}$$

は式(109)から容易に導出できるが，この式も，単位Σあたりのエネルギーの変化分が$A\Lambda$であることを表している。相互作用定数 A は通常，波数単位(cm^{-1})で与えられるから，$A\Lambda$も波数単位となるが，その値は，ベクトル $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動の周波数を波数に変換した値である。したがって，周波数(s^{-1})に換算するならば，$cA\Lambda$となる(cは光速)。

原子核の回転，つまり分子全体としての回転運動があると，分子軸の全角運動量まわりの歳差運動が生じるため，ベクトル $\boldsymbol{S}$ の分子軸とのカップリングが影響を受ける[2]。分子回転が速くなり，分子軸が全角運動量 $\boldsymbol{J}$ のまわりを歳差運動する速度(周波数ν_J)がベクトル $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動(周波数ν_S)よりも速くなると($\nu_S < \nu_J$)，ベクトル $\boldsymbol{S}$ と分子軸とのカップリングが弱くなる[3]。その結果，高い回転準位ほど，スピン-軌道相互作用による分裂幅が小さくなる[4]。ただし，ベクトル $\boldsymbol{L}$ の分子軸とのカップルが非常に弱い状況では(典型例は$\Lambda = 0$の場合)，分子軸方向の磁場が非常に弱いので，ベクトル $\boldsymbol{S}$ は分子軸とカップルせず[5]，分子回転によって生じる磁気モーメントとベクトル $\boldsymbol{S}$ が磁気的相互作用(Zeeman 効果)してスピン多重度分の分裂が生じるが[6]。この分裂は，相互作用のもとになる磁気モーメントが分子回転に由来しているので，分子回転が速いほど大きい[7]。

分子全体の回転はベクトル $\boldsymbol{L}$ の分子軸とのカップリングにも影響する。分子回転が速くなり，分子軸の全角運動量まわりの歳差運動が速くなると，ベクトル $\boldsymbol{S}$ と同様に，ベクトル $\boldsymbol{L}$ の分子軸とのカップリングが弱くなるためにΛの2重縮重が解けて，Λ-type doubling(または Λ-splitting)と呼ばれる(小さな)分裂が生じる。分子が速く回転するほど，$\boldsymbol{L}$ と分子軸のカップリングが弱くなるので，高い回転準位ほどΛ-type doubling の分裂幅は大きくなる[8]。ベクトル $\boldsymbol{L}$ が完全に分子軸とカップルしなくなると$\boldsymbol{\Lambda}$はなくなってしまうが(これを，L uncoupling と呼ぶ)，そこまでに至らない状況でΛ-type doubling が生じる。

以上の議論をまとめると，さまざまな角運動量ベクトルの歳差運動は，電場や磁場による

---

[1] スピン-軌道相互作用が大きい(相互作用定数 A が大きい)とき，分裂の大きさは回転状態(つまり，量子数 Jや N)には依存しない。この状況が Hund's case (a)である。

[2] さらに古典論的に記述すると，ベクトル $\boldsymbol{S}$ の歳差運動の軸である分子軸自身が全角運動量まわりで高速に歳差運動するために，ベクトル $\boldsymbol{S}$ が分子軸の動きに(追いつけなくなり)カップルしにくくなる，と表現できる。

[3] これは spin uncoupling(または S uncoupling)と呼ばれる。

[4] これが，分子回転による Hund's case (a)から case (b)への移行である。分子回転が速いほど影響は大きく，結果的に，高回転準位ほど，よい量子数が Jから Nに移行する。

[5] この状況が Hund's case (b)であり，スピン-軌道分裂は生じない。

[6] これを，スピン-回転(spin-rotation)相互作用と呼ぶ。古くは，スピン2重項状態の場合のこのタイプの分裂はρ-type doubling と呼ばれた。

[7] 電子状態 $^2\Sigma$ の場合, 回転量子数 N の準位の分裂幅は $\gamma(N+1/2)$ で表される。γ はスピン分裂定数(spin-splitting constant)またはスピン結合定数(spin-coupling constant)と呼ばれる。

[8] 文献1, Vol. 1には，Hund's case (a)の $^2\Pi$ と $^3\Pi$ 状態について，$^2\Pi$ 状態の場合，$^2\Pi_{1/2}$ での分裂幅は Jに比例し，$^2\Pi_{3/2}$ では J^3 に比例する。$^3\Pi$ 状態の場合は，$^3\Pi_0$ での分裂幅は J^0 に比例，つまり，定数(Jに依存しない)，$^3\Pi_1$ では $J(J+1)$ に比例，$^3\Pi_2$ では $J^2(J+1)^2$ に比例する，と記されている。また，Hund's case (b)の場合，すべてのスピン多重度の Π 状態の分裂幅は $J(J+1)$ に比例し，Δ 状態では $J^2(J+1)^2$ に比例するが，Δ 状態の場合，分裂幅自身の大きさは無視できるほど小さい，と記されている。

モーメント量へのトルクがその原動力であり，複数の歳差運動の速さ(周波数)の大小関係(つまり，量子数で記述されるエネルギー準位間隔の大小)が，角運動量間のカップリング(相互作用)の大小を決定付けていると結論できる。なお，歳差運動の周波数の具体的な数値にもとづいた議論は，次節以降で歳差運動の力学的な記述を完了したのち，§6で行う。

§4 全角速度ベクトルの分子軸まわりの歳差運動

ここからは，対称こまの分子軸の全角運動量ベクトルまわりの歳差運動と分子軸自身の回転問題を考える。言い換えると，§0で述べた，Herzberg Vol. II, p. 23を読む際に生じた3つの疑問点

[1] 同書には，全角運動量まわりの分子軸の歳差運動の回転周波数が$|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_{\mathrm{B}})$で与えられているが，なぜ全角運動量$\boldsymbol{P}$と慣性モーメント$I_{\mathrm{B}}$だけで与えられるのか。

[2] 分子軸自身の回転周波数が

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_{\mathrm{A}}}-\frac{1}{I_{\mathrm{B}}}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{112}$$

で与えられているが，分子軸まわりの角運動量が$\boldsymbol{P}_z$であり，その軸まわりの慣性モーメントがI_{A}であるにもかかわらず，なぜ，$\boldsymbol{P}_z$を$2\pi I_{\mathrm{A}}$で割るだけではなく，I_{B}の影響を差し引く必要があるのか。

[3] Herzberg Vol. II の図(Fig. 7)について記されている式

$$\tan\psi = \frac{I_A}{I_B}\tan\theta \tag{113}$$

がなぜ成立するのか(θは全角運動量と分子軸のなす角，ψは全角速度ベクトル(後述)と分子軸のなす角)。

の解決に向けて進んでいく。

まず，座標系の一般論から始めることにしよう。Newton の運動方程式「$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a}$」が成立する座標系を「慣性系」と呼ぶ。当然ながら，静止座標系(空間座標系)は Newton の法則が成り立つので慣性系の1つである。

＜平行移動座標系＞

静止座標系で見た空間のある点の位置ベクトルを$\boldsymbol{R}$とし，この静止系の原点を$\boldsymbol{r}_0$だけ平行移動した位置関係にある別の静止座標系で同じ点を見た位置ベクトルを$\boldsymbol{r}$とすると，$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r}$が成立する。速度については，両辺を時間で微分して，$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{v}$が得られ($\boldsymbol{r}_0$は時間に依存しない)，加速度については$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a}$となる[1]。このことは，平行移動した位置関係にある座標系での運動の観測結果はまったく同じものになることを意味している。

[1] 静止座標系で見た物理量は大文字，回転座標系で見た物理量は小文字で記す。

＜等速度移動座標系＞

静止座標系に対して $\boldsymbol{v}_0$(一定)で移動している座標系の場合には，$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{v}_0 t + \boldsymbol{r}$ という関係が成り立ち，速度については $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{v}$，加速度についてはこれを微分して $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a}$ となる($\boldsymbol{v}_0$は時間に依存しない)。加速度が同じであれば，両方の座標系での Newton の運動方程式がまったく同じになり，物理学の基本法則は2つの座標系で何ら変わりがないことを意味している。これを「ガリレイ(Galilei)の相対性原理」とよび，このような座標変換を「ガリレイ変換」と呼ぶ。

＜加速度移動座標系＞[1]

座標系の移動速度が一定でない場合，時間に依存する移動速度を $\boldsymbol{v}_0(t)$ と書くと，$\boldsymbol{R} = \int \boldsymbol{v}_0(t)\mathrm{d}t + \boldsymbol{r}$ であり，この微分から，速度について $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{v}_0(t) + \boldsymbol{v}$，また，加速度について，$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a}_0 + \boldsymbol{a}$ となる。移動座標系における運動方程式を立てると，$m\boldsymbol{a} = m\boldsymbol{A} - m\boldsymbol{a}_0 = \boldsymbol{F} - m\boldsymbol{a}_0$ となり，見かけの力 $-m\boldsymbol{a}_0$ が生じる。

次に，運動している座標系として図6のような回転座標系を考える(回転運動も加速度運動であるから回転座標系も加速度移動座標系の1つである)。静止座標系 (X, Y, Z) と原点を共有し，(ある瞬間に)角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で回転をしている回転座標系 (x, y, z) を考える(必ずしも等速回転である必要はなく，ある瞬間の角速度が $\boldsymbol{\omega}$ であるとする)。回転軸上の点 O を原点として空間の点 P(静止座標系の位置ベクトル $\overrightarrow{\mathrm{OP}} = \boldsymbol{r}$)[2]において静止座標系での速度 $\boldsymbol{V}$ で動く物体が回転座標系でどのように記述されるか(＝見えるか)，という問題を考えてみよう。

静止座標系でのベクトル $\boldsymbol{r}$ は，

$$\boldsymbol{r} = X\boldsymbol{e}_X + Y\boldsymbol{e}_Y + Z\boldsymbol{e}_Z \tag{114}$$

であり，同じベクトル $\boldsymbol{r}$ が回転座標系 (x, y, z) の単位ベクトル $\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$，$\boldsymbol{e}_z$ によって，

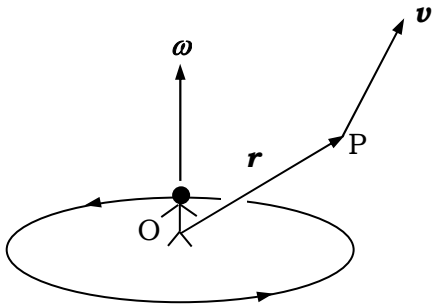

図6．回転座標系

[1] 平行移動座標系や等速度移動座標系は静止座標系と同様に，力を受けない物体は静止しているか等速直線運動する座標系は慣性系と呼ばれ，加速度移動座標系は非慣性系と呼ばれ，実際に物体にはたらいている力以外に見かけの力がはたらくように見える。

[2] 静止座標系と回転座標系の原点は同じなので，点 P の位置ベクトル $\boldsymbol{r}$ は両座標系に共通である。

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z \tag{115}$$

と書かれる。式(114)と式(115)を時間で微分すると，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{V} = (\dot{X}\boldsymbol{e}_X + \dot{Y}\boldsymbol{e}_Y + \dot{Z}\boldsymbol{e}_Z) \tag{116-1}$$

$$= (\dot{x}\boldsymbol{e}_x + \dot{y}\boldsymbol{e}_y + \dot{z}\boldsymbol{e}_z) + (x\dot{\boldsymbol{e}}_x + y\dot{\boldsymbol{e}}_y + z\dot{\boldsymbol{e}}_z) \tag{116-2}$$

となる[1]。また，回転座標系の単位ベクトルはすべて角速度 $\boldsymbol{\omega}$ で回転しているから，

$$\dot{\boldsymbol{e}}_x = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{e}_x,\quad \dot{\boldsymbol{e}}_y = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{e}_y,\quad \dot{\boldsymbol{e}}_z = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{e}_z \tag{117}$$

が成り立つので(式(7)参照)，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{V} = (\dot{x}\boldsymbol{e}_x + \dot{y}\boldsymbol{e}_y + \dot{z}\boldsymbol{e}_z) + \boldsymbol{\omega}\times(x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z) \tag{118-1}$$

$$= (\dot{x}\boldsymbol{e}_x + \dot{y}\boldsymbol{e}_y + \dot{z}\boldsymbol{e}_z) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}) \tag{118-2}$$

を得る。式(118)-2の第1項は回転座標系での速度に対応するから $\boldsymbol{v}$ で表すと，

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{v} + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}) \tag{119}$$

となるから，回転座標系で見た点 P にある物体の速度は

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{V} - (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}) \tag{120}$$

で表される。もし，静止座標系でみた物体が止まっていれば($\boldsymbol{V} = 0$)，回転座標系でこの物体を見ると，

$$\boldsymbol{v} = -(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}) \tag{121}$$

という速度で運動しているように見える。$\boldsymbol{\omega}$ の角速度をもつ回転座標系の観測者にとっては，回転している自分とは逆方向に回転しているように見えるという意味であるから，当たり前と言えば当たり前であるが，静止座標系で止まっているものが速度 $\boldsymbol{v}$ で動くように見えるということは，本来，力を受けていないものに力(＝見かけの力)がはたらいているように見えることを意味している。その見かけの力の中身を明らかにするために，式(116)-2

$$\boldsymbol{V} = (\dot{x}\boldsymbol{e}_x + \dot{y}\boldsymbol{e}_y + \dot{z}\boldsymbol{e}_z) + (x\dot{\boldsymbol{e}}_x + y\dot{\boldsymbol{e}}_y + z\dot{\boldsymbol{e}}_z) \tag{122}$$

を微分して加速度を計算すると(式(119)を微分してもよいように見えるが，$\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{v}$ を構成する座標 (x, y, z) と単位ベクトル $(\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z)$ の両方が時間に依存するので，式(116)-2を微分しなければならない)，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A} = (\ddot{x}\boldsymbol{e}_x + \ddot{y}\boldsymbol{e}_y + \ddot{z}\boldsymbol{e}_z) + (\dot{x}\dot{\boldsymbol{e}}_x + \dot{y}\dot{\boldsymbol{e}}_y + \dot{z}\dot{\boldsymbol{e}}_z)\\ + (\dot{x}\dot{\boldsymbol{e}}_x + \dot{y}\dot{\boldsymbol{e}}_y + \dot{z}\dot{\boldsymbol{e}}_z) + (x\ddot{\boldsymbol{e}}_x + y\ddot{\boldsymbol{e}}_y + z\ddot{\boldsymbol{e}}_z)\end{aligned} \tag{123-1}$$

[1] 空間座標系の単位ベクトル $\boldsymbol{e}_X, \boldsymbol{e}_Y, \boldsymbol{e}_Z$ は時間とともに変化しないが，回転座標の単位ベクトル $\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z$ は時間とともに向きを変える。

$$= \boldsymbol{a} + 2(\dot{x}\dot{\boldsymbol{e}}_x + \dot{y}\dot{\boldsymbol{e}}_y + \dot{z}\dot{\boldsymbol{e}}_z) + (x\ddot{\boldsymbol{e}}_x + y\ddot{\boldsymbol{e}}_y + z\ddot{\boldsymbol{e}}_z) \tag{123)-2}$$

$$= \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + (x\ddot{\boldsymbol{e}}_x + y\ddot{\boldsymbol{e}}_y + z\ddot{\boldsymbol{e}}_z) \tag{123)-3}$$

$$\begin{aligned} &= \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) \\ &\qquad + [x(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_x + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_x) + y(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_y + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_y) + z(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_z + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_z)] \end{aligned} \tag{123)-4}$$

$$\begin{aligned} &= \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + [\dot{\boldsymbol{\omega}} \times (x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z)] \\ &\qquad + [x(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_x) + y(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_y) + z(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_z)] \end{aligned} \tag{123)-5}$$

$$= \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times x\boldsymbol{e}_x) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times y\boldsymbol{e}_y) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times z\boldsymbol{e}_z)] \tag{123)-6}$$

$$= \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + \{\boldsymbol{\omega} \times [\boldsymbol{\omega} \times (x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z)]\} \tag{123)-7}$$

となるから，

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a} + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})] \tag{124}$$

を得る。なお，式(123)-2から(123)-3および式(123)-3から(123)-4，さらに(123)-4から(123)-5への変形には式(117)を用いた。式(124)に m をかけて回転座標系での力 $m\boldsymbol{a}$ を表すと，

$$\boxed{m\boldsymbol{a} = \boldsymbol{F} + (-2m\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}) + (-m\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})]} \tag{125}$$

となり($\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{A}$ である)，見かけの力(静止座標系から回転座標系に変換したために現れた力)が3つ出てくる。右辺第2項は「Coriolis(コリオリ)力」，第4項は日常的にもしばしば経験する「遠心力」である[1]。第3項の力は「横慣性力」と呼ばれ，角速度一定($\dot{\boldsymbol{\omega}} = 0$)の回転座標では現れない。遠心力の方向が回転軸から遠ざかる方向であることは，ベクトル積をとってみるとわかる。ここでも，静止座標系で止まっている物体($\boldsymbol{V} = 0$)を回転座標系で観測した場合を考えてみよう。角速度一定であれば，互いに逆向きの Coriolis 力($-2m\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}$)と遠心力($-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})$)がはたらく(図7)。この Coriolis 力(大きさ $2m\omega v = 2mr\omega^2$ で中心向き)と遠心力(大きさ $mr\omega^2$ で外向き)の和 $mr\omega^2$ の力が中心方向にはたらくことになり，速度 v の運動物体に求心力がはたらいて回転運動しているように見える。静止座標系では，物体は止まっているから何の運動もしていない。なお，式(118)は位置ベクトル $\boldsymbol{r}$ の時間微分を与える式であったが，位置ベクトルに限らず，ベクトルの時間微分はすべて同じ形になるので，任意のベクトル $\boldsymbol{u}$ の時間微分が必要な場合は式(118)-2の形

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}}{\mathrm{d}t} = (\dot{u}_x\boldsymbol{e}_x + \dot{u}_y\boldsymbol{e}_y + \dot{u}_z\boldsymbol{e}_z) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{u}) \tag{126}$$

---

[1] Coriolis 力も台風の目の周囲で空気が流れる方向を決めているという意味では日常的であり，北半球の台風が反時計回り，南半球の台風が時計回りの巻き方をするのは Coriolis 力が原因である。

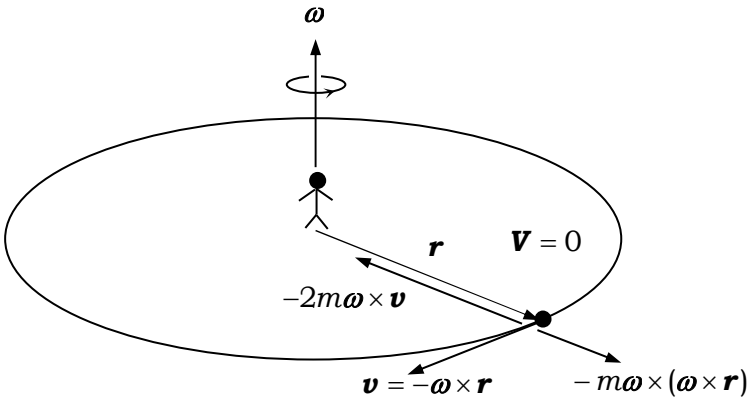

図7. 回転座標系での遠心力および Coriolis 力

を利用すればよい。式(126)の右辺第1項は回転座標の単位ベクトルは時間微分せず，回転座標系での $\boldsymbol{u}$ の各座標の大きさを微分しているから，回転座標系で(一緒に回転しながら)見た $\boldsymbol{u}$ の時間変化を与えている。右辺第2項は回転座標系での見かけの力に由来する $\boldsymbol{u}$ の時間変化である。

さていよいよ，ベクトル量として角運動量を対象にして考えていこう。いま，剛体(多原子分子)がその1点(重心)を固定して運動している状況を考える。ここで注意すべき点は，これから考えるのは「固定**点**まわりの回転」であって「固定**軸**まわりの回転」ではないということである。固定軸まわりの回転では，物体がそれを貫く一本の直線を軸として回転する。その場合，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ はその直線(回転軸)に沿うベクトルとして現れ，また角運動量もその軸まわりの慣性モーメント(I)を角速度($\boldsymbol{\omega}$)にかけたベクトルとして同じ軸上に形成される($\boldsymbol{L}=I\boldsymbol{\omega}$，$\boldsymbol{L}\parallel\boldsymbol{\omega}$)。トルクがはたらかなければ角運動量にも変化がないので，角速度ベクトルも空間の一定方向を向き，回転軸も空間の一定方向に向いたままである。このとき回転軸を物体の慣性主軸の1つにとる必要はない(剛体に対して任意の軸まわりの慣性モーメントは一義的に決まりうる)。一方，固定点まわりの回転では，物体のどこか1点は固定されているが，回転は1本の軸まわりだけでなく3本の軸まわりで行われ，各軸方向の角速度ベクトルの合成の結果として全角速度ベクトルが決まる。角運動量も同様に，各軸方向の角運動量の合成の結果として全角運動量が得られる。

運動している物体の慣性主軸を座標軸とする分子固定座標系(x,y,z)をとり[1]，各軸方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_x$, $\boldsymbol{e}_y$, $\boldsymbol{e}_z$ とする。上述したように，全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ は次式で表される。

$$\boldsymbol{\omega}=\omega_x\boldsymbol{e}_x+\omega_y\boldsymbol{e}_y+\omega_z\boldsymbol{e}_z \tag{127}$$

一方，全角運動量 $\boldsymbol{L}$ は，

$$\boldsymbol{L}=L_x\boldsymbol{e}_x+L_y\boldsymbol{e}_y+L_z\boldsymbol{e}_z \tag{128-1}$$

[1] 座標系の原点は物体の重心である。

$$= I_x\omega_x\boldsymbol{e}_x + I_y\omega_y\boldsymbol{e}_y + I_z\omega_z\boldsymbol{e}_z \tag{128)-2}$$

で表される[1]。$\boldsymbol{\omega}$ と $\boldsymbol{L}$ の式からわかるように，角運動量は各角速度成分ベクトルに各慣性モーメントという“重み”をかけて和をとったものであるから，<u>全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$と全角運動量$\boldsymbol{L}$の方向は一致しない</u>[2]。また，角運動量は，たとえ固定点まわりの回転であっても，トルクがゼロであれば変化しないから，空間の一定方向を向いたまま不変であるが，角速度ベクトル(つまり回転軸)は角運動量とは異なる方向を向き，その成分である，ω_x, ω_y, ω_z に時間依存性があれば，その方向も時間にともなって変化することになる。これが，$\boldsymbol{\omega}$ が瞬間回転軸(instantaneous axis of rotation)と呼ばれる理由である。

任意のベクトル $\boldsymbol{u}$ に対する時間微分(式(126))を参考にして式(128)を時間微分すると，,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = (\dot{L}_x\boldsymbol{e}_x + \dot{L}_y\boldsymbol{e}_y + \dot{L}_z\boldsymbol{e}_z) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) \tag{129)-1}$$

$$= (I_x\dot{\omega}_x\boldsymbol{e}_x + I_y\dot{\omega}_y\boldsymbol{e}_y + I_z\dot{\omega}_z\boldsymbol{e}_z) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) \tag{129)-2}$$

が得られる。これは，角運動量の時間微分であるからトルク $\boldsymbol{N}$ に等しく，トルクを各軸方向の成分で表すと，

$$\boldsymbol{N} = N_x\boldsymbol{e}_x + N_y\boldsymbol{e}_y + N_z\boldsymbol{e}_z \tag{130}$$

と書けるから，

$$(I_x\dot{\omega}_x\boldsymbol{e}_x + I_y\dot{\omega}_y\boldsymbol{e}_y + I_z\dot{\omega}_z\boldsymbol{e}_z) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) = N_x\boldsymbol{e}_x + N_y\boldsymbol{e}_y + N_z\boldsymbol{e}_z \tag{131}$$

が成立する。式(131)左辺第2項の $\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}$ を成分で表すと，

$$\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L} = (\omega_y L_z - \omega_z L_y)\boldsymbol{e}_x + (\omega_z L_x - \omega_x L_z)\boldsymbol{e}_y + (\omega_x L_y - \omega_y L_x)\boldsymbol{e}_z \tag{132)-1}$$

$$= (\omega_y\omega_z I_z - \omega_y\omega_z I_y)\boldsymbol{e}_x + (\omega_x\omega_z I_x - \omega_x\omega_z I_z)\boldsymbol{e}_y + (\omega_x\omega_y I_y - \omega_x\omega_y I_x)\boldsymbol{e}_z \tag{132)-2}$$

$$= (I_z - I_y)\omega_y\omega_z\boldsymbol{e}_x + (I_x - I_z)\omega_x\omega_z\boldsymbol{e}_y + (I_y - I_x)\omega_x\omega_y\boldsymbol{e}_z \tag{132)-3}$$

となり，式(131)を各軸成分ごとに分けると以下の3式になる。

$$\boxed{\begin{aligned} I_x\dot{\omega}_x - (I_y - I_z)\omega_y\omega_z &= N_x && (133)\\ I_y\dot{\omega}_y - (I_z - I_x)\omega_x\omega_z &= N_y && (134)\\ I_z\dot{\omega}_z - (I_x - I_y)\omega_x\omega_y &= N_z && (135)\end{aligned}}$$

[1] ここでの $\boldsymbol{L}$ は軌道角運動量の意味ではなく，剛体としての分子の回転運動の全角運動量である。

[2] このことが $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{\omega}$ の向きが常に一致する固定軸まわりの回転との最大の相違点であるので，日常的に慣れ親しんでいる固定軸まわりの回転をイメージしないよう“努力”する必要がある。

これが，「Euler(オイラー)の運動方程式」[1]と呼ばれるものであり，重心に原点をとり慣性主軸方向に座標軸を設けた分子固定座標系での「固定点(重心)まわりの」回転運動を記述する方程式である[2]。以下では，この運動方程式をもとにして対称物体(対称こま分子)の自由回転を見ていく(言い換えると，この方程式をもとにしてω_x, ω_y, ω_zを得る)。

式(131)は次の形に書き換えると，それぞれの項の意味がわかりやすくなる。

$$I_x\dot{\omega}_x\boldsymbol{e}_x + I_y\dot{\omega}_y\boldsymbol{e}_y + I_z\dot{\omega}_z\boldsymbol{e}_z = \boldsymbol{N} - (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) \tag{136}$$

左辺は分子固定座標系(観測者が分子と一緒に運動するから，分子に固定された3軸(x, y, z)は時間によって向きを変えないので単位ベクトルが時間微分されていない)で見た角運動量$\boldsymbol{L}$の変化であり，右辺第1項は外力によるトルク，右辺第2項は見かけのトルクである。

対称こま分子を対象として，分子軸をz軸にとり，

$$I_x = I_y \equiv I \neq I_z \tag{137}$$

とする。したがって，分子分光学で扱う偏長対称こま(prolate top; $I_\mathrm{A} < I_\mathrm{B} = I_\mathrm{C}$)と偏平対称こま(oblate top; $I_\mathrm{A} = I_\mathrm{B} < I_\mathrm{C}$)については，

$$\text{(prolate)} \qquad I_\mathrm{B} = I_\mathrm{C} = I > I_z = I_\mathrm{A} \tag{138}$$

$$\text{(oblate)} \qquad I_\mathrm{A} = I_\mathrm{B} = I < I_z = I_\mathrm{C} \tag{139}$$

という対応になる[3]。トルクがはたらいていない自由回転を考えると，$N_x = N_y = N_z = 0$であるから，Euler の方程式は次のようになる。

$$I\dot{\omega}_x - (I - I_z)\omega_y\omega_z = 0 \tag{140}$$

$$I\dot{\omega}_y - (I_z - I)\omega_x\omega_z = 0 \tag{141}$$

$$I_z\dot{\omega}_z = 0 \tag{142}$$

まず，最も簡単な式(142)から

$$\dot{\omega}_z = 0 \quad \text{つまり，} \quad \omega_z = \omega_0\text{(定数)} \tag{143}$$

が得られ，<u>慣性主軸z軸(つまり，分子軸)方向の角速度は時間とともに変化しない</u>ことがわかる[4]。式(140)および式(141)は，それぞれ，

$$\dot{\omega}_x = \left(\frac{I - I_z}{I}\right)\omega_0\omega_y \tag{144}$$

---

[1] シンプルな別導出法は**付録2**参照。

[2] ω_x，ω_y，ω_zはベクトル$\boldsymbol{\omega}_x$，$\boldsymbol{\omega}_y$，$\boldsymbol{\omega}_z$の絶対値としての大きさではなく，$\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$，$\boldsymbol{e}_z$方向の角速度の大きさを表すから正値も負値もとることに注意する。

[3] 分子分光学の慣習により，分子の3つの慣性主軸$I_\mathrm{A}, I_\mathrm{B}, I_\mathrm{C}$は，常に$I_\mathrm{A} < I_\mathrm{B} < I_\mathrm{C}$となるように命名する。

[4] 量子論的に表現すると，z軸方向の角運動量L_zの固有値は決定できる，といえ，その大きさは$K\hbar$である(Kはz軸方向の回転量子数)。なお，古典論では$L_z = I_z\omega_z$である。

および

$$\dot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0\omega_x \tag{145}$$

と書ける。式(144)と式(145)の時間微分は，それぞれ，

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I - I_z}{I}\right)\omega_0\dot{\omega}_y \tag{146}$$

および

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0\dot{\omega}_x \tag{147}$$

となる。式(146)に式(145)を代入すると，ω_x に関する2階常微分方程式

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I - I_z}{I}\right)\left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0^2\omega_x = -\left(\frac{I_z - I}{I}\right)^2\omega_0^2\omega_x \tag{148}$$

が得られ，式(147)に式(144)を代入すると，ω_y に関する2階常微分方程式

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\left(\frac{I - I_z}{I}\right)\omega_0^2\omega_y = -\left(\frac{I_z - I}{I}\right)^2\omega_0^2\omega_y \tag{149}$$

が得られる。

$$\Omega \equiv \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0 \tag{150}$$

を定義すると，式(148)および式(149)は，それぞれ，

$$\ddot{\omega}_x = -\Omega^2\omega_x \tag{151}$$

および

$$\ddot{\omega}_y = -\Omega^2\omega_y \tag{152}$$

となる($0 < \Omega^2$)。微分方程式(151)の特性方程式

$$D^2 = -\Omega^2 \tag{153}$$

の解は虚根

$$D = \pm \mathrm{i}\Omega \tag{154}$$

であるから，式(151)の解は次の形に書ける[1]。

$$\omega_x = C\cos(\Omega t + \delta) \tag{155}$$

δ は初期条件で決まる定数(初期位相)である。C も定数であるが，これはあとで決定する。こ

[1] cos 関数または sin 関数いずれでも構わない。

こで注目すべき点は，慣性主軸 x 方向の角速度 ω_x が時間とともに変化する(正負に振動する)ことである[1]。これは，固定軸まわりの回転ではありえないことである[2]。ω_y については，式(144)を ω_y について変形した

$$\omega_y = -\frac{1}{\left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0}\dot{\omega}_x = -\frac{1}{\Omega}\dot{\omega}_x \tag{156}$$

に式(155)の時間微分

$$\dot{\omega}_x = -C\Omega\sin(\Omega t + \delta) \tag{157}$$

を代入して，

$$\omega_y = C\sin(\Omega t + \delta) \tag{158}$$

を得る。したがって，ω_x と同様に慣性主軸 y 軸方向の角速度 ω_y も時間とともに変化する[3](正負に ω_x と同じ振幅で振動する)。ω_x と ω_y が位相差90°の sin, cos 関数であるから，ω_x と ω_y の動き(つまり，ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の先端の動き)を x-y 平面上で見ると(x-y 平面上への射影として見ると)，半径 C の円上を時間とともに角速度 Ω で回転する運動(＝歳差運動)となる。この半径 C は $\omega_x^2 + \omega_y^2 = C^2$ (定数)で与えられる。また，全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_x \boldsymbol{e}_x + \omega_y \boldsymbol{e}_y + \omega_z \boldsymbol{e}_z \tag{159}$$

の大きさ ω は，

$$\omega = |\boldsymbol{\omega}| = \sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2} = \sqrt{C^2 + \omega_0^2} \tag{160}$$

である。ω_z が一定値(ω_0)であるから，全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ は，分子軸(z 軸)に対して一定の角(α)を保ちながら z 軸のまわりを角速度 Ω で回転(歳差運動)する。その角度 α は，図8からわかるように

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{C}{\omega}\right) \tag{161}$$

である(α も δ と同様に初期条件に依存する)。歳差運動の角速度 Ω は，すでに式(150)で与えられており，

$$\boxed{\Omega = \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0} \tag{162}$$

---

[1] 量子論的に表現すると，x 軸まわりの角運動量の固有値は決まらない，といえる。角運動量固有値が決まらなければ，回転エネルギー固有値も決まらない。

[2] 当然ながら，トルクがない(＝全角運動量一定)条件での話である。

[3] 量子論的に表現すると，y 軸まわりの角運動量の固有値は決まらない，といえる。

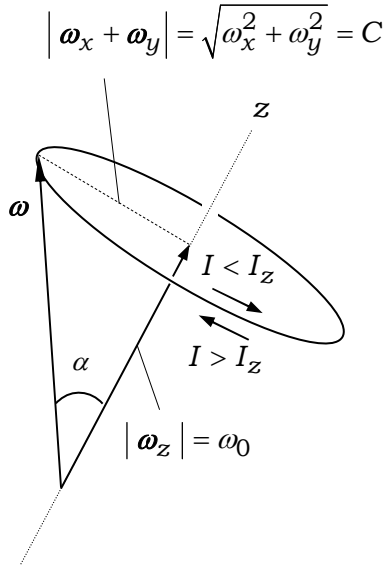

図8. 全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸
($\boldsymbol{z}$ 軸)まわりの歳差運動

である。

Ω の定義に注意する必要がある。成書によっては，式(162)にもとづいて，「$I > I_z$ (prolate top)の場合は，Ω と ω_0 が逆符号，つまり，$\boldsymbol{\omega}_z$ の向きと $\boldsymbol{z}$ 軸まわりの $\boldsymbol{\omega}$ の歳差運動の角速度の方向が逆向きになる。一方，$I < I_z$ (oblate top)の場合，Ω と ω_0 は同符号であるから，$\boldsymbol{\omega}_z$ の向きと $\boldsymbol{z}$ 軸まわりの $\boldsymbol{\omega}$ の歳差運動の角速度の向きは同じである」と述べられている[1]。しかし，式(150)による Ω の定義は一義的なものではなく，Ω を

$$\Omega = \left(\frac{I - I_z}{I}\right)\omega_0 \tag{163}$$

と定義しても，Ω^2 は式(150)による定義と同じものになるから，ω_x と ω_y の微分方程式は，式(151), (152)とまったく同じになる。その結果，式(163)の定義によると，prolate top の場合は Ω と ω_0 が同符号で，oblate top の場合は Ω と ω_0 が逆符号となり，$\boldsymbol{\omega}_z$ の向きと $\boldsymbol{z}$ 軸まわりの $\boldsymbol{\omega}$ の歳差運動の角速度の方向の関係が Ω の定義次第で変わってしまうのではないかという疑問が生じる。この疑問は，角速度の式の形を確認すれば解決する。Ω が式(163)で定義される場合，式(156)にあたる式は

$$\omega_y = -\frac{1}{\left(\dfrac{I_z - I}{I}\right)\omega_0}\dot{\omega}_x = \frac{1}{\Omega}\dot{\omega}_x \tag{164}$$

となる(式(156)とは違い, 右辺に負号が付かない)。式(155)には変化がないので，$\dot{\omega}_x$ は式(157)

[1] (お詫び) 本書も第16版までは，そのように説明していました。

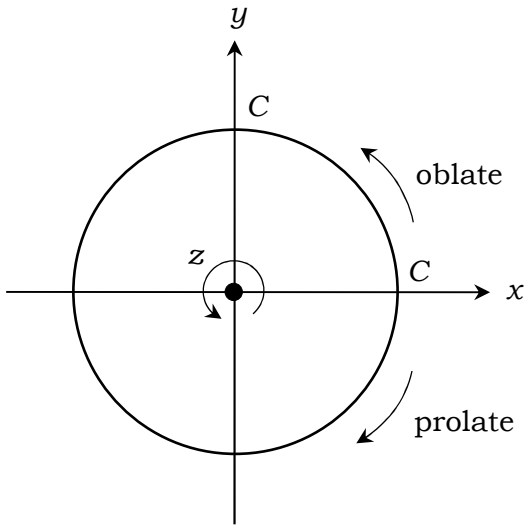

図9．$\omega_z(=\omega_0)$ と $\boldsymbol{\omega}_x+\boldsymbol{\omega}_y$ の回転方向の関係

と同じであるが，ω_y は

$$\omega_y = -C\sin(\Omega t+\delta) \tag{165}$$

という形になる(式(158)にはない負号が付く)。ω_0 が+z 方向($0<\omega_0$)であるとすると，prolate top では $0<\Omega$ となるが，式(155)と式(164)によるベクトル $\boldsymbol{\omega}_x+\boldsymbol{\omega}_y$ は，+z 側から見た x-y 平面内で時計回りに回転するから，$\boldsymbol{\omega}$ の歳差運動の角速度の方向は–z 方向になり，ω_0 とは逆向きになる。oblate top では $0>\Omega$ となり，$\boldsymbol{\omega}$ の歳差運動の角速度の方向は ω_0 と同じ+z 方向となる(図9)。したがって，「prolate top では逆向き，oblate top では同じ向き」という結論は変わらない(安心)。

次節に進む前に，ω_z の意味について注意点を確認しておこう。ω_z は文字そのままの意味では「z 軸まわりの回転の角周波数」であるが，ω_z には，z 軸自身を軸とする回転だけではなく，z 軸と角度をなす別の軸まわりの回転からの寄与も含まれている。つまり，z 軸がこまの軸のように回転する角速度(だけ)が ω_z ではないという点に注意する必要がある[1](詳細は次節で明らかになる)。

以上は対称こまの場合であるが，一般のこま(非対称こま)の場合の自由回転($\boldsymbol{N}=0$)について考えてみよう。慣性モーメントの大小関係が

$$I_x < I_y < I_z \tag{166}$$

であるとする[2]。分光学の慣習では慣性主軸を $I_A<I_B<I_C$ と定義するから，式(166)の設定では x 軸＝a 軸，y 軸＝b 軸，z 軸＝c 軸となる。

[1] 同様のこと(他の回転軸からの寄与)は ω_x と ω_y にもあてはまる。
[2] どのような大小関係に設定しても結論は同じである。

▶ x 軸(最小慣性モーメント(a 軸))まわりの回転

主に[1]最小慣性モーメントの x 軸まわりで分子(剛体)が回転する状況

$$|\omega_x| >> |\omega_y|, |\omega_z| \neq 0 \tag{167}$$

を考える。目標は，分子が(ほぼ)x 軸のみに角速度をもつ回転をしているが，わずかに y 軸と z 軸方向に角速度 ω_y と ω_z をもつとき，時間経過とともに ω_y と ω_z がどう変化するか調べることである。$\omega_y\omega_z$ が非常に小さいので，式(133)より，

$$\dot{\omega}_x \approx 0 \quad \text{つまり，} \quad \omega_x \approx \omega_1 \text{ (定数)} \tag{168}$$

が得られる($0 < \omega_1$ とする)。一方，式(134)と式(135)から

$$\dot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1\omega_z \tag{169}$$

および

$$\dot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_1\omega_y \tag{170}$$

が成り立ち，式(169)と式(170)の時間微分は，それぞれ，

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1\dot{\omega}_z \tag{171}$$

および

$$\ddot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_1\dot{\omega}_y \tag{172}$$

となる。式(171)に式(170)を代入すると，

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_1^2\omega_y = -\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\omega_1^2\omega_y \tag{173}$$

が得られ，式(172)に式(169)を代入すると，

$$\ddot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1^2\omega_z = -\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1^2\omega_z \tag{174}$$

が得られる。式(173)と式(174)はいずれも2階常微分方程式であり，

$$\Omega_1 \equiv \sqrt{\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)}\,\omega_1 \tag{175}$$

とおくと($0 < \Omega_1$)，式(173)と式(174)は

$$\ddot{\omega}_y = -\Omega_1^2\omega_y \tag{176}$$

および

$$\ddot{\omega}_z = -\Omega_1^2\omega_z \tag{177}$$

---

[1] 「主に」は y 軸と z 軸方向にもわずかながら角速度があることを意味している。

となる($0 < \Omega_1^2$)。式(176)は式(151)と同形であるから，解は式(155)と同形の

$$\omega_y = C_1 \cos(\Omega_1 t + \delta) \tag{178}$$

となる。ω_z については，式(169)を ω_z について変形した

$$\omega_z = \frac{1}{\left(\dfrac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1}\dot{\omega}_y \tag{179}$$

に，式(178)を時間微分した

$$\dot{\omega}_y = -C_1 \Omega_1 \sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{180}$$

を代入して，

$$\omega_z = -C_1 \frac{1}{\left(\dfrac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1}\Omega_1 \sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{181-1}$$

$$= -C_1 \frac{1}{\left(\dfrac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_1}\sqrt{\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)}\,\omega_1 \sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{181-2}$$

$$= -C_1 \frac{1}{\sqrt{\dfrac{I_z - I_x}{I_y}}}\sqrt{\frac{I_y - I_x}{I_z}}\sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{181-3}$$

$$= -C_1 \sqrt{\left(\frac{I_y}{I_z - I_x}\right)\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)}\sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{181-4}$$

を得る。ω_y と ω_z は，振幅が異なるが同じ角速度で振動するので，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ が x 軸まわりに角速度 Ω_1 で楕円の歳差運動をする(ベクトル $\boldsymbol{\omega}_y + \boldsymbol{\omega}_z$ が y-z 平面内で楕円を描いて回転する)。ω_y と ω_z は振動するが増大はしないので，分子は主に x 軸まわりに安定した回転を続ける。

慣性モーメントが $I_x < I_y = I_z \equiv I$ という関係になると，分子は x 軸を分子軸とする prolate top になり[1]，角速度 Ω_1 は

$$\Omega_1 = \sqrt{\left(\frac{I - I_x}{I}\right)\left(\frac{I - I_x}{I}\right)}\,\omega_1 = \left(\frac{I - I_x}{I}\right)\omega_1 > 0 \tag{182}$$

となる。また，式(181)の ω_z は

$$\omega_z = -C_1 \sqrt{\left(\frac{I}{I - I_x}\right)\left(\frac{I - I_x}{I}\right)}\sin(\Omega_1 t + \delta) = -C_1 \sin(\Omega_1 t + \delta) \tag{183}$$

となるから，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の x 軸まわりの歳差運動は楕円ではなく，半径 $\left|\boldsymbol{\omega}_y + \boldsymbol{\omega}_z\right| = C_1$ の円になる。式(162)について注意したように，式(182)から，Ω_1 と $\omega_1 (= \omega_x)$ が同方向と判断してはならない。$0 < \Omega_1$ の場合，式(178)の ω_y と式(183)の ω_z によるベクトル $\boldsymbol{\omega}_y + \boldsymbol{\omega}_z$ は，$+x$ 側か

[1] 通常，分子軸は z 軸であるが，ここでは，x 軸が prolate top の分子軸となる。

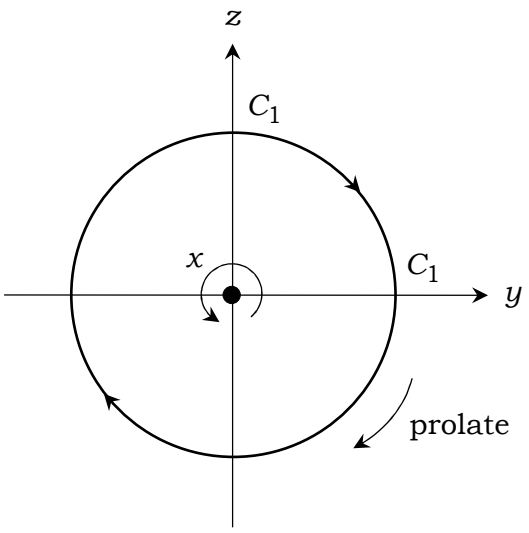

図10．$I_x < I_y = I_z$ での $\omega_x(=\omega_1)$ と $\boldsymbol{\omega}_y + \boldsymbol{\omega}_z$ の回転方向の関係

ら見た y-z 平面内で時計回りに回転し，$+x$ 側から見て反時計回りの角速度である $\omega_1(>0)$ とは逆向きの回転となるから，prolate top としての結果(ω_x と Ω_1 の回転方向が逆)が得られている(図10)。

▶ z 軸(最大慣性モーメント(c 軸))まわりの回転

次に，主に最大慣性モーメントの z 軸まわりで分子が回転し，わずかに x 軸と y 軸方向に角速度 ω_y と ω_z をもつ場合

$$|\omega_z| >> |\omega_x|, |\omega_y| \neq 0 \tag{184}$$

を考えよう(式(140) ~ (142)の非対称こま版である)。 $\omega_x\omega_y$ が非常に小さいので，式(135)より，

$$\dot{\omega}_z \approx 0 \quad \text{つまり，} \quad \omega_z \approx \omega_2 \text{ (定数)} \tag{185}$$

を得る($0 < \omega_2$ とする)。式(133)と式(134)から得られる

$$\dot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2\omega_y \tag{186}$$

および

$$\dot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_2\omega_x \tag{187}$$

を時間微分すると，

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2\dot{\omega}_y \tag{188}$$

および

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_2\dot{\omega}_x \tag{189}$$

となる。式(188)に式(187)を代入した

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_2^2\omega_x = -\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\omega_2^2\omega_x \tag{190}$$

と式(189)に式(186)を代入した

$$\ddot{\omega}_y = \left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2^2\omega_y = -\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)\omega_2^2\omega_y \tag{191}$$

は，

$$\Omega_2 = \sqrt{\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)}\,\omega_2 \tag{192}$$

を定義すると($0 < \Omega_2$)，式(176)および式(177)と同形の

$$\ddot{\omega}_x = -\Omega_2^2\omega_x \tag{193}$$

および

$$\ddot{\omega}_y = -\Omega_2^2\omega_y \tag{194}$$

となる($0 < \Omega_1^2$)。式(193)の解は

$$\omega_x = C_2\cos(\Omega_2 t + \delta) \tag{195}$$

となる。ω_y については，式(186)を ω_y について変形した

$$\omega_y = \frac{1}{\left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2}\dot{\omega}_x \tag{196}$$

に，式(195)を時間微分した

$$\dot{\omega}_x = -C_2\Omega_2\sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{197}$$

を代入して，

$$\omega_y = -C_2\frac{1}{\left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2}\Omega_2\sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{198-1}$$

$$= -C_2\frac{1}{\left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_2}\sqrt{\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)}\,\omega_2\sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{198-2}$$

$$= C_2\frac{1}{\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)\omega_2}\sqrt{\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)}\,\omega_2\sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{198-3}$$

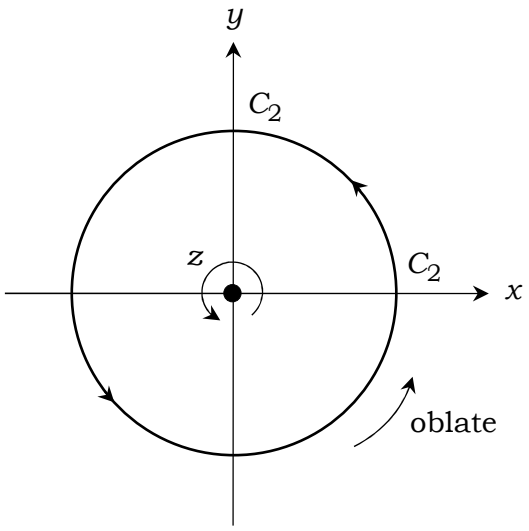

図11．$I_x = I_y < I_z$ での $\omega_z(=\omega_2)$ と $\boldsymbol{\omega}_x + \boldsymbol{\omega}_y$ の回転方向の関係

$$= C_2 \frac{1}{\sqrt{\dfrac{I_z - I_y}{I_x}}} \sqrt{\frac{I_z - I_x}{I_y}} \sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{198)-4}$$

$$= C_2 \sqrt{\left(\frac{I_x}{I_z - I_y}\right)\left(\frac{I_z - I_x}{I_y}\right)} \sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{198)-5}$$

となる。ω_x と ω_y は，振幅が異なるが同じ角速度で振動するので，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ が z 軸まわりに角速度 Ω_2 で楕円歳差運動する(ベクトル $\boldsymbol{\omega}_x + \boldsymbol{\omega}_y$ が x-y 平面で楕円を描いて回転する)。ω_x と ω_y は振動するが増大はしないので，分子は主に z 軸まわりの安定した回転を続ける。

慣性モーメントが $I_x = I_y \equiv I < I_z$ という関係になると(この状況はすでに式(140) ~ (142)にもとづいて計算した)，分子は z 軸を分子軸とする oblate top になり，角速度 Ω_2 は

$$\Omega_2 = \sqrt{\left(\frac{I_z - I}{I}\right)\left(\frac{I_z - I}{I}\right)}\,\omega_2 = \left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_2 > 0 \tag{199}$$

となる。また，式(198)の ω_y は

$$\omega_y = C_2 \sqrt{\left(\frac{I}{I_z - I}\right)\left(\frac{I_z - I}{I}\right)} \sin(\Omega_2 t + \delta) = C_2 \sin(\Omega_2 t + \delta) \tag{200}$$

となるから，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の z 軸まわりの歳差運動は楕円ではなく，半径 $\left|\boldsymbol{\omega}_x + \boldsymbol{\omega}_y\right| = C_2$ の円になり，oblate top としての結果(ω_y と Ω_2 の回転方向が同じ)が得られる(図11)。

▶ y 軸(中間慣性モーメント(b 軸))まわりの回転

最後に，主に中間の大きさの慣性モーメント(第2慣性モーメント)をもつ y 軸まわりで分子が回転する場合

$$|\omega_y| >> |\omega_x|, |\omega_z| \neq 0 \tag{201}$$

を考えると，$\omega_x\omega_z$ が非常に小さいので，式(134)より，

$$\dot{\omega}_y \approx 0 \quad \text{つまり，} \quad \omega_y \approx \omega_3 \text{ (定数)} \tag{202}$$

を得る($0 < \omega_3$ とする)。式(133)と式(135)から得られる

$$\dot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_3\omega_z \tag{203}$$

および

$$\dot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_3\omega_x \tag{204}$$

を時間微分すると，

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_3\dot{\omega}_z \tag{205}$$

および

$$\ddot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_3\dot{\omega}_x \tag{206}$$

となる。式(205)に式(204)を代入した

$$\ddot{\omega}_x = \left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\omega_3^2\omega_x = \left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\omega_3^2\omega_x \tag{207}$$

と式(206)に式(203)を代入した

$$\ddot{\omega}_z = \left(\frac{I_x - I_y}{I_z}\right)\left(\frac{I_y - I_z}{I_x}\right)\omega_3^2\omega_z = \left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)\omega_3^2\omega_z \tag{208}$$

は，

$$\Omega_3 \equiv \sqrt{\left(\frac{I_y - I_x}{I_z}\right)\left(\frac{I_z - I_y}{I_x}\right)}\,\omega_3 \tag{209}$$

を定義すると($0 < \Omega_3$)，

$$\ddot{\omega}_i = \Omega_3^2\omega_i \qquad (i = x, z) \tag{210}$$

となる($0 < \Omega_3^2$)。式(210)は式(176)，(193)に似ているが，右辺の係数が正であるから，解の形はまったく異なり，

$$\omega_i = A_i e^{-\Omega_3 t} + B_i e^{\Omega_3 t} \qquad (i = x, z) \tag{211}$$

となる(A_i, B_i は定数)。式(211)の右辺第2項の寄与が時間とともに増大するから，x 軸と z 軸まわりの角振動数が小さいという前提(式(201))が成り立たなくなる[1]。これは，わずかに x 軸(a 軸)と z 軸(c 軸)まわりの回転がある状況では，中間の大きさの慣性モーメントをもつ軸(y 軸＝b 軸)まわりの回転が不安定である(＝第2慣性モーメントを軸として安定に回転し続けられない)こと

[1] 完璧に y 軸(＝b 軸)まわりだけで回転させた場合 $\omega_y = \omega_z = 0$ は，安定に y 軸まわりに回転する。

を意味している[1]。たとえば，水分子(H_2O)は非対称こまであり，C_2軸(分子軸)がb軸であるから，わずかでもa軸とc軸まわりの回転があると，C_2軸を軸として安定に回転し続けることができないことになる。

§5 分子軸の全角運動量まわりの歳差運動

前節では，分子の慣性主軸(x,y,z)方向の角速度$(\omega_x,\omega_y,\omega_z)$の合成ベクトルである全角速度ベクトル(瞬間回転軸)$\boldsymbol{\omega}$の，分子軸(z 軸)まわりの歳差運動の様子を明らかにした。次に，空間に対する分子軸の運動を考える。つまり，空間の一定の方向を向いている全角運動量 $\boldsymbol{L}$ に対する分子軸の運動を考える。前節で述べたように，固定点まわりの回転の場合，全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$と全角運動量ベクトル$\boldsymbol{L}$は同じ向きを向いていない(式(127), (128)参照)。しかし，トルクがかからない限り角運動量ベクトルは変化しない。したがって，空間の一定の方を向いたままで大きさも不変である全角運動量$\boldsymbol{L}$に対して全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$や分子軸(z軸)がその向きを変えて運動をすることになる[2](ただし，全角速度ベクトルの大きさωおよび z 軸方向の角速度ω_0は一定値である(式(160)および式(143))。<u>以下の議論では，空間の一定方向を向いている全角運動量 $\boldsymbol{L}$ の向きを空間固定の+Z 軸にとる</u>(このように設定しても，議論の厳密さが失われることはない)。

前節では，分子の回転運動を分子固定座標(x,y,z)を用いて表したが[3]，空間に対する分子の回転(配向)を表現するには，分子固定座標(x,y,z)が空間に対してどのように配向しているかを記述する必要がある。その配向を表現するために用いられるのが Euler 角(ϕ,θ,χ)であり，分子固定座標(x,y,z)と空間固定座標(X,Y,Z)の関係を表す変換式(方向余弦行列)は次式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\theta\cos\chi - \sin\phi\sin\chi & -\cos\phi\cos\theta\sin\chi - \sin\phi\cos\chi & \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\cos\theta\cos\chi + \cos\phi\sin\chi & -\sin\phi\cos\theta\sin\chi + \cos\phi\cos\chi & \sin\phi\sin\theta \\ -\sin\theta\cos\chi & \sin\theta\sin\chi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{212}$$

なお，3つの Euler 角(ϕ,θ,χ)は以下のように定義される。

ϕ ：空間固定座標 Z 軸まわりの回転(第1操作)
θ ：第1操作のϕ回転で移動した空間固定 Y 軸(これを N 軸と呼ぶ)まわりの回転(第2操作)
χ ：上記2つの操作で移動した空間固定 Z 軸(つまり分子固定 z 軸)まわりの回転(第3操作)

式(212)の変換は直交変換であるから，逆変換が必要な場合には変換行列の転置行列をとれば

---

[1] 不安定とはいえ，全角運動量の大きさと向きは一定である。この現象(第2慣性モーメント軸の不安定回転)は「ジャニベコフ(Dzhanibekov)効果」「テニスラケットの定理」「中間軸の定理」などの呼び名がある。テニスの大会で優勝者が喜びのあまりラケットを投げ上げる場面を見かけることがあるが，ラケットを投げ上げる際，グリップに垂直でガット面に含まれる軸(b軸)で回転させながら投げ上げてしまうと，回転が不安定になり，うまくキャッチできずラケットをいためたりケガをしてしまう可能性があるので，グリップに垂直でガット面に垂直な軸(c軸)で回転させて投げ上げる方が安全である(しかし，優勝した喜びが大きいと，回転軸に配慮が及ばないかもしれない)。柄付きの竹トンボが，柄をかなり短くするか，あるいは長くしないと安定に飛ばないのもジャニベコフ効果が原因である。柄の長さを短くして，柄を貫通する軸を c 軸にするか，柄を長くして a 軸にすれば安定に回転するが，柄が中間の長さのときは，柄の軸が b 軸になるので回転が不安定になる。

[2] 前節では，全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$が分子軸(z軸)まわりを歳差運動することを明らかにした。

[3] 詳しく言い換えると，「分子の回転を慣性主軸(x,y,z)それぞれの方向の角速度$(\omega_x,\omega_y,\omega_z)$および3つの角速度の合成ベクトルである全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$を用いて表した」となる。

よい。

本節の目標は，分子軸(z軸)が空間固定の+Z軸(すなわち，全角運動量 $\boldsymbol{L}$)に対してどういう運動をするかを明らかにすることであるが，そのためには，前節で得た，分子固定座標(x, y, z)に対応する角速度$(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$と空間に対する分子の回転(配向)を規定している Euler 角(ϕ, θ, χ)に対応する角速度$(\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\chi})$の関係を明らかにする必要がある。そこで，まず，角速度$(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$への角速度$(\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\chi})$の寄与の一般式を調べる。

▶ ω_x (x軸方向の角速度)

・$\dot{\phi}$の寄与

ϕはZ軸まわりの回転角であり，Z軸とx軸の間の方向余弦が$-\sin\theta\cos\chi$(変換行列3行1列成分)であるから，Z軸まわりの角速度($\dot{\phi}$)のω_xへの寄与は$-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi$である。言い換えると，$x$ 軸が Z 軸のまわりを角速度$\dot{\phi}$で回る(歳差運動する)とき，x 軸まわりに$-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi$の大きさの角速度が生じる。$Z$軸と$x$軸が同方向ではないのに，$Z$軸のまわりの回転が$x$軸まわりの回転に寄与することが不思議に感じられるかもしれないが，その原理は，Foucault(フーコー)の振り子と同じである。Foucault の振り子は北極(北緯90°)では1日で360°回転し，赤道(北緯0°)ではまったく回転しない。その中間域の北緯35°の日本(北極から測った角度で55°)では1日に360° × cos55° = 206.5°回転する。振り子ではなく，人が日本(北緯35°)でじっと1日中立っているだけでも[1]($\dot{\chi} = 0$)，cos55° = 0.57回転分の自転をすることになる[2]。2つの軸が直交しない限り，方向余弦分の寄与が常に生じるのは，他のすべての軸についても同様である。

・$\dot{\theta}$の寄与

N 軸と x 軸とのなす角は$\pi/2-\chi$であるから，N 軸まわりの角速度($\dot{\theta}$)のω_xへの寄与は$\dot{\theta}\cos(\pi/2-\chi) = \dot{\theta}\sin\chi$である。

・$\dot{\chi}$の寄与

z軸はx軸と直交しているので，z軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)のω_xへの寄与はない。

以上，まとめると，x軸まわりの回転(角速度)ω_xは Euler 角(の角速度)を用いて

$$\omega_x = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi + \dot{\theta}\sin\chi \tag{213}$$

と表される。

▶ ω_y (y軸方向の角速度)

・$\dot{\phi}$の寄与

Z軸と y 軸との方向余弦が$\sin\theta\sin\chi$であるから(変換行列3行2列成分)，Z軸まわりの角速度($\dot{\phi}$)のω_yへの寄与は$\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi$である。

・$\dot{\theta}$の寄与

N軸と y 軸とのなす角がχであるから，N軸まわりの角速度($\dot{\theta}$)からω_yへの寄与は$\dot{\theta}\cos\chi$である。

---

[1] 同じ場所に同じ方向を向いて1日中じっと立っていると，かなり疲れるであろう。

[2] 一見，自転しているようには見えないであろう。

・$\dot{\chi}$の寄与

y軸はx軸と同様にz軸に垂直なので，z軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)のω_yへの寄与はない。

以上，まとめると，y軸まわりの回転(角速度)ω_yは，

$$\omega_y = \dot{\phi}\sin\theta\sin\chi + \dot{\theta}\cos\chi \tag{214}$$

と表される。

► ω_z (z軸方向の角速度)

・$\dot{\phi}$の寄与

Z軸と z 軸との方向余弦が$\cos\theta$であるから(変換行列3行3列成分), Z軸まわりの角速度($\dot{\phi}$)からω_zへの寄与は$\dot{\phi}\cos\theta$である。

・$\dot{\theta}$の寄与

N軸はz軸に垂直なので，N軸まわりの角速度($\dot{\theta}$)からω_zへの寄与はない。

・$\dot{\chi}$の寄与

z軸まわりの回転はω_z自身を与えるから，z軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)のω_zへの寄与は$\dot{\chi}$である。

以上，まとめると，z軸まわりの回転(角速度)ω_zは，

$$\omega_z = \dot{\phi}\cos\theta + \dot{\chi} \tag{215}$$

と表される。ここで，(くどいようだが，z 軸は分子軸という意味で重要なので)ω_zは$\dot{\chi}$の寄与を含んでいるが，$\omega_z = \dot{\chi}$ ではない点に注意する必要がある。式(215)からわかるように，分子軸(z 軸)方向の角運動量を生み出す角速度ω_zは，純粋に z 軸を軸とする回転の角速度$\dot{\chi}$(右辺第2項)だけではなく，z 軸が空間固定 Z 軸と角度θを維持しながら角速度$\dot{\phi}$で回転(歳差運動)していることによる寄与(右辺第1項)も含んでいるのである。したがって，z軸自身の“純粋な”回転周波数は$\omega_z/2\pi$あるいは$L_z(=I_z\omega_z)$を$2\pi I_z$で割って計算される周波数ではなく，$\dot{\chi}/2\pi$である。このことが，最初に述べた，(Herzberg の本にある)分子軸まわりの回転周波数が$|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$ではなく，

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}} - \frac{1}{I_\mathrm{B}}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{216}$$

であることに関係している(式(216)の導出は後述)。

以降，対称こまについて考える。全角運動量 $\boldsymbol{L}$ (空間の+Z 軸方向に向いており，大きさはL)の各分子軸方向の成分は，式(212)の変換行列の第3行にある Z 軸と x, y, z 軸の間の方向余弦を用いて，

$$L_x = I\omega_x = -L\sin\theta\cos\chi \tag{217}$$

$$L_y = I\omega_y = L\sin\theta\sin\chi \tag{218}$$

$$L_z = I_z\omega_z = L\cos\theta \tag{219}$$

と書ける(式(217) ~ (219)を得るには，式(212)について，(X,Y,Z) = $(0,0,L)$，(x,y,z) = (L_x,L_y,L_z) と置き換え，変換行列の逆行列(転置行列)を両辺に左からかけて L_x，L_y，L_z を計算すればよい)。式(219)より，

$$\omega_0 = \omega_z = \frac{L_z}{I_z} = \frac{L\cos\theta}{I_z} \tag{220}$$

であり，角度 θ について，

$$\boxed{\cos\theta = \frac{L_z}{L} = \frac{I_z\omega_z}{L} = \frac{I_z\omega_0}{L}} \qquad \text{つまり，}\theta = \cos^{-1}\left(\frac{I_z\omega_0}{L}\right) \tag{221}$$

あるいは，

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{L_x^2 + L_y^2}}{L_z} = \frac{\sqrt{I^2\omega_x^2 + I^2\omega_y^2}}{I_z\omega_0} = \frac{I\sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2}}{I_z\omega_0} = \frac{IC}{I_z\omega_0} \tag{222}$$

が得られる。ω_0, I, I_z, L, C が一定値であるから，θ は時間に依存しない($\dot{\theta} = 0$)。言い換えると，<u>分子軸(z 軸)と全角運動量 $\boldsymbol{L}$(Z 軸)がなす角度 θ は常に一定である</u>。

以上で，§4の冒頭で示した Herzberg の記述に関する疑問を解決する準備が整った(式(213) ~ (215)および式(217) ~ (219)の6本の式が出揃った)。まず，疑問点[1]の，分子軸(z 軸)の全角運動量 $\boldsymbol{L}$ (Z 軸)まわりの回転(歳差運動)の角速度を計算しよう。z 軸の Z 軸まわりの歳差運動の角速度は $\dot{\phi}$ であるから，$\dot{\phi}$ を計算すればよい。θ が時間に依存しないので($\dot{\theta} = 0$)，式(213)は

$$\omega_x = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi \tag{223}$$

となり，これに式(217)の ω_x に代入して，

$$-\frac{L}{I}\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi \tag{224}$$

より，

$$\boxed{\dot{\phi} = \frac{L}{I}} \tag{225}$$

が得られる($\dot{\theta} = 0$ とした式(214)を式(218)に代入しても得られる)。これは，<u>分子軸(z 軸)が全角運動量 $\boldsymbol{L}$(Z 軸)のまわりを L/I の角速度で回転(歳差運動)している</u>ことを意味している。式(225)は角速度であるから，2π で割れば回転の周波数が得られ，Herzberg Vol. II, p. 23にある，分子軸の全角運動量 $\boldsymbol{P}$ まわりの歳差運動の周波数が $|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_{\mathrm{B}})$ に等しいという記述と完璧に一致する(解決！)。

次に，疑問点[2]について考えよう。疑問点[2]に答えるには，分子軸(z 軸)自身の純粋な回転の角速度を計算する必要があるから，$\dot{\chi}$ を計算すればよい。式(215)から得られる

$$\dot{\chi} = \omega_z - \dot{\phi}\cos\theta \tag{226}$$

に $\omega_z = \omega_0$ (式(143))と式(225)を代入すると

$$\dot{\chi} = \omega_0 - \frac{L}{I}\cos\theta \tag{227}$$

となる。これに式(219)を適用すると

$$\dot{\chi} = \omega_0 - \frac{I_z}{I}\omega_0 = \left(\frac{I - I_z}{I}\right)\omega_0 = -\left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0 \tag{228}$$

となり，式(162)より

$$\boxed{\dot{\chi} = -\left(\frac{I_z - I}{I}\right)\omega_0 = -\Omega} \tag{229}$$

が得られる[1]。式(228)の第2式は，式(215)についてくどいほど強調した，z 軸が Z 軸と角度 θ を維持しながら角速度 $\dot{\phi}$ で回転(歳差運動)していることによる寄与 $\dot{\phi}\cos\theta$ が $(I_z/I)\omega_0$ で表されることを意味している。また，式(229)は<u>分子軸(z 軸)自身の純粋[2]な回転の角速度</u> $\dot{\chi}$ が，全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸まわりの歳差運動の角速度 Ω (式(162))と大きさは同じであるが向きが逆であることを示している[3](注意 : 式(229)の Ω は式(162)で定義されており，$0 < \Omega$ は $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸まわりの歳差運動が+z 側から見て反時計方向，$0 > \Omega$ は時計方向に対応する(図9))。§4および§5で登場した角速度の式を表3にまとめる。

3つの角速度 ω_0，Ω，$\dot{\chi}$ の間の向きの関係をまとめておこう。3つの角速度の意味を復習しておくと，ω_0 は分子軸(z 軸)まわりの回転の角速度(式(143))，Ω は全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ が分子軸(z 軸)まわりを歳差運動する角速度(式(162))，$\dot{\chi}$ は分子軸(z 軸)自身の純粋な回転の角速度(式(229))である。$I > I_z$ (prolate)と $I < I_z$ (oblate)とに場合分けでき，ω_0, Ω, $\dot{\chi}$ の向き(符号)の関係は

$$\text{(prolate)} \qquad I > I_z \quad \begin{cases} \omega_0 : +, \quad \Omega : -, \quad \dot{\chi} : + \\ \omega_0 : -, \quad \Omega : +, \quad \dot{\chi} : - \end{cases} \tag{230}$$

$$\text{(oblate)} \qquad I < I_z \quad \begin{cases} \omega_0 : +, \quad \Omega : +, \quad \dot{\chi} : - \\ \omega_0 : -, \quad \Omega : -, \quad \dot{\chi} : + \end{cases} \tag{231}$$

---

1 ここまでに得られた式を用いて，対称こまの回転エネルギーを表す式を導くことができる(**付録3**参照)

2 “純粋”は「自分自身を回転の軸とする」という意味である。

3 2つの歳差運動「全角速度 $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸(z 軸)まわりの歳差運動」と「分子軸(z 軸)の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動」を混同しないように注意する必要がある。

となる。

表3．角速度のまとめ

角速度	数式	文中の式
(一般式)		
ω_x	$-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi+\dot{\theta}\sin\chi$	(213)
ω_y	$\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi+\dot{\theta}\cos\chi$	(214)
ω_z	$\dot{\phi}\cos\theta+\dot{\chi}$	(215)
(対称こま，$I_x=I_y\equiv I\neq I_z$)		
ω_x	$C\cos(\Omega t+\delta)$	(155)
ω_y	$C\sin(\Omega t+\delta)$	(158)
ω_z	ω_0	(143)
$\dot{\phi}$	$\dfrac{L}{I}$	(225)
$\dot{\theta}$	$0\ \left(\theta=\cos^{-1}\left(\dfrac{L_z}{L}\right)\right)$	(221)
$\dot{\chi}$	$-\left(\dfrac{I_z-I}{I}\right)\omega_0=-\Omega$	(229)

さて(いよいよ)，式(229)が，先に疑問点[2]で示した Herzberg が記述している式(112)と同じものであることを示そう。式(229)の ω_0 を式(220)を用いて書き換えると，

$$\dot{\chi}=-\left(\frac{I_z-I}{I}\right)\frac{L_z}{I_z}=-\left(\frac{1}{I}-\frac{1}{I_z}\right)L_z=\left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I}\right)L_z \tag{232}$$

となる。この角速度を2πで割れば周波数が得られ，prolate top の場合の Herzberg Vol. II の式(I.19)

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A}-\frac{1}{I_B}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{233}$$

と完全に一致する(解決！)。

式(233)は I_A 軸がもつ全周波数 $\boldsymbol{P}_z/(2\pi I_A)$ から I_A 軸の全角運動量 $\boldsymbol{P}$ まわりの歳差運動にもとづく寄与分 $\boldsymbol{P}_z/(2\pi I_B)$ を差し引いた形になっている。I_A 軸の全角運動量まわりの歳差運動の角速度は $|\boldsymbol{P}|/I_\mathrm{B}$ であるが(式(225))，この歳差運動によって I_A 軸に生じる角速度は，全角

運動量ベクトルと I_A 軸のなす角 θ の方向余弦分の角速度 $(|\boldsymbol{P}|/I_B)\cos\theta$ である。$\cos\theta$ は $|\boldsymbol{P}_z|/|\boldsymbol{P}|$ で表されるから歳差運動による角速度の寄与は,

$$\frac{|\boldsymbol{P}|}{I_B}\cos\theta = \frac{|\boldsymbol{P}|}{I_B}\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{P}|} = \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_B} \tag{234}$$

となる。したがって，I_A 軸まわりの純粋な回転角速度は，$|\boldsymbol{P}_z|/I_A$ から歳差運動の寄与(式(234))を差し引いて,

$$\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_A} - \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_B} = \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)|\boldsymbol{P}_z| \tag{235}$$

となる(式(235)は角速度であるから，2π で割ると式(233)と同じ周波数となる)。

最後に，疑問点[3]について考えよう。これまでに得た式から，$\boldsymbol{\omega}$ と z 軸の間の角 α と $\boldsymbol{L}$ と z 軸の間の角 θ の関係を導けばよい[1]。α はすでに式(161)で得ており,

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) \quad \text{つまり}, \tan\alpha = \frac{C}{\omega_0} \tag{236}$$

であるから，式(236)を，C/ω_0 と θ を結びつける式(222)に代入して,

$$\boxed{\tan\alpha = \frac{I_z}{I}\tan\theta} \tag{237}$$

を得る。これは，Herzberg Vol. II, p. 23に描かれた図(Fig. 7)について本文中に書かれている式,

$$\tan\psi = \frac{I_A}{I_B}\tan\theta \tag{238}$$

と完全に一致している(解決！)。

$\boldsymbol{L}$ の x-y 平面への射影をとると，ここでは対称こまを考えているので，x-y 平面上の $(I\omega_x, I\omega_y) = I(\omega_x, \omega_y)$ という成分をもつベクトルになる。一方，角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の x-y 平面への射影も (ω_x, ω_y) という向きを向くから，両射影は常に x-y 平面上で原点を通る同じ直線上にある。つまり，$\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, z 軸の3つは常に同一平面内にある。さらに，$\boldsymbol{\omega}$ と z 軸の間の角 α と $\boldsymbol{L}$ と z 軸の間の角 θ はいずれも一定値であるから(式(161)および式(221)), $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, z 軸が作る平面内で $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, z 軸相互の角度は不変である。ただし，式(237)からわかるように，α と θ の大小関係は慣性モーメント I と I_z の大小関係に依存する。$I > I_z$ (prolate)では $\alpha < \theta$ となるので，$\boldsymbol{\omega}$ が $\boldsymbol{L}$ と z 軸の間に位置するが，$I < I_z$ (oblate)では $\alpha > \theta$ となり，$\boldsymbol{L}$ が $\boldsymbol{\omega}$ と z 軸の間に位置する(図12)。この $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, z 軸の関係は時間が経過しても変わらず，いずれの場合も2つの錘(コーン状のもの)が接しながら転がっていくように運動する。$\boldsymbol{\omega}$ が z 軸のまわりを回っ

[1] Herzberg(文献1, Vol. II)の ψ は本書の α に対応する。

ていることで形成される円錐面は「ポルホード(polhode)錘」または「body cone」，$\boldsymbol{\omega}$ が空間(つまり $\boldsymbol{L}$)に対して描く円錐面は「ハーポルホード(herpolhode)錘」または「space cone」と呼ばれる[1]。剛体が固定点のまわりで回転するとき，剛体に固定されたポルホード錘が空間に固定されたハーポルホード錘に接しながら転がり，その接線が常に回転軸(全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$)となる。

[1] polhode はフランスの物理学者 Louis Poinsot が命名した用語で，ギリシャ語の pole path(頂点の軌跡)の意味にもとづいている。また，herpolehode は serpentine pole path(蛇のような頂点の軌跡)にもとづいた命名である。

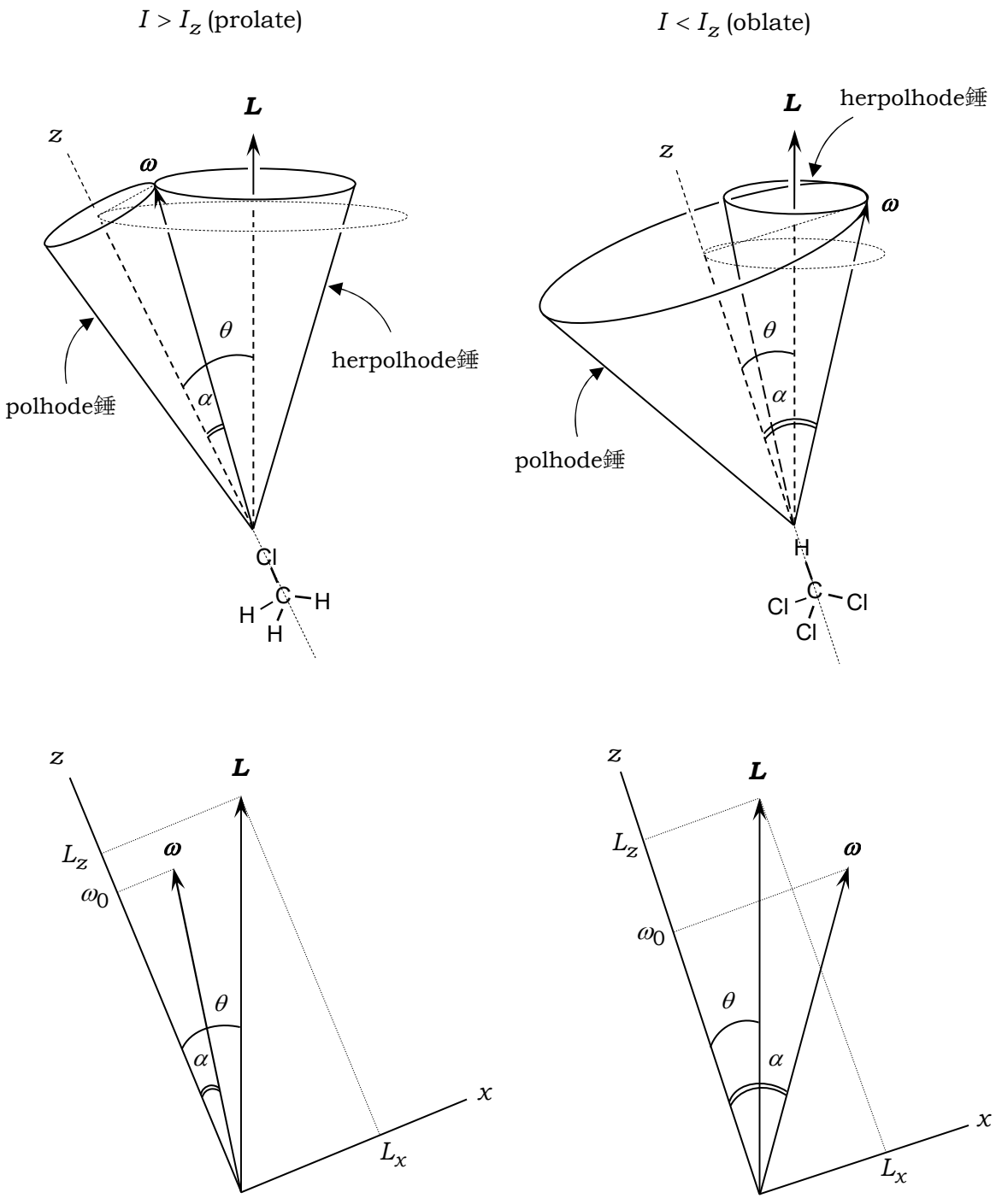

図12．偏長対称こま(prolate top)および偏平対称こま(oblate top)の全角運動量$\boldsymbol{J}$，全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$，分子軸方向の角速度ω_0の関係
(上部2図：R. N. Zare, “Angular Momentum”, John Wiley & Sons, New York (1988), pp. 261 ~ 262，図6.2および図6.3を参考に作成。下部2図：後藤憲一，山本邦夫，神吉 健，「詳解力学演習」(共立出版，1977)，p. 283，図16･14 より許諾を得て改変。)

§6 具体例(2原子分子)

これまで議論してきたさまざまな歳差運動の周波数は分子分光学でのHund's caseを議論する際に極めて重要になる。まず，分子軸が全角運動量$\boldsymbol{J}$のまわりを歳差運動する周波数ν_Jは，式(225)の角振動数を2πで割った

$$\frac{\dot{\phi}}{2\pi} = \frac{L}{2\pi I} \tag{239}$$

に相当し，直線分子(典型例は2原子分子)に適用すると，

$$\nu_J = \frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} \tag{240}$$

と書くことができる[1]。これに$|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$を代入すると，

$$\nu_J = \frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} = \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{2\pi I_B} = \frac{h\sqrt{J(J+1)}}{4\pi^2 I_B} = 2c\left(\frac{h}{8\pi^2 c I_B}\right)\sqrt{J(J+1)} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \tag{241}$$

となり，これが分子軸の全角運動量まわりの歳差運動の周波数である(Bは波数単位(cm^{-1})の回転定数，cは光速)。文献2, p. 91では，同じ歳差運動が波数単位で$B(2J+1)$，つまり，周波数単位(s^{-1})で$cB(2J+1)$と書かれており，一見，式(241)と異なる式に見えるが，式(241)を，

$$\sqrt{J(J+1)} = J\sqrt{1+\frac{1}{J}} \approx J\left(1+\frac{1}{2J}\right) = J+\frac{1}{2} \tag{242}$$

により変形すれば，

$$\nu_J = 2cB\sqrt{J(J+1)} \approx 2cB\left(J+\frac{1}{2}\right) = cB(2J+1) \tag{243}$$

となり一致する[2](式(242)の近似は，$1 \ll J$でなくてもよい近似である[3])。

2原子分子の3つの歳差運動，1)電子軌道角運動量$\boldsymbol{L}$の分子軸まわりの歳差運動，2)電子スピン角運動量$\boldsymbol{S}$の分子軸まわりの歳差運動，3)分子軸の全角運動量まわりの歳差運動，の周波数と換算波数をまとめると表4のようになる。3つの周波数の間に

$$\nu_L \gg \nu_S = cA\Lambda \gg \nu_J = cB(2J+1) \tag{244}$$

の関係が成立すると(Aはスピン-軌道相互作用定数)，Hund's case (a)となる。§3で述べたように，多くの場合，低いJではHund's case (a)として挙動するが，分子回転が速くなると(=Jが大きくなると)Hund's case (b)に移行する。これは，条件$\nu_S \gg \nu_J$が満たされなくなるからである。言い換えると，分子軸($\boldsymbol{\Lambda}$)方向に生じた$\boldsymbol{L}$由来の磁場による$\boldsymbol{S}$の分裂準位エネルギー間隔が回転エネルギー間隔(Jの準位間隔)よりも十分大きいという条件が満たされな

---

[1] ここからは分子の話に集中するので全角運動量を$\boldsymbol{J}$で表す。

[2] $\nu_J = c \times \mathrm{d}F(J)/\mathrm{d}J = c \times \mathrm{d}[BJ(J+1)]/\mathrm{d}J = cB(2J+1)$としても導出することができる。

[3] 最大の誤差である$J = 1$のときでも誤差は約6 %であり，$J = 5$では0.4 %である。

表4．各種角運動量の歳差運動を引き起こす効果と歳差運動の周波数と相当エネルギーの波数

	効果	周波数(s^{-1})	波数(cm^{-1})
$\boldsymbol{L}$の分子軸まわり(ν_L)	Stark	隣接電子状態との差($\Delta\nu_e$)	$\Delta\tilde{\nu}_e/c$
$\boldsymbol{S}$の分子軸まわり(ν_S)	Zeeman	$cA\Lambda$	$A\Lambda$
分子軸の$\boldsymbol{J}$まわり(ν_J)	力学的	$2cB\sqrt{J(J+1)} \approx cB(2J+1)$	$2B\sqrt{J(J+1)} \approx B(2J+1)$

くなり，case (b)化するのである。

具体的に分子の電子状態を考えてみよう。たとえば，$^1\Pi$状態は$\Lambda = 1$であるから，$|\boldsymbol{P}_z| = L_3 = \Lambda\hbar = \hbar$ である。また，$|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$であるから，回転準位$J$ = 1, 2, 3, 4, 5に対して，分子軸と全角運動量のなす角θを計算すると，式(221)

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \tag{245}$$

により，45°(J = 1), 66°(J = 2), 73°(J = 3), 77°(J = 4), 79°(J = 5)となり，徐々に90°に接近することがわかる。

次に$^2\Pi_{3/2}$状態を考えてみる。$\Omega = 3/2$であるから$|\boldsymbol{P}_z| = L_3 = \Omega\hbar = 3/2\hbar$ となる。したがって，

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{3/2}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \tag{246}$$

となり，J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2および11/2についてθを計算すると，表5にまとめたようになる。$\boldsymbol{P}_z$が先の$^1\Pi$よりやや大きくなった分，θの90°への漸近がやや遅くなっている。J = 3/2と11/2の場合について，分子軸の全角運動量まわりの歳差運動の様子を描いたものが図13である。また，表4に従って，具体的にOH($X^2\Pi$)について，B_0 = 18.55 cm^{-1}を用いて分子軸の全角運動量まわりの歳差運動の波数(cm^{-1})，周波数(s^{-1})，周期(fs)を計算した結果も表5に記されている。OH($X^2\Pi$)の振動準位$\upsilon = 0$のスピン-軌道相互作用定数 A は–139.21 cm^{-1}であり，電子スピン $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動の波数と周波数と周期はν_S = $A\Lambda$ = 139.21 cm^{-1} = 4.2×10^{-12} s^{-1} → 240 fs であるから，$J = 3/2$，5/2 では case(a)の条件($\nu_S > \nu_J$)が満たされているが，$J = 7/2$ (付近)よりも高い回転準位では Hund's case (a)の条件が満たされなくなり，Hund's case (b)に移行する。OH は2原子分子なので，x_3軸方向自身の回転は電子(の軌道とスピン)が担っており，電子の x_3軸まわりの回転角速度はきわめて速いが，分子(原子核)自身はx_3軸方向の慣性モーメントをもっていないため，2つの原子核自身の x_3軸まわりの回転を議論できない。そこで，非直線分子の例として NH_3を扱ってみる。NH_3の A, B, C 回転定数は，A_e = B_e = 9.4443 cm^{-1}, C_e = 6.196 cm^{-1}(ここでは簡単のため

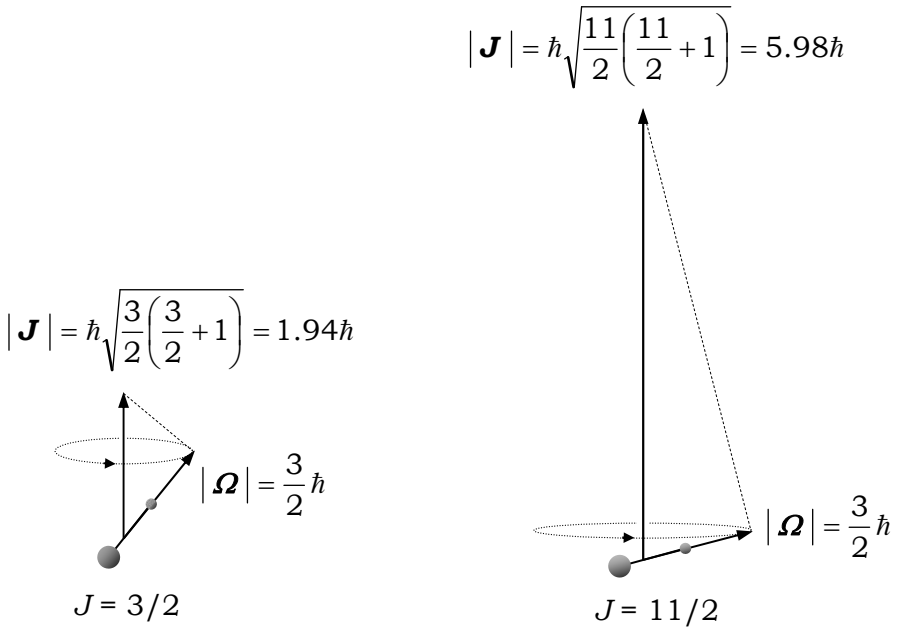

図13. 2原子分子の $^2\Pi_{3/2}$ 電子状態での分子軸の全角運動量まわりの歳差運動
(回転準位 $J = 3/2$および $J = 11/2$)

表5. 2原子分子(OH($X^2\Pi$))の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ と分子軸のなす角および分子軸の歳差運動

J	分子軸が $\boldsymbol{J}$ となす角 θ	分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動 波数 = 周波数 → 周期
3/2(= 1.5)	39°	72 cm^{-1} = 2.2 × 10^{12} s^{-1} → 450 fs
5/2(= 2.5)	60°	110 cm^{-1} = 3.3 × 10^{12} s^{-1} → 300 fs
7/2(= 3.5)	68°	147 cm^{-1} = 4.4 × 10^{12} s^{-1} → 230 fs
9/2(= 4.5)	72°	185 cm^{-1} = 5.5 × 10^{12} s^{-1} → 180 fs
11/2(= 5.5)	75°	222 cm^{-1} = 6.7 × 10^{12} s^{-1} → 150 fs

に古典的な最安定構造の回転定数 A_e, B_e, C_e を用いる)である。これらを慣性モーメントに変換すると，$I_A = I_B = 2.964 \times 10^{-40}$ g cm^2, $I_C = 4.518 \times 10^{-40}$ g cm^{2}となる。分子軸(oblate なので c 軸)が $\boldsymbol{J}$ となす角，

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\boldsymbol{K}|}{|\boldsymbol{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \tag{247}$$

分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動の周波数(s^{-1})，

$$\frac{\dot{\phi}}{2\pi} = \frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \tag{248}$$

および分子軸自身の回転の周波数

$$\frac{\dot{\chi}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)\boldsymbol{P}_z = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)K\hbar = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)K \tag{249}$$

を計算した結果を表6に示す。K および J の値によって $\boldsymbol{J}$ と分子軸の間の角度は大きく変化し(当然ながら K が大きいと，分子軸は $\boldsymbol{J}$ に近づく)，分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動の速度と分子軸自身の回転の速度の大小関係も K, J の値によって変わることがわかる。

表6. NH_3の分子軸が全角運動量 $\boldsymbol{J}$ となす角，分子軸の歳差運動および分子軸自身の回転

K, J	分子軸が $\boldsymbol{J}$ となす角 θ	分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動 周波数 → 周期	分子軸自身の回転 周波数 → 周期
$K = 1$, $J = 1$	45°	8.0×10^{11} s^{-1} → 1.3 ps	1.9×10^{11} s^{-1} → 5.3 ps
$K = 1$, $J = 5$	80°	3.1×10^{12} s^{-1} → 0.3 ps	1.9×10^{11} s^{-1} → 5.3 ps
$K = 5$, $J = 5$	24°	3.1×10^{12} s^{-1} → 0.3 ps	9.7×10^{11} s^{-1} → 1.0 ps

付録1. 角運動量演算子と Hamiltonian の交換関係

Hamiltonian に新たに相互作用項が加わると，それまで Hamiltonian と可換であった角運動量演算子の中に可換でないものが生じ，その演算子の固有値を与えていた量子数が「よい量子数」ではなくなる。Hamiltonian と可換でなくなった演算子を用いて新しい演算子が定義され，新しい演算子の固有値を与える「よい量子数」が定義される。その経緯については，多くのテキストがふれているが，個々の演算子について，Hamiltonian との可換・非可換を網羅的に証明した成書は少ない[1]。本付録では，Hamiltonian の変化(＝相互作用の追加)にともなう各演算子と Hamiltonian の交換関係の変化を詳説する。

まず，式(52) ~ (55)に記した Hamiltonian を再確認しておこう。

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_j \tag{250}$$

Hamiltonian を次の3つの部分に分ける。

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) = \sum_{i=1}^{N}H_i \qquad \text{(相互作用なし)} \tag{251}$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(電子間反発)} \tag{252}$$

$$H_2 = \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_j \approx A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \qquad \text{(スピン-軌道相互作用)}^{2} \tag{253}$$

Hamiltonian(の構成)ごとに可換および非可換な演算子を表7にまとめた。以下で，個々の演算子の Hamiltonian との可換・非可換を確認する。

(a) $\boldsymbol{l}_i$，$\boldsymbol{s}_i$ が H_i および H_0 と可換

H_i を極座標表記すると，

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2mr_i^2}\frac{\partial}{\partial r_i}r_i^2\frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{2mr_i^2}\boldsymbol{l}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \tag{254}$$

となる。一方，$\boldsymbol{l}_i$ (の成分)を極座標表記すると，

---

[1] 単に「可換である」とか「可換でない」(あるいは「可換でなくなる」)と記すだけで，その理由や証明が示されていない場合が多い。また，「電子間反発を考慮すると個々の電子が独立ではなくなるから $\boldsymbol{l}_i$ と $\boldsymbol{s}_i$ が Hamiltonian と可換でなくなる」はなんとなく納得できるが，「スピン-軌道相互作用を考慮すると，$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ は可換ではなくなるが，$\boldsymbol{L}^2$ と $\boldsymbol{S}^2$ は可換なままである」はなんとなくでも納得できない(筆者の感想)。

[2] 1つの電子自身の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}_i$ とスピン角運動量 $\boldsymbol{s}_i$ の間の相互作用は，電子 i の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}_i$ と別の電子 j のスピン角運動量 $\boldsymbol{s}_j$ の間の相互作用(spin-other-orbit 相互作用)よりも大きいので，多くの場合，$\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i$ としてよい。

表7. Hamiltonianの構成と非可換および可換な演算子

	H	Hと非可換	Hと可換
水素(様)原子	H_i		$\boldsymbol{l}_i$ (a), $\boldsymbol{s}_i$ (a)
	$H_i + H_2$	$\boldsymbol{l}_i$ (d), $\boldsymbol{s}_i$ (d)	$\boldsymbol{l}_i^2$ (e), $\boldsymbol{s}_i^2$ (e), $\boldsymbol{j}_i$ (f)
多電子原子	H_0		$\boldsymbol{l}_i$ (a), $\boldsymbol{s}_i$ (a)
	$H_0 + H_1$	$\boldsymbol{l}_i$ (b)	$\boldsymbol{s}_i$ (c), $\boldsymbol{L}$ (c), $\boldsymbol{S}$ (c)
	$H_0 + H_1 + H_2$	$\boldsymbol{l}_i$ (d), $\boldsymbol{s}_i$ (d), $\boldsymbol{L}$ (d), $\boldsymbol{S}$ (d)	$\boldsymbol{L}^2$ (e), $\boldsymbol{S}^2$ (e), $\boldsymbol{J}$ (f)

※ 演算子の下に記した(a), (b)などの記号は，可換・非可換の解説の項目に対応する。

$$l_{ix} = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi_i \frac{\partial}{\partial\theta_i} + \cot\theta_i \cos\phi_i \frac{\partial}{\partial\phi_i}\right) \tag{255}$$

$$l_{iy} = \mathrm{i}\hbar\left(-\cos\phi_i \frac{\partial}{\partial\theta_i} + \cot\theta_i \sin\phi_i \frac{\partial}{\partial\phi_i}\right) \tag{256}$$

$$l_{iz} = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial\phi_i} \tag{257}$$

であるから，θ_iとϕ_iの関数である$\boldsymbol{l}_i$はr_iの関数である式(254)の右辺第1項および第3項と可換である。また，$\boldsymbol{l}_i$と式(254)の右辺第2項の$\boldsymbol{l}_i^2$は可換であるから[1]，$\boldsymbol{l}_i$はH_iと可換($[\boldsymbol{l}_i, H_i] = 0$)である(したがって，$\boldsymbol{l}_i^2$も$H_i$と可換($[\boldsymbol{l}_i^2, H_i] = 0$)[2])。また，$\boldsymbol{l}_i$の各成分$l_{ix}$, l_{iy}, l_{iz}は$\boldsymbol{l}_i^2$と可換であるから，l_{ix}, l_{iy}, l_{iz}はH_iと可換である。ただし，l_{ix}, l_{iy}, l_{iz}は互いに可換ではないから，H_iと共通の固有関数をもつのはl_{ix}, l_{iy}, l_{iz}のうち1つであり[3]，その1つをl_{iz}とすると，

$$[\boldsymbol{l}_i^2, H_i] = [l_{iz}, H_i] = [l_{iz}, \boldsymbol{l}_i^2] = 0 \tag{258}$$

が成り立ち，l_iとm_{l_i}がよい量子数となる[4]。スピンに関しては，H_iにスピンに関する演算子が含まれていないので$[\boldsymbol{s}_i, H_i] = 0$であり，同時に

$$[\boldsymbol{s}_i^2, H_i] = [s_{iz}, H_i] = [s_{iz}, \boldsymbol{s}_i^2] = 0 \tag{259}$$

が成り立つからs_iとm_{s_i}がよい量子数となる(水素様原子についてはこれで完了)。多電子原子の場合，異なる電子に関する演算子は可換($[\boldsymbol{l}_i, H_j] = 0$)であるから，

---

1 $[\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{l}_i^2] = \boldsymbol{l}_i\boldsymbol{l}_i^2 - \boldsymbol{l}_i^2\boldsymbol{l}_i = \boldsymbol{l}_i^3 - \boldsymbol{l}_i^3 = 0$

2 演算子$\boldsymbol{A}$と$\boldsymbol{B}$が可換$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] = 0$であれば，$[\boldsymbol{A}^2, \boldsymbol{B}] = [\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}^2] = 0$である。

3 l_{ix}, l_{iy}, l_{iz}のうちのどれでもよい。

4 言い換えると，3つの演算子$\boldsymbol{l}_i^2, l_{iz}, H_i$の演算子行列を同時に対角化することが可能である。また，l_iは$\boldsymbol{l}_i^2$の固有値$l_i(l_i+1)\hbar^2$により決まり，m_{l_i}はl_{iz}の固有値$m_{l_i}\hbar$により決まる。

$$[\boldsymbol{l}_i, H_0] = [\boldsymbol{l}_i, H_1 + H_2 + \cdots + H_i + \cdots] \tag{260)-1}$$

$$= [\boldsymbol{l}_i, H_1] + [\boldsymbol{l}_i, H_2] + \cdots + [\boldsymbol{l}_i, H_i] + \cdots = 0 \tag{260)-2}$$

となり，$\boldsymbol{l}_i$ は H_0 と可換である(したがって，$\boldsymbol{l}_i^2$ も H_0 と可換($[\boldsymbol{l}_i^2, H_0] = 0$))。スピンについても同様に $\boldsymbol{s}_i$ が H_0 と可換である。

(b) $\boldsymbol{l}_i$ が H_1 と非可換($\boldsymbol{l}_i$ と $H = H_0 + H_1$ が非可換)

$\boldsymbol{l}_i$ と H_1 の交換関係は

$$[\boldsymbol{l}_i, H_1] = \sum_{i<j}^{N} \boldsymbol{l}_i \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \boldsymbol{l}_i = e^2 \sum_{i<j}^{N} \left(\boldsymbol{l}_i \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}} \boldsymbol{l}_i \right) \tag{261}$$

となる。式(261)右辺(第3式)の(　)内の第1項が任意の関数 f に作用すると，

$$\boldsymbol{l}_i \frac{1}{r_{ij}} f = \frac{1}{r_{ij}} \boldsymbol{l}_i f + f \boldsymbol{l}_i \frac{1}{r_{ij}} \tag{262}$$

となるから，

$$[\boldsymbol{l}_i, H_1] = e^2 \sum_{i<j}^{N} \boldsymbol{l}_i \frac{1}{r_{ij}} \tag{263}$$

である(注意：式(263)の $\boldsymbol{l}_i(1/r_{ij})$ は式(262)右辺の第2項由来であるから，関数に作用する演算子ではなく，$\boldsymbol{l}_i$ が $1/r_{ij}$ に作用しているだけである)。演算子 $\boldsymbol{l}_i$ は

$$\boldsymbol{l}_i = \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{p}_i = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{r}_i \times \nabla_i \equiv -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{r}_i \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{264}$$

と書けるから[1]，式(264)を式(263)に代入して

$$[\boldsymbol{l}_i, H_1] = -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \boldsymbol{r}_i \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{1}{r_{ij}} \tag{265}$$

を得る。式(265)右辺の微分は

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} = -\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{1}{r_{ij}^2} \tag{266}$$

と変形できる。r_{ij}^2 が

$$r_{ij}^2 = |\boldsymbol{r}_{ij}|^2 = (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) = \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_i - 2\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{r}_j \tag{267}$$

と書けるから(式(267)は式(266)右辺分母の r_{ij}^2 を変形しようとしているのではなく，一般的な r_{ij}^2 である)，式(267)左辺の $\boldsymbol{r}_i$ による微分は

[1] $\boldsymbol{r}_i$ と $\boldsymbol{p}_i$ は3次元(x, y, z)の物理量である。

(左辺)
$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij}^2 = 2r_{ij}\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{268}$$

となり，右辺の微分は

(右辺)
$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}(\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_i - 2\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{r}_j) = 2\boldsymbol{r}_i - 2\boldsymbol{r}_j = 2(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \tag{269}$$

となる。式(268)と式(269)が等しいことより，

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}} \tag{270}$$

を得る。式(270)を式(266)の右辺に代入すると，式(266)は

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\frac{1}{r_{ij}} = \frac{\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i}{r_{ij}^3} \tag{271}$$

の形になる。式(271)を式(265)に代入すると，

$$[\boldsymbol{l}_i, H_1] = -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \boldsymbol{r}_i \times \frac{\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i}{r_{ij}^3} = -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \frac{\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}^3} \tag{272}$$

が得られるが，式(272)は0にならない。したがって，$\boldsymbol{l}_i$ は H_1 と可換ではない(電子間反発を考慮すると，$\boldsymbol{l}_i$ が Hamiltonian と可換ではなくなる)。$\boldsymbol{l}_i$ の各成分 l_{ix}, l_{iy}, l_{iz} についても式(272)はゼロにならないので，l_{ix}, l_{iy}, l_{iz} も H_1 と可換ではない。

(c) $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{s}_i$ が H_1 と可換($\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{s}_i$ が $H = H_0 + H_1$ と可換)[1]

全軌道角運動量演算子は

$$\boldsymbol{L} = \sum_{k=1}^{N} \boldsymbol{l}_k \tag{273}$$

であるから，

$$[\boldsymbol{L}, H_1] = e^2 \sum_{k=1}^{N}\sum_{i<j}^{N}\left[\boldsymbol{l}_k, \frac{1}{r_{ij}}\right] = e^2 \sum_{k=1}^{N}\sum_{i<j}^{N}\left(\boldsymbol{l}_k \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}}\boldsymbol{l}_k\right) \tag{274}$$

と書ける。式(274)右辺の(　)の中は式(261)右辺の(　)の中とまったく同じ形であるから，式(263)と同様に，

$$[\boldsymbol{L}, H_1] = e^2 \sum_{k=1}^{N}\sum_{i<j}^{N}\left[\boldsymbol{l}_k, \frac{1}{r_{ij}}\right] = e^2 \sum_{k=1}^{N}\sum_{i<j}^{N}\boldsymbol{l}_k \frac{1}{r_{ij}} \tag{275}$$

[1] 文献7を参照。

となる。式(275)は式(263)に似ているが，$\boldsymbol{l}_k$ の k に関する和が含まれている点[1]が異なる。式(264)と同様に

$$\boldsymbol{l}_k = \boldsymbol{r}_k \times \boldsymbol{p}_k = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{r}_k \times \nabla_k \equiv -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{r}_k \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_k} \tag{276}$$

であるが，式(275)で $\boldsymbol{l}_k$ が $1/r_{ij}$ に作用する際，$k \neq i$ または $k \neq j$ では，演算子が指定する電子(k)と演算子が作用する電子(i, j)が異なるから0になる。したがって，式(275)の k に関する和のうち，$k = i$ および $k = j$ の場合のみ値をとりうるから，式(275)は

$$[\boldsymbol{L}, H_1] = e^2 \sum_{i<j}^{N} \left(\boldsymbol{l}_i \frac{1}{r_{ij}} + \boldsymbol{l}_j \frac{1}{r_{ij}} \right) \tag{277}$$

となる。式(277)に $\boldsymbol{l}_i$ と $\boldsymbol{l}_j$ を代入すると，

$$[\boldsymbol{L}, H_1] = -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \left(\boldsymbol{r}_i \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{1}{r_{ij}} + \boldsymbol{r}_j \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \tag{278}$$

が得られ，式(265)から式(271)の変形にもとづいて式(278)を変形すると，

$$[\boldsymbol{L}, H_1] = -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \left(\boldsymbol{r}_i \times \frac{\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i}{r_{ij}^3} + \boldsymbol{r}_j \times \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{r_{ij}^3} \right) \tag{279-1}$$

$$= -\mathrm{i}\hbar e^2 \sum_{i<j}^{N} \left(\frac{\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_i}{r_{ij}^3} \right) = 0 \tag{279-2}$$

となるから[2]，$\boldsymbol{L}$ は H_1 と可換である(1電子の軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{l}_i$ は H_1 と可換ではないが(式(272))，電子の全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ は H_1 と可換になる[3])。$\boldsymbol{L}$ の各成分 L_{ix}, L_{iy}, L_{iz} についても式(279)-2は0になるので，L_{ix}, L_{iy}, L_{iz} も H_1 と可換である。

スピンについては，H_1 の中にスピンに関係する演算子が含まれていないので，$\boldsymbol{s}_i$ も $\boldsymbol{S}$ も H_1 と可換であると考えても結論に誤りはないが，この理由付けは厳密には正しくない。電子はフェルミ粒子であるから(＝波動関数が反対称化されているから)，厳密には，スピンと軌道は完全には独立ではない(1対の電子交換に対して軌道関数が対称(反対称)ならスピン関数が反対称(対称)でなければならない)。Slater 行列式も，平行スピンをもつ2電子を空間の同じ点に見出せないこと(平行スピン同士の位置の相関)を表現している。このように考えると，$\boldsymbol{s}_i$ や $\boldsymbol{S}$ が H_1 と可換ではないと判断したくなるが，可換である証明が文献11に示されている[4]。

---

[1] この相違点が大きな意味をもつ。

[2] ベクトル $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ について，$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} = -\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{a}$ である。

[3] $\boldsymbol{l}_i$ は H_1 と非可換であるが，$\boldsymbol{l}_i$ と $\boldsymbol{l}_j$ が相殺することによって $\boldsymbol{L}$ が H_1 と可換になるのは絶妙である。

[4] 文献7が「… as shown by Bethe and Jackiw (1968) by means of a more elaborate derivation, the components of $\boldsymbol{S}$ still commute with H_1.」と記しているので，証明はかなり複雑そうである。

(d) $\boldsymbol{l}_i$, $\boldsymbol{s}_i$, $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ が H_2 と非可換($\boldsymbol{l}_i$, $\boldsymbol{s}_i$, $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ が $H = H_0 + H_1 + H_2$ と非可換)[1]

以下では，$\boldsymbol{L}, \boldsymbol{S}, L_{x,y,z}, S_{x,y,z}$ を用いて表記するが，水素様原子については

$$\boldsymbol{L},\ \boldsymbol{S},\ L_x,\ L_y,\ L_z,\ S_x,\ S_y,\ S_z \to \boldsymbol{l}_i,\ \boldsymbol{s}_i,\ l_{ix},\ l_{iy},\ l_{iz},\ s_{ix},\ s_{iy},\ s_{iz}$$

と置き換えればよい((e), (f)でも同様)。

$$\boldsymbol{L} = L_x\boldsymbol{e}_x + L_y\boldsymbol{e}_y + L_y\boldsymbol{e}_z\ ,\ \ \boldsymbol{S} = S_x\boldsymbol{e}_x + S_y\boldsymbol{e}_y + S_y\boldsymbol{e}_z \tag{280}$$

より

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z \tag{281}$$

したがって，

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = [(L_x\boldsymbol{e}_x + L_y\boldsymbol{e}_y + L_z\boldsymbol{e}_z), \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \tag{282-1}$$

$$= [L_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_x + [L_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_y + [L_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_z \tag{282-2}$$

が得られる。x 成分について，

$$[L_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \cancel{L_xL_xS_x} + L_xL_yS_y + L_xL_zS_z - (\cancel{L_xS_xL_x} + L_yS_yL_x + L_zS_zL_x) \tag{283-1}$$

$$= L_xL_yS_y + L_xL_zS_z - (L_yS_yL_x + L_zS_zL_x) \tag{283-2}$$

$$= S_y(L_xL_y - L_yL_x) - S_z(L_zL_x - L_xL_z) \tag{283-3}$$

$$= S_y[L_x, L_y] - S_z[L_z, L_x] \tag{283-4}$$

$$= \mathrm{i}\hbar S_yL_z - \mathrm{i}\hbar S_zL_y \tag{283-5}$$

$$= \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L})_x \tag{283-6}$$

となるから，L_x は H_2 と可換ではない(変形の途中で $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ が可換であることを利用した)。また，y 成分，z 成分についても同様に，

$$[L_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L})_y \quad \text{および} \quad [L_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L})_z \tag{284}$$

となり，これらをまとめて，

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L} \neq 0 \tag{285}$$

が得られる。したがって，$\boldsymbol{L}$ は H_2 と可換ではない($\boldsymbol{L}$ の成分 L_{ix}, L_{iy}, L_{iz} も H_2 と可換ではない)。

スピンについても同様に，

$$[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = [(S_x\boldsymbol{e}_x + S_y\boldsymbol{e}_y + S_z\boldsymbol{e}_z), \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \tag{286-1}$$

[1] 文献10を参照。

$$= [S_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_x + [S_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_y + [S_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]\boldsymbol{e}_z \tag{286-2}$$

であり，x 成分について，

$$[S_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \cancel{S_x L_x S_x} + S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (\cancel{L_x S_x S_x} + L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \tag{287-1}$$

$$= S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \tag{287-2}$$

$$= L_y (S_x S_y - S_y S_x) - L_z (S_z S_x - S_x S_z) \tag{287-3}$$

$$= L_y [S_x, S_y] - L_z [S_z, S_x] \tag{287-4}$$

$$= \mathrm{i}\hbar L_y S_z - \mathrm{i}\hbar L_z S_y \tag{287-5}$$

$$= \mathrm{i}\hbar (\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S})_x \tag{287-6}$$

y 成分，z 成分も同様に，

$$[S_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S})_y \quad \text{および} \quad [S_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S})_z \tag{288}$$

となるから，

$$[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S} \neq 0 \tag{289}$$

が得られる[1]。したがって，$\boldsymbol{S}$ は H_2 と可換ではない($\boldsymbol{S}$ の成分 S_{ix}, S_{iy}, S_{iz} も H_2 と可換ではない)。

(e) $\boldsymbol{l}_i^2$，$\boldsymbol{s}_i^2$，$\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$ が H_2 と可換($\boldsymbol{l}_i^2$，$\boldsymbol{s}_i^2$ が $H = H_i + H_2$ と可換, $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$ が $H = H_0 + H_1 + H_2$ と可換)[2]

$$[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \tag{290}$$

であるから，まず $[L_x^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]$ について，

$$[L_x^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = L_x^2 L_x S_x + L_x^2 L_y S_y + L_x^2 L_z S_z - (L_x S_x L_x^2 + L_y S_y L_x^2 + L_z S_z L_x^2) \tag{291-1}$$

$$= S_x (L_x^2 L_x - L_x L_x^2) + S_y (L_x^2 L_y - L_y L_x^2) + S_z (L_x^2 L_z - L_z L_x^2) \tag{291-2}$$

$$= S_x [L_x^2, L_x] + S_y [L_x^2, L_y] + S_z [L_x^2, L_z] \tag{291-3}$$

が得られる。同様に，

$$[L_y^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = S_x [L_y^2, L_x] + S_y [L_y^2, L_y] + S_z [L_y^2, L_z] \tag{292}$$

および

---

[1] $[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = -[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}]$ という結果は(f)の証明にとって重要である。

[2] 文献10を参照。

$$[L_z^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = S_x[L_z^2, L_x] + S_y[L_z^2, L_y] + S_z[L_z^2, L_z] \tag{293}$$

より，

$$[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = S_x[\boldsymbol{L}^2, L_x] + S_y[\boldsymbol{L}^2, L_y] + S_z[\boldsymbol{L}^2, L_z] = 0 \tag{294}$$

が得られる[1]。したがって，$\boldsymbol{L}^2$は H_2と可換である[2]。式(294)は次の手順でも導出できる。

$$[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = [\boldsymbol{L}^2, L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] \tag{295}$$

であるから，まず$[\boldsymbol{L}^2, L_xS_x]$について，

$$[\boldsymbol{L}^2, L_xS_x] = \boldsymbol{L}^2L_xS_x - L_xS_x\boldsymbol{L}^2 \tag{296-1}$$

$$= S_x(\boldsymbol{L}^2L_x - L_x\boldsymbol{L}^2) \tag{296-2}$$

$$= S_x[\boldsymbol{L}^2, L_x] = 0 \tag{296-3}$$

が得られる。同様に，$[\boldsymbol{L}^2, L_yS_y] = [\boldsymbol{L}^2, L_zS_z] = 0$ であるから，$[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$ となる。

スピンについても同様に，

$$[\boldsymbol{S}^2, L_xS_x] = \boldsymbol{S}^2L_xS_x - L_xS_x\boldsymbol{S}^2 \tag{297-1}$$

$$= L_x(\boldsymbol{S}^2S_x - S_x\boldsymbol{S}^2) \tag{297-2}$$

$$= L_x[\boldsymbol{S}^2, S_x] = 0 \tag{297-3}$$

であり[3]，$[\boldsymbol{S}^2, L_yS_y] = [\boldsymbol{S}^2, L_zS_z] = 0$ であるから，$[\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$ となる。したがって，$\boldsymbol{S}^2$は H_2と可換である。

(f) $\boldsymbol{j}_i$, $\boldsymbol{J}$が H_2 と可換($\boldsymbol{j}_i$, $\boldsymbol{J}$が $H = H_0 + H_1 + H_2$ と可換)

(d)の結果(式(285)および式(289))より，

$$[\boldsymbol{J}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = [\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \tag{298-1}$$

$$= [\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] + [\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \tag{298-2}$$

$$= \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L} + \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S} = 0 \tag{298-3}$$

が得られる[4]。したがって，$\boldsymbol{J}$は H_2 と可換である($\boldsymbol{J}$の成分 J_{ix}, J_{iy}, J_{iz} も H_2 と可換である)。

---

[1] $[\boldsymbol{L}^2, L_x] = [\boldsymbol{L}^2, L_y] = [\boldsymbol{L}^2, L_z] = 0$ を利用した。

[2] L_x^2，L_y^2，L_z^2 それぞれは H_2 と非可換であるが，$L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ が H_2 と可換になるのは絶妙である。

[3] $[\boldsymbol{S}^2, S_x] = [\boldsymbol{S}^2, S_y] = [\boldsymbol{S}^2, S_z] = 0$ を利用した。

[4] $\boldsymbol{L}$も $\boldsymbol{S}$も H_2 と非可換であるが，H_2 との交換関係が逆符号になり，$\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ が H_2 と可換になるのは絶妙である。

付録2. 「Euler の運動方程式」別導出法[1]

解析力学における Lagrange の方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right)-\frac{\partial T}{\partial q}=Q \tag{299}$$

を利用する。ここで，q は広義の座標，Q は広義の力である。q を角度にとれば，Q はトルク(力のモーメント)になる。物体の慣性主軸を x, y, z とすると，運動エネルギーT は

$$T=\frac{1}{2}(I_x\omega_x^2+I_y\omega_y^2+I_z\omega_z^2) \tag{300}$$

で与えられる。角速度 $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ は Euler 角 θ, ϕ, χ を用いて，

式(213) $$\omega_x=-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi+\dot{\theta}\sin\chi \tag{301}$$

式(214) $$\omega_y=\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi+\dot{\theta}\cos\chi \tag{302}$$

式(215) $$\omega_z=\dot{\phi}\cos\theta+\dot{\chi} \tag{303}$$

と表されるから，広義の座標として χ をとると，

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}}=\frac{\partial T}{\partial \omega_z}\frac{\partial \omega_z}{\partial \dot{\chi}}=I_z\omega_z \tag{304}$$

および

$$\frac{\partial T}{\partial \chi}=\frac{\partial T}{\partial \omega_x}\frac{\partial \omega_x}{\partial \chi}+\frac{\partial T}{\partial \omega_y}\frac{\partial \omega_y}{\partial \chi} \tag{305-1}$$

$$=I_x\omega_x(\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi+\dot{\theta}\cos\chi)+I_y\omega_y(\dot{\phi}\sin\cos\chi-\dot{\theta}\sin\chi) \tag{305-2}$$

$$=I_x\omega_x\omega_y+I_y\omega_y(-\omega_x) \tag{305-3}$$

$$=(I_x-I_y)\omega_x\omega_y \tag{305-4}$$

が得られる。広義の力 Q は z 軸まわりの力のトルク N_z であるから，Lagrange の方程式は次の形になる。

$$\frac{\mathrm{d}(I_z\omega_z)}{\mathrm{d}t}-(I_x-I_y)\omega_x\omega_y=N_z \tag{306}$$

慣性モーメントが時間とともに変化しなければ,

$$I_z\dot{\omega}_z-(I_x-I_y)\omega_x\omega_y=N_z \tag{307}$$

となり，これは Euler の運動方程式の1つ(式(135))に等しい。上記の導出は，$\dot{\chi}$ が ω_z だけに

[1] 文献8, p. 304，問題{3・3} を参考にしている。

含まれている(＝χが慣性主軸 z まわりの回転角)という事情のおかげで計算が簡単になっているが，θやϕは単一の慣性主軸まわりの回転角ではないので，同様の計算をθとϕに対して行うと計算が複雑になる。しかし，最終的に得られた式がθ, ϕ, χをあらわに含んでいないので，慣性主軸 z をどの軸にとってもよく，軸の役割を循環的に変えてもよい。したがって，主軸の添字を並び替えれば，他の2式

$$I_x\dot{\omega}_x - (I_y - I_z)\omega_y\omega_y = N_x \tag{308}$$

$$I_y\dot{\omega}_y - (I_z - I_x)\omega_z\omega_x = N_y \tag{309}$$

が簡単に得られる。

付録3. 対称こま($I_x = I_y \equiv I \neq I_z$)の回転エネルギー

対称こまの回転エネルギーは次式で表される。

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \tag{310}$$

式(310)に次の3式

式(213) $$\omega_x = -\dot{\phi} \sin\theta \cos\chi + \dot{\theta} \sin\chi \tag{311}$$

式(214) $$\omega_y = \dot{\phi} \sin\theta \sin\chi + \dot{\theta} \cos\chi \tag{312}$$

式(215) $$\omega_z = \dot{\phi} \cos\theta + \dot{\chi} \tag{313}$$

を代入すると，

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{2} I(-\dot{\phi} \sin\theta \cos\chi + \dot{\theta} \sin\chi)^2 + \frac{1}{2} I(\dot{\phi} \sin\theta \sin\chi + \dot{\theta} \cos\chi)^2 + \frac{1}{2} I_z(\dot{\phi} \cos\theta + \dot{\chi})^2 \tag{314-1}$$

$$= \frac{1}{2} I(-\dot{\phi} \sin\theta \cos\chi)^2 + \frac{1}{2} I(\dot{\phi} \sin\theta \sin\chi)^2 + \frac{1}{2} I_z(\dot{\phi} \cos\theta + \dot{\chi})^2 \qquad [\because \dot{\theta} = 0] \tag{314-2}$$

$$= \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 \sin^2\theta + \frac{1}{2} I_z(\dot{\phi}^2 \cos^2\theta + 2\dot{\phi}\dot{\chi} \cos\theta + \dot{\chi}^2) \tag{314-3}$$

$$= \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 (1 - \cos^2\theta) + \frac{1}{2} I_z(\dot{\phi}^2 \cos^2\theta + 2\dot{\phi}\dot{\chi} \cos\theta + \dot{\chi}^2) \tag{314-4}$$

$$= \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 - \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 \cos^2\theta + \frac{1}{2} I_z(\dot{\phi}^2 \cos^2\theta + 2\dot{\phi}\dot{\chi} \cos\theta + \dot{\chi}^2) \tag{314-5}$$

となる。式(314)-5に式(219), (225), (229)

$$L_z = I_z \omega_z = L \cos\theta, \quad \dot{\phi} = \frac{L}{I}, \quad \dot{\chi} = \left(\frac{I - I_z}{I} \right) \omega_z \tag{315}$$

を代入すると，式(314)-5の各項は

第1項： $$\frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 = \frac{1}{2} I \left(\frac{L}{I} \right)^2 = \frac{L^2}{2I} \tag{316}$$

第2項： $$-\frac{1}{2} I \dot{\phi}^2 \cos^2\theta = -\frac{1}{2} I \left(\frac{L}{I} \right)^2 \cos^2\theta = -\left(\frac{1}{2I} \right) L_z^2 \tag{317}$$

第3項： $$\frac{1}{2} I_z \dot{\phi}^2 \cos^2\theta = \frac{1}{2} I_z \left(\frac{L}{I} \right)^2 \cos^2\theta = \left(\frac{I_z}{2I^2} \right) L_z^2 \tag{318}$$

第4項：$I_z\dot{\phi}\dot{\chi}\cos\theta = I_z\left(\frac{L}{I}\right)\left(\frac{I-I_z}{I}\right)\omega_z\cos\theta = \left(\frac{I-I_z}{I^2}\right)L_z^2$ (319)

第5項：$\frac{1}{2}I_z\dot{\chi}^2 = \frac{1}{2}I_z\left[\left(\frac{I-I_z}{I}\right)\omega_z\right]^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{I^2-2II_z+I_z^2}{I^2I_z}\right)L_z^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z}-\frac{2}{I}+\frac{I_z}{I^2}\right)L_z^2$ (320)

となるから，式(314)-5に代入してまとめると，

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{L^2}{2I} - \left(\frac{1}{2I}\right)L_z^2 + \left(\cancel{\frac{I_z}{2I^2}}\right)L_z^2 + \left(\cancel{\frac{1}{I}} - \cancel{\frac{I_z}{I^2}}\right)L_z^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \cancel{\frac{2}{I}} + \cancel{\frac{I_z}{I^2}}\right)L_z^2 \tag{321}$$

より，

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I}\right)L_z^2 \tag{322}$$

を得る。これに

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1) = \frac{h^2}{4\pi^2}J(J+1) \tag{323}$$

および

$$L_z = K\hbar = \frac{h}{2\pi}K \tag{324}$$

を代入すると，

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_z} - \frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)K^2 \tag{325}$$

となり，回転定数を用いて波数単位の term value(項値)として表すと，

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \qquad \text{(prolate top)} \tag{326}$$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \qquad \text{(oblate top)} \tag{327}$$

が得られる。prolate top では $I_{\mathrm{A}} = I_z < I_{\mathrm{B}} = I_{\mathrm{c}} \equiv I$ であるから，回転定数の大小関係は $A > B = C$ となり，oblate top では $I_{\mathrm{A}} = I_{\mathrm{B}} \equiv I < I_{\mathrm{c}} = I_z$ であるから，$A = B > C$ となる。したがって，ある J について K が増加すると，prolate top では($0 < A - B$ であるから)エネルギーが増大するが，oblate top では($C - B < 0$ であるから)エネルギーが低下する。

付録4. 歳差運動の速度の相違(図2)

図2で $\boldsymbol{J}$ を軸とする $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の周波数は, $\boldsymbol{J}$ のまわりの $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ の歳差運動の周波数 ν_{SO} と同じである。$\boldsymbol{J}$ は相互作用(スピン-軌道相互作用)している $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ の合成ベクトルであるから，ν_{SO} はスピン-軌道相互作用によるエネルギー分裂幅が ΔE_{SO} であれば

$$\nu_{\mathrm{SO}} = \frac{\Delta E_{\mathrm{SO}}}{h} \tag{328}$$

により与えられる(§3参照)。一方, 磁場方向を軸とする $\boldsymbol{J}$ の歳差運動の周波数(Lamor 周波数)は，次式で与えられる(式(37))。

$$\nu_{\mathrm{Lamor}} = \frac{g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B}{h} \tag{329}$$

ここでは原子の電子による磁気モーメントについて考えるから, $g = g_{\mathrm{e}}$ および $\mu_i = \mu_{\mathrm{B}}$ としている。図2について述べた，$\nu_{\mathrm{SO}} >> \nu_{\mathrm{Lamor}}$ が成り立つ条件について考察しよう。

$\nu_{\mathrm{SO}} >> \nu_{\mathrm{Lamor}}$ は

$$\Delta E_{\mathrm{SO}} >> g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B \tag{330}$$

に対応するから，$g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B$ の大きさ(オーダー)を見積もってみる。g_{e} の大きさは原子の term に依存してさまざまな値をとるが，おおよそ0.5 ~ 2の値であるから $g_{\mathrm{e}} \approx 1$ とする。μ_{B} は Bohr 磁子であるから，$9\times10^{-24} \approx 10^{-23}$ J T^{-1}である。磁束密度 B は実験条件に依存するが，通常の電子スピン共鳴(ESR)装置の $B = 0.33 \approx 0.3$ T を採用すると,

$$g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B \approx (1)(10^{-23}\ \mathrm{J\,T^{-1}})(0.3\ \mathrm{T}) = 3\times10^{-24}\ \mathrm{J} \tag{331}$$

となる。これを周波数に換算すると,

$$\nu_{\mathrm{Lamor}} = \frac{g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B}{h} \approx \frac{3\times10^{-24}\ \mathrm{J}}{6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}} \approx 5\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}} = 5\ \mathrm{GHz} \tag{332}$$

であり，波数(単位：cm^{-1})に換算すると,

$$\tilde{\nu}_{\mathrm{Lamor}} = \frac{g_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{B}}B}{hc} = \frac{\nu_{\mathrm{Lamor}}}{c} \approx \frac{5\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}}{3\times10^{10}\ \mathrm{cm\,s^{-1}}} = 0.17 \approx 0.2\ \mathrm{cm^{-1}} \tag{333}$$

である。ΔE_{SO} を波数(単位：cm^{-1})で表した $\tilde{\nu}_{\mathrm{SO}} = \Delta E_{\mathrm{SO}}/hc$ の大きさが $\tilde{\nu}_{\mathrm{SO}} > 10\tilde{\nu}_{\mathrm{Lamor}}$ であれば，$\tilde{\nu}_{\mathrm{SO}} >> \tilde{\nu}_{\mathrm{Lamor}}$ が成り立つとすると，式(330)が満たされる条件として。$\tilde{\nu}_{\mathrm{SO}} > 2$ cm^{-1} が得られる。

具体的な数値としては，Na 原子の電子配置$(2p)^6(3p)^1$の$^2P_{3/2}$と$^2P_{1/2}$状態[1]のエネルギー差は波数単位で17 cm^{-1}であり，Cl 原子(電子配置：$(3s)^2(3p)^5$)の場合，$^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ 状態のエネルギー差ΔE_{SO} は882 cm^{-1}であり，I 原子(電子配置：$(5s)^2(5p)^5$)の場合は7603 cm^{-1}であるから，$\nu_{\mathrm{SO}} >> \nu_{\mathrm{Lamor}}$ が満たされている。

[1] 有名な Na の D 線(589.995と589.592 nm)の遷移の上位準位である。

付録5. ビリアル定理の適用例(化学結合形成)

ビリアル定理は，相互作用する多体系が有限体積中にとどまって運動している状況で，粒子間にはたらく中心力(Coulomb 力や重力)のポテンシャルエネルギーが

$$V(r) \propto r^n \qquad (\text{力は} F(r) = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \propto r^{n-1}) \tag{334}$$

で表されるとき，定常状態にある系の全運動エネルギーの時間平均 $T \geq 0$ と全ポテンシャルエネルギーの時間平均 V の間に

$$2T - nV = 0 \tag{335}$$

の関係が(古典力学でも量子力学でも)成り立つという定理である。特に，Coulomb 相互作用の場合は $n = -1$ であるから[1]，

$$\boxed{2T + V = 0} \qquad (n = -1) \tag{336}$$

となる。系の全エネルギーの時間平均は $E = T + V$ であるから，式(336)から得られる $V = -T/2$ により，

$$E = \left(1 + \frac{2}{n}\right)V \tag{337}$$

が得られる。構成粒子が散逸せず多粒子系が安定して存在するためには $E < 0$ でなければならないから[2]，系の安定存在条件は $n > -2$ である(原子や分子は Coulomb 相互作用する多粒子系であるから系の安定存在条件を満たしている)。

ビリアル定理は Hund の規則の議論についてのみ重要なものではなく，原子，分子，イオン，固体などの定常状態[3]について常に成り立つ(成り立たなければならない)普遍的な定理である。以下で，H 原子2個が結合し H_2 分子が形成される機構をビリアル定理にもとづいて考察するが，その前に，2つの定常状態の間のエネルギー関係をビリアル定理にもとづいて明確にしておこう。一般的に，ある系の2つの定常状態 A と B を考える。それぞれの定常状態での系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを次のように表す。

$$\text{定常状態 A} \begin{cases} \text{運動エネルギー：} T_{\mathrm{A}} \\ \text{ポテンシャルエネルギー：} \mathrm{V_A} \end{cases} \tag{338}$$

$$\text{定常状態 B} \begin{cases} \text{運動エネルギー：} T_{\mathrm{B}} \\ \text{ポテンシャルエネルギー：} \mathrm{V_B} \end{cases} \tag{339}$$

---

[1] 重力の場合も $n = -1$ である。

[2] $r \to \infty$ で $V(r) \to 0$ となるが，このとき $E > 0$ であると構成粒子が散逸するから，系が安定に存在するためには $E < 0$ でなければならない。

[3] この定常状態は，系のエネルギーが時間とともに変化しない状態である(濃度が時間に依存しないという意味で用いる化学反応速度論の定常状態ではない)。

定常状態にある系の全エネルギーは $E_i = T_i + V_i$ であるが ($i = \mathrm{A}, \mathrm{B}$)，ビリアル定理 $2T_i + V_i = 0$ (式(336))より，$V_i = -2T_i$ および $T_i = -V_i/2$ が成り立つので，これらを E_i に代入して，

$$E_i = -T_i = \frac{V_i}{2} \tag{340}$$

を得る。定常状態 A と B それぞれについて，

$$E_\mathrm{A} = -T_\mathrm{A} = \frac{V_\mathrm{A}}{2} \tag{341}$$

$$E_\mathrm{B} = -T_\mathrm{B} = \frac{V_\mathrm{B}}{2} \tag{342}$$

が成り立つので，定常状態 A と B のエネルギー差は

$$\Delta E = E_\mathrm{B} - E_\mathrm{A} = -(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}) = \frac{V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A}}{2} \tag{343}$$

と表される。ここで，$\Delta T \equiv T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}$ および $\Delta V \equiv V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A}$ を定義すると，

$$\boxed{\Delta E = -\Delta T = \frac{\Delta V}{2}} \tag{344}$$

となる。定常状態 B のエネルギーが定常状態 A よりも低い場合，$\Delta E < 0$ であるから，定常状態 A が定常状態 B に移行(変化)するためには，ΔT と ΔV が

- $\Delta T > 0$ ：系の運動エネルギーが増加
- $\Delta V = -2\Delta T < 0$ ：系のポテンシャルエネルギーが運動エネルギー増大の2倍分減少

という条件を満たさなければならない。言い換えると，系の運動エネルギーの増加よりも大きいポテンシャルエネルギーの減少により系の全エネルギーが低下(減少)し，定常状態 A から B への移行が進行する。ビリアル定理を考慮せず，系の全エネルギー $E = T + V$ だけに注目すると，系の全エネルギー変化は $\Delta E = \Delta T + \Delta V$ であるから，$\Delta E < 0$ を実現するには，以下の3つの場合がある。

(a) $\Delta T > 0$，$\Delta V < 0$，$|\Delta T| < |\Delta V|$
(b) $\Delta T < 0$，$\Delta V > 0$，$|\Delta T| > |\Delta V|$
(c) $\Delta T < 0$，$\Delta V < 0$

しかし，ビリアル定理によると，<u>(a)のみが許され，(b), (c)は起こりえない</u>[1]。

[1] (b)の場合，運動エネルギーの減少($\Delta T < 0$)の2倍分ポテンシャルエネルギーが増加する($\Delta V = -2\Delta T > 0$)から，系の全エネルギーが増加($\Delta E = -\Delta T = \Delta V/2 > 0$)してしまう。(c)は $\Delta V = -2\Delta T$ (ΔV と ΔT が異符号)を満たさない。

具体的に，2個の H 原子から H_2分子が形成される機構について考えてみよう。上述の定常状態 A を，相互作用しない距離に隔てられた2個の H 原子とし，定常状態 B を平衡核間距離にある H_2分子とする。Born–Oppenheimer 近似(核の運動を無視する)で考えると，系の運動エネルギーは電子の運動エネルギーのみであり，系の全ポテンシャルエネルギーは，核間反発，核–電子間引力，電子間反発ポテンシャルエネルギーからなる。H_2分子については，ほぼすべての物理化学や量子化学のテキストが，Heitler–London(HL)模型で知られる原子価結合(VB[1])法および分子軌道(LCAO-MO[2])法による結合形成機構を記しており，いずれの方法も，2個の H 原子が接近することで(電子雲が重なり)電子の運動域が広がり，系の運動エネルギーが減少し($\Delta T < 0$)，ポテンシャルエネルギーが増加する($\Delta V > 0$)が，運動エネルギーの減少がポテンシャルエネルギーの増加よりも大きいので，全エネルギーが減少し($\Delta E < 0$)H_2分子が形成する，という機構を示している。しかし，この説明は$\Delta E < 0$を実現する方法(b)にあたるのでビリアル定理に反している。ビリアル定理に則すならば[3]，運動エネルギーが増加し($\Delta T > 0$)，ポテンシャルエネルギーが減少することにより($\Delta V = -2\Delta T < 0$)，系の全エネルギーが減少して($\Delta E = -\Delta T = \Delta V/2 < 0$)$H_2$分子が形成されなければならない。Hartree–Fock 法や DFT[4]法による計算ではちゃんとビリアル定理が成り立つので(文献25, 26)，ビリアル定理に違反している VB 法(HL 模型)および LCAO-MO 法による分子形成機構は定性的にも誤りであると評価されることがある[5]。しかし，ビリアル定理は，分離した2個の原子と結合した分子の間の厳密なエネルギー関係を与えるものの，化学結合形成の駆動力や機構に関する情報は与えてはいない。つまり，化学結合形成に関する必要条件であるが十分条件ではないという点に注意する必要がある。

Ruedenberg らが1962年(文献31)から半世紀以上にわたって2原子分子形成時の系内のエネルギーの内訳を分析し，その結果をまとめた文献34の概要を以下に紹介する。彼らは系のエネルギーを運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの2つではなく，原子間と原子内まで

(余談)
本書を書いてから文献30を眺めたところ，$\Delta E < 0$を実現する3条件(a), (b), (c)および(a)のみが可能で(b), (c)は起こらないという記述を見つけて驚くと同時に安堵しました(藤永先生，同様の書き方をお許しください)。

[1] **V**alence **B**ond method

[2] **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals-**M**olecular **O**rbital

[3] ビリアル定理の重要性は，HL 模型が発表された6年後に Slater(文献28，1933年)が発表している。また，Hirschfelder と Kincaid(文献27, 1937年)は HL 模型がビリアル定理を満たさないことを指摘した。なお，Hund の規則に関する Slater の解釈(文献17, 1929年)が，Slater 自身が1933年に重要であると発表したビリアル定理にもとづいて誤りであると指摘されたことは科学史の綾と思える(§3参照)。

[4] **D**ensity **F**unctional **T**heory(密度汎関数理論)

[5] 文献22は HL 模型および LCAO-MO 法による H_2 分子形成機構を「自然の摂理に反するモデル」と表現した。文献29, 30はビリアル定理の重要性を記し，HL 模型がビリアル定理を満たさないことを明記している。文献32は項目「ハイトラー-ロンドンの理論」の中で，HL 模型について「一応満足すべき結果を得ているとはいえ，その原始的な形では正しくないことがわかってきた。それはビリアル定理の関係を定性的にも満足していないからである」と記している。文献33はビリアル定理という用語は用いていないが，「単純 Heitler–London 理論の物理的像は正しくない。・・・ 結合は実際静電ポテンシャルエネルギーが下がるために生ずるのである」と書いている。文献25は化学結合の教育について「HL 法や LCAO MO 法などの間違った答を与える方法で水素分子の化学結合について教えるのではなく，きちんとビリアル定理を満たすように求めた波動関数や電子の存在確率を図示し，2つの水素原子を重ねた場合との違いから，どのような力によって水素分子が形成されるかを説明すべきだろう」と述べている。

区別して次の4種に分類し，それぞれの核間距離依存性を計算した。

$$\text{原子間}\begin{cases}\text{運動エネルギー：}T(\text{間})\\ \text{ポテンシャルエネルギー：V(間)}\end{cases} \tag{345}$$

$$\text{原子内}\begin{cases}\text{運動エネルギー：}T(\text{内})\\ \text{ポテンシャルエネルギー：V(内)}\end{cases} \tag{346}$$

その結果，遠方(約2.5 nm)から2原子を近づけると，原子間の(a)T(間)は減少し V(間)は増加するが，T(間) の減少はV(間) の増加よりも大きく，(b)分子間の全エネルギーE(間) = T(間) + V(間)は2原子の接近とともに減少する。一方，原子内については，2原子の接近とともに，T(内) は増加しV(内) は減少するが，両者の変化量に大差はなく，T(内) の増加がV(内) の減少よりわずかに大きいので，分子内のエネルギーE(内) = T(内) + V(内) は核間距離の減少とともにわずかに増加する。系全体の運動エネルギーT(全) = T(間) + T(内) は，2原子が近づくにつれ，はじめはT(間) の影響が大きく減少するが，平衡核間距離の約1.5倍あたりで極小値をとって増加に転じ，接近とともにT(内) の影響が大きくなり，平衡核間距離で正値(ΔT(全) > 0)をとる。一方，系全体のポテンシャルエネルギーV(全) = V(間) + V(内) はT(全) とは逆の変化を示し，2原子の接近につれて，はじめはV(間) の影響で増加するが，徐々にV(内) の減少の影響が大きくなり減少に転じ，平衡核間距離で負値(ΔV(全) < 0)をとる。系の全エネルギー(c)E(全) = E(間) + E(内)は，2原子の接近にともなって(E(内)の増加よりも E(間)の減少の方が大きいので)の徐々に減少し，平衡核間距離で極小値をとり，より短い核間距離で増加に転じる。2原子が分離された状態と平衡核間距離の分子のエネルギーの間には(ちゃんと)ビリアル定理 $\Delta E(\text{全}) = -\Delta T(\text{全}) = \Delta V(\text{全})/2 < 0$ が成り立っている。

上記の過程の中で，2原子の結合が進行しているのは下線部(c)であり，そのE(全) の減少を主に支配しているのは下線部(b)のE(間) である。さらに，そのE(間) の減少を主に支配しているのは下線部(a)のT(間) であるから，化学結合形成の最重要な推進力は分子間の運動エネルギーT(間) の減少と判断できる。ビリアル定理は，2つの定常状態間のエネルギー関係が正しく計算されていること(波動関数に問題がないこと)を保証しているが，結合形成の機構に直接関する情報は与えてはいない[1]。言い換えると，ビリアル定理は結合形成のための本質的な要因(駆動力)ではない。上述したように，結合形成の本質は運動エネルギーの減少による系の安定化であるから，先に挙げた HL 模型(VB 法)や LCAO-MO 法はシンプルなモデルであるにもかかわらず本質を射抜いているスグレモノと見ることができる。両法がビリアル定理を満たしていないのは事実であるが，それだけを理由に両法を否定してしまうと，化学結合の本質を見誤ることになる。両法がビリアル定理を満たさないのは，用いた波動関数の質が原因であるから致命的な欠陥ではなく，むしろ，結合形成の本質を解明する秀逸なモデルとして重要なものである。

ビリアル定理は普遍的な定理であり，重要な必要条件でありながら，ビリアル定理を記載

[1] ビリアル定理は，平衡核間距離でのエネルギーの“帳尻合わせ”をしているだけで，遠方から平衡核間距離に至る結合形成の推進力や機構には直接関与していない。

している物理化学や量子化学のテキストはほとんどない。その原因は不明であるが，おそらく，現象の本質を解明する十分条件ではないことが記載が少ない理由であろう。ただ，さまざまな現象の原因や機構の解明に挑む際には, 普遍的に満たされるべき定理の1つとしてビリアル定理を心に留めておくことは重要である。

付録6. Hund の規則の拡張

Hund の規則は§3の【Hund の規則の解釈】に記した3つの規則(第1則 ~ 第3則)からなる。Hund は原子の基底状態に関する規則として発表(1925年)したが，励起電子配置に適用されると[1]，多くの例外(規則との不一致)が見出され，下記のような指摘を受けた[2]。

Slater(文献17, 1929年)

「It is found that Hund's rule, that terms of large[st] *L* and *S* values lie lowest, has no general significance; the present theory[3] leads to the same results as the rule when it is obeyed experimentally, but many cases that were exceptions to that rule are in agreement with the theory.」

(最大の *L* 値と S 値の項が最もエネルギーが低くなるという Hund の規則は一般的な意味をもたないことがわかっている。現在の理論は，その規則が実験に従うときには規則と同じ結果をもたらすが，その規則の例外であった多くのケースは理論と一致している。)

Pauling & Goudsmit(文献38, 1930年)

「・・・ although these rules are well fulfilled by the lower states of an atom, the higher states generally show large deviations.」

(・・・ これらの規則は原子の(エネルギーの)低い状態ではよく満たされるが, 高い状態では一般に大きな逸脱が見られる。)

Hund の規則によるエネルギー順の予測と実測との食い違いの例を2つ示す。

(例1)

C 原子の励起電子配置$(2p)^1(3p)^1$からは^1D, ^3D, ^1P, ^3P, ^1S, ^3S が生じ，実測によるエネルギーの順は

$$^1P < {}^3D < {}^3S < {}^3P < {}^1D < {}^1S \qquad \text{(実測値[4])} \qquad (347)$$

である。Hund の規則による予測では

$$^3D < {}^3P < {}^3S < {}^1D < {}^1P < {}^1S \qquad \text{(Hund の規則)} \qquad (348)$$

となり[5]，お世辞にも「よい一致」とはいえない。特に，最安定項を予測できていない点が深

---

[1] Hund 自身は励起状態を規則の対象とはしなかった。

[2] 科学のモラルとして注意すべきは，Hund 自身は基底状態に関する規則として発表したのであり，励起状態への適用を一切主張していない点である。ある規則や法則がその適用範囲を超えても成立するかどうかは科学者の興味の的ではあるが, 適用範囲外で成り立たないからその規則は重要ではないと評価するのは好ましい態度とはいえない。重要な規則を発見した Hund さんを respect すべきであり，基底状態についてよく成り立つが励起状態で例外が多く生じる理由を明らかにし, 適用範囲を拡張する方法を考案するのが科学者のとるべき態度である(と，筆者は思います)。

[3] present theory は，いわゆる中心力場近似による1粒子モデル計算を指す。

[4] 本書は実測値として文献40を参照した。

[5] §3で述べたように，Hund の規則(第2則)は，本来，<u>最大の *S* をもつ項にのみ適用</u>するものであるから，ここでの1重項のエネルギー順の予測は適用範囲を超えていること。したがって，最大の問題点はエネルギー順全体が

刻である。

(例2)

Russell と Meggers(文献39，1927年)が報告した Sc^{+}の電子配置$(3d)^1(4d)^1$ の項のエネルギー順は

$$^1F < {}^3D < {}^3G < {}^1P < {}^3S < {}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S \qquad \text{(実測値)} \tag{349}$$

である。Hund の規則による予測では，

$$^3G < {}^3F < {}^3D < {}^3P < {}^3S < {}^1G < {}^1F < {}^1D < {}^1P < {}^1S \qquad \text{(Hund の規則)} \tag{350}$$

となり，この場合も一致はすこぶる悪い(やはり，最低エネルギー項が予測できていない)。Russell と Meggers は，実測値(式(349))の同じ L をもつ項同士のエネルギーに以下の興味深い規則性を見出した。

$$(L=4) \qquad {}^3G < {}^1G \tag{351}$$

$$(L=3) \qquad {}^1F < {}^3F \tag{352}$$

$$(L=2) \qquad {}^3D < {}^1D \tag{353}$$

$$(L=1) \qquad {}^1P < {}^3P \tag{354}$$

$$(L=0) \qquad {}^3S < {}^1S \tag{355}$$

つまり，$L=\text{even}$ の項は Hund の規則どおり3重項の方が1重項より低いが，$L=\text{odd}$ の項は Hund の規則に反して1重項の方が3重項より低い。L ごとに1重項と3重項のエネルギーの上下関係が入れ替わるこの現象は“alternating rule”と呼ばれ，背後にある物理的な要因に関心が向けられた[1]。本付録では，主に2電子系[2]について，Hund の規則の適用範囲を励起状態(励起電子配置)に拡張した文献35 ~ 37の内容を(やや How to モノ的に)紹介する。

分光学では，原子の項(term)について，全軌道角運動量量子数 $L=0,1,2,3,4,5,6,\cdots$ に文字 S, P, D, F, G, H, I, $\cdots$ を割り当てるが[3]，これらの項を「natural parity」と「unnatural parity」に区別する[4]。

$$\text{natural parity}: \quad S_g, P_u, D_g, F_u, G_g, H_u, I_g, \cdots \tag{356}$$

$$\text{unnatural parity}: \quad S_u, P_g, D_u, F_g, G_u, H_g, I_u, \cdots \tag{357}$$

予測できていないことではなく，最低エネルギー項の予測が実測と異なる点である。

[1] 文献39は「This remarkable relation may be commended to the attention of theoretical investigators of atomic structure.」(この驚くべき関係は，原子構造の理論研究者の注目に値するかもしれない。)と述べている。

[2] 全電子数が2個という意味ではなく，開殻に電子が2つある系という意味である(例：$(2p)^2$，$(2s)^1(2p)^1$，$(2p)^1(2d)^1$ など)。

[3] E はエネルギー，J は角運動量量子数に用いられるので記号から除かれている。

[4] 筆者は，それぞれの用語としての日本語訳を見かけたことがない。なお，g, u は対称心での反転操作に対して全軌道関数が対称(gerade)，反対称(ungerade)であることを意味する。

たとえば，電子配置$(2p)^2$では[1]，L = 2, 1, 0となるから D, P, S が生じる。p 軌道は u 対称であるから，2電子系全体は u × u = g 対称となるので，3つの項は D_g, P_g, S_g である。したがって，電子配置$(2p)^2$から生じる natural parity は D_g と S_g であり，unnatural parity は P_g となる。文献35 ~ 37は，2電子系$(n_1l_1)^1(n_2l_2)^1$について，電子同士が空間の同じ位置に存在できないために生じる Fermi hole のサイズ r を，次の4種の項

・natural parity singlet (S_n)
・natural parity triplet (T_n)
・unnatural parity singlet (S_u)
・unnatural parity triplet (T_u)

について評価し，下記の結果を得た。(注意：項記号のS_uと parity 分類のS_uの混同を防ぐために，項記号の添字は upright で，parity 分類の添字は italic で記す。)

$$r(S_n) < r(T_n) \approx r(T_u) < r(S_u) \tag{358}$$

Fermi hole のサイズが大きいほど電子間反発エネルギーが小さくなるので，項のエネルギーの関係はおおよそ

$$\boxed{S_u < T_u \approx T_n < S_n} \tag{359}$$

となる[2]。

Russell と Meggers(文献39)が観測した結果(式(351) ~ (355))を natural parity と unnatural parity の分類として見直せば，$Sc^+(3d)^1(4d)^1$は g 対称であるから，

$$^3G < {}^1G \qquad \text{(natural)} \tag{360}$$

$$^1F < {}^3F \qquad \text{(unnatural)} \tag{361}$$

$$^3D < {}^1D \qquad \text{(natural)} \tag{362}$$

$$^1P < {}^3P \qquad \text{(unnatural)} \tag{363}$$

$$^3S < {}^1S \qquad \text{(natural)} \tag{364}$$

となる。

natural parity と unnatural parity の定義(式(356), (357))を量子数と結びつけることができる。2電子系$(n_1l_1)^1(n_2l_2)^1$の場合，l_1, l_2と g, u 対称性の関係は

---

[1] たとえば，C 原子の基底電子配置に該当する。

[2] §3で詳しく述べたように，Hund の規則の要因は，スピン多重度ごとの電子間反発エネルギー(交換積分)の差ではなく核–電子間引力の差であるから，電子間反発に関係する Fermi hole(のサイズ)にもとづいて項のエネルギー関係を論じるのは正当ではない(この点は文献35 ~ 37も認めている)。しかし，natural parity と unnatural parity による項の分類と Fermi hole のサイズの大小から，Hund の規則では予測できない項のエネルギー順を予測しうる文献35 ~ 37の方法はきわめて有効である。

$$l_1 + l_2 = \begin{cases} \text{even} \rightarrow \text{g} \\ \\ \text{odd} \ \ \rightarrow \text{u} \end{cases} \tag{365}$$

であり，L と $l_1 + l_2$ がそれぞれ even，odd となる4通りの組み合わせをまとめると表8のようになる。表8より，natural parity と unnatural parity は，それぞれ $L + l_1 + l_2$ の even と odd に対応することがわかる。表8と式(359)の関係を整理したものが表9である。表9から，(式(359)と同じ意味であるが)L が同じ場合，natural parity では S が大きい3重項が1重項よりエネルギーが低いが，unnatural parity では S が小さい1重項が3重項よりエネルギーが低いことがわかる[1]。Hund の規則(第1則)は S が大きい方ほどエネルギーが低いと予測するから，singlet が最安定になるケースを予測できないが，式(359)および表9によれば，unnatural parity の1重項は3重項よりもエネルギーが低くなるので，最低エネルギー項が1重項になる

表8. 2電子系 $(n_1 l_1)^1 (n_2 l_2)^1$ の量子数，parity および項の関係

L	$l_1 + l_2$	$L + l_1 + l_2$	parity	項
even	even (g)	even	natural	$\mathrm{S_g, D_g, G_g, \cdots}$
	odd (u)	odd	unnatural	$\mathrm{S_u, D_u, G_u, \cdots}$
odd	even (g)	odd	unnatural	$\mathrm{P_g, F_g, H_g, \cdots}$
	odd (u)	even	natural	$\mathrm{P_u, F_u, H_u, \cdots}$

表9. 2電子系 $(n_1 l_1)^1 (n_2 l_2)^1$ の量子数，parity およびスピン状態のエネルギー関係

$L + l_1 + l_2$	parity	S	spin state	energy※
even	natural	0	singlet (S_n)	high
		1	triplet (T_n)	middle
odd	unnatural	1	triplet (T_u)	
		0	singlet (S_u)	low

※ エネルギーの高低は確定的はなくおおよその目安である。

[1] 文献35は，「L が同じ場合，$S + L + l_1 + l_2 = \text{odd}$ の方が $S + L + l_1 + l_2 = \text{even}$ よりもエネルギーが低い」と記しているが，中身は表9と同じである。

ことを予測することができる。なお，先に，“alternating rule”を L ごとに1重項と3重項の上下関係の入れ替わる現象と記したが，正確には，$L+l_1+l_2$ の even, odd による入れ替わりである(Sc^+の電子配置$(3d)^1(4d)^1$ の場合，$l_1+l_2=$ even であるから，L と $L+l_1+l_2$ の even, odd は同じになる)。

文献35 ~ 37は，2電子系について，Hund の規則に代わる新規則「拡張 Hund の規則[1]」を導出した[2]。

- -

【拡張 Hund の規則】

・*alternating rule*[3]：natural parity は，同じ L について3重項 < 1重項
unnatural parity は，同じ L について1重項 < 3重項

・*unnatural parity rule*：同じ L の1重項と3重項の平均エネルギーが最低なのは unnatural parity[4]

・*maximum-L rule*[5]：unnatural parity の中では最大 L が最安定
(ただし，$l_1+l_2 \gtrsim 7$ では式(366)の L が最安定[6])

・*optimum-L rule*：natural parity の中では式(366)の L が最安定[7]

$$L_{\mathrm{opt}} = \frac{l_1+l_2}{\sqrt{2}} \tag{366}$$

- -

具体的な電子配置について，拡張 Hund の規則による項のエネルギー順の予測を行う前に，開殻2電子系を分類しておこう[8]。開殻2電子系で生じる項を表10にまとめる。表10から開殻2電子系を次の3種に分類できる[9]。

(a) l_1，l_2 のいずれかまたは両方が0：L は1種で natural parity の1重項と3重項
(b) $(nl)^2$：natural parity は1重項, unnatural parity は3重項[10]
(c) $(nl)^2$ 以外[11]：すべての L の1重項と3重項

次に，開殻2電子系の分類ごとに，拡張 Hund の規則にもとづいて，項のエネルギー順を

---

[1] 公認されている用語ではなく，筆者による造語である。
[2] 導出等の詳細は文献35 ~ 37を参照。
[3] S に関する規則である Hund の規則(第1則)の一般化版にあたる。
[4] unnatural parity が存在する場合に適用する。unnatural parity の項が1つしかない場合はその項が最安定。unnatural parity がすべて3重項である場合は，その中に最安定項がある。
[5] L に関する規則である Hund の規則(第2則)の改良版にあたる。
[6] 厳密な式は $L_{\mathrm{exact}} = \sqrt{l_1^2+l_1+l_2^2+l_2-1/4}-1/2$ である。
[7] $l_1+l_2 \le 3$ での natural の L_{opt} は natural の最大 L に等しい。
[8] 本付録での「殻」は K, L, M などの電子殻ではなく，s, p, d などの，いわゆる「小軌道」「副電子殻」「亜殻」と呼ばれるものを指す(英語では subshell)。
[9] (b)は1開殻2電子系，(c)は2開殻2電子系。
[10] 1種の L は1つしか生じない。最大 $L=2l$ であり，最小 $L=0$ である。$L=$ even は1重項であり，$L=$ odd は3重項である。$l_1+l_2=$ even であるから，$L=$ even は natural parity，$L=$ odd は unnatural parity となる。
[11] $(n_1l_1)=(n_2l_2)$ 以外の意味。

表10. 開殻2電子系で生じる項 (アンダーライン付きの項は unnatural parity)

分類	電子配置※	l_1+l_2	生じる項
(a)	$(s)^1(s)^1$	0	^1S, ^3S
	$(s)^1(p)^1$	1	^1P, ^3P
	$(s)^1(d)^1$	2	^1D, ^3D
(b)	$(p)^2$	2	^1D, $\underline{^3P}$, ^1S
	$(d)^2$	4	^1G, $\underline{^3F}$, ^1D, $\underline{^3P}$, ^1S
	$(f)^2$	6	^1I, $\underline{^3H}$, ^1G, $\underline{^3F}$, ^1D, $\underline{^3P}$, ^1S
(c)	$(p)^1(p)^1$	2	^1D, ^3D, $\underline{^1P}$, $\underline{^3P}$, ^1S, ^3S
	$(p)^1(d)^1$	3	^1F, ^3F, $\underline{^1D}$, $\underline{^3D}$, ^1P, ^3P
	$(d)^1(d)^1$	4	^1G, ^3G, $\underline{^1F}$, $\underline{^3F}$, ^1D, ^3D, $\underline{^1P}$, $\underline{^3P}$, ^1S, ^3S
	$(d)^1(f)^1$	5	^1H, ^3H, $\underline{^1G}$, $\underline{^3G}$, ^1F, ^3F, $\underline{^1D}$, $\underline{^3D}$, ^1P, ^3P

※ 主量子数 n_1, n_2 は省略。

予測し，Hund の規則による予測と比較する(主量子数の表記 n_1, n_2は省略する)。

＜分類(a)＞

▶ $(s)^1(s)^1$ ： $l_1+l_2=0=\text{even}$

^1S と ^3S は natural であるから，*alternating rule* より

$$^3S < {}^1S \tag{367}$$

となり，多くの実測値と一致する。また，Hund の規則による予測も式(367)と同じになる。同じ分類(a)に含まれる電子配置 $(s)^1(p)^1$ および $(s)^1(d)^1$ も (3重項) < (1重項) となり，多くの実測値と一致するが，例外として，Mg $(3s)^1(nd)^1$ の実測値は $n=3\sim14$ で $^1D < {}^3D$ となることが知られている。これは，$(3s)^1(nd)^1$ の ^1D が異なる電子配置 $(3p)^1(np)^1$ との配置間相互作用によりエネルギーがシフトすることが原因である。

＜分類(b)＞

▶ $(p)^2$ ： $l_1+l_2=2=\text{even}$，$L_{\text{opt}}=1.4$

^1D，$\underline{^3P}$，^1S のうち，^1D と ^1S が natural，$\underline{^3P}$ が unnatural である。*unnatural parity rule* により $\underline{^3P}$ が最安定となり，エネルギー関係

$$\underline{^3P} < {}^1D,\ {}^1S \tag{368}$$

が得られる。^{1}D と ^{1}S については，*optimum-L rule* により，^{1}D($L=2$) と ^{1}S($L=0$) のうち $L_{\mathrm{opt}}=1.4$ に近い ^{1}D が安定であるから，

$$\underline{^3\mathrm{P}} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{S} \tag{369}$$

が得られ，実測と一致する。式(369)は Hund の規則による予測とも一致しているが，根拠は異なる(後述参照)。Hund の規則の場合，「最大 S」(第1則)により $\underline{^3\mathrm{P}}$ が最安定と予測するが，拡張 Hund の規則では *unnatural parity rule* により予測している(つまり，拡張 Hund の規則は S を判断基準に使っていない)。また，^{1}D < ^{1}S の関係は，Hund の規則では，第2則「同じ S の中の最大 L」が根拠のように見えるが，第2則は，本来，最大の S の項にのみ適用する規則であるから，^{1}D と ^{1}S の上下関係は予測できない[1]。拡張 Hund の規則では *optimum-L rule* にもとづいて ^{1}D < ^{1}P を予測している。基底電子配置の C$(2p)^2$，Si$(3p)^2$，Ge$(4p)^2$，Sn$(5p)^2$ の実測値はすべて式(369)に一致する[2]。また，$N^+(2p)^2$，$O^{2+}(2p)^2$，$F^{3+}(2p)^2$，$Ne^{4+}(2p)^2$，$P^+(3p)^2$，$S^{2+}(3p)^2$，$Cl^{3+}(3p)^2$，$Ar^{4+}(3p)^2$，$As^+(4p)^2$，$Se^{2+}(4p)^2$，$Kr^{4+}(4p)^2$，$Sb^+(5p)^2$，$I^{3+}(5p)^2$ などのイオンの実測値も式(369)に一致する[3]。

文献36は規則全体を radial rule と angular rule に分類している。radial rule は同じ L の中で異なる S をもつ項のエネルギー関係に関する規則であり，angular rule は異なる L をもつ項のエネルギー関係に関する規則である。したがって，Hund の規則と拡張 Hund の規則の各規則を分類すると下記のようになる。

$$\text{Hundの規則}\begin{cases}\text{radial rule : 第1則}\\ \text{angular rule : 第2則}\end{cases} \tag{370}$$

$$\text{拡張Hundの規則}\begin{cases}\text{radial rule : } \textit{auternating rule}\\ \text{angular rule}\begin{cases}\textit{unnatural parity rule}\\ \textit{maximum-L} \text{ rule}\\ \textit{optimum-L rule}\end{cases}\end{cases} \tag{371}$$

上記の $(p)^2$ について，Hund の規則が最安定項を ^{3}P と予測するのは，第1則，つまり，radial rule にもとづいているが，拡張 hund の規則が最安定項を ^{3}P と予測するのは *unnatural parity rule*，つまり，angular rule にもとづいている。したがって，2つの規則が同じ最安定項を予測するが，根拠は異なっている。

▶ $(d)^2$: $l_1+l_2=4=\mathrm{even}$，$L_{\mathrm{opt}}=2.8$

$(p)^2$ との違いは，生じる項(^{1}G，$\underline{^3\mathrm{F}}$，^{1}D，$\underline{^3\mathrm{P}}$，^{1}S)の中に複数の unnatural がある点である。最安定項の候補は *unnatural parity rule* により $\underline{^3\mathrm{F}}$ と $\underline{^3\mathrm{P}}$ であるが，*maximum-L rule*

---

[1] 最大ではない S の項に第2則を適用しているテキストは多いが，本来，Hund の規則は，基底電子配置から生じる最安定エネルギー項1つを予測する規則であり，電子配置から生じるすべての項のエネルギー順を予測する規則ではない。

[2] O$(2p)^4$，S$(3p)^4$，Se$(4p)^4$，Te$(5p)^4$，Po$(6p)^4$ の実測値も ^{3}P < ^{1}D < ^{1}S であり，空孔則により $(np)^2$ と同じ結果になる。

[3] イオンまで含めると膨大な数になるので，以降は，実測値として中性原子のみを例に挙げる。

により $\underline{^3\mathrm{F}}$ が最安定と予測できる(Hund の規則も同じ予測)。したがって，3重項(すべて unnatural)については，

$$\underline{^3\mathrm{F}} < \underline{^3\mathrm{P}} \tag{372}$$

となる。1重項はすべて natural であるから，*optimum-L rule* により，$^1\mathrm{G}(L=4)$，$^1\mathrm{D}(L=2)$，$^1\mathrm{S}(L=0)$ は $L_{\mathrm{opt}}=2.8$ に近い順に安定と予測できて，

$$^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{S} \tag{373}$$

となる。(本来やってはいけないが)Hund の規則(第2則)を最大ではない S をもつ1重項に適用すると，

$$^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{S} \tag{374}$$

となり，拡張 Hund の規則とは異なる結果になる。実測値の例は，

$$\mathrm{Ti}\,(3\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^2 : \quad \underline{^3\mathrm{F}} < {}^1\mathrm{D} < \underline{^3\mathrm{P}} < {}^1\mathrm{G} \tag{375}$$

$$\mathrm{Zr}\,(4\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^2 : \quad \underline{^3\mathrm{F}} < \underline{^3\mathrm{P}} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{G} \tag{376}$$

$$\mathrm{Hf}\,(5\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^2 : \quad \underline{^3\mathrm{F}} < {}^1\mathrm{D}, \underline{^3\mathrm{P}} < {}^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{S} \tag{377}$$

であるから[1]，1重項のエネルギー順について，拡張 Hund の規則の方が Hund の規則よりも正確に予測できている。

▶ $(\mathrm{f})^2$: $l_1+l_2=6=\mathrm{even}$，$L_{\mathrm{opt}}=4.2$

基本的に $(\mathrm{d})^2$ と同様の手順である。$^1\mathrm{I}$，$\underline{^3\mathrm{H}}$，$^1\mathrm{G}$，$\underline{^3\mathrm{F}}$，$^1\mathrm{D}$，$\underline{^3\mathrm{P}}$，$^1\mathrm{S}$ のうち，最安定項の候補は *unnatural parity rule* により $\underline{^3\mathrm{H}}$，$\underline{^3\mathrm{F}}$，$\underline{^3\mathrm{P}}$ であるが，*maximum-L rule* により $\underline{^3\mathrm{H}}$ が最安定と予測できる(Hund の規則による予測も同じ)。したがって，3重項(すべて unnatural)については

$$\underline{^3\mathrm{H}} < \underline{^3\mathrm{F}} < \underline{^3\mathrm{P}} \tag{378}$$

となる。1重項はすべて natural であるから，*optimum-L rule* により，$L_{\mathrm{opt}}=4.2$ に近い順に，

$$^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{I} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{S} \tag{379}$$

と予測できる。中性原子の実測値は多くないが，

$$\mathrm{Ce}\,(4\mathrm{f})^2(6\mathrm{s})^2 : \ \underline{^3\mathrm{H}} < \underline{^3\mathrm{F}} < {}^1\mathrm{G}\,(< \underline{^3\mathrm{P}}) < {}^1\mathrm{I} \tag{380}$$

の3重項と1重項の中でのエネルギー関係は拡張 Hund の規則による予測とよく一致している[2]。

---

[1] $\mathrm{Ti}\,(3\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^1$ と $\mathrm{Zr}\,(4\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^1$ の $^1\mathrm{S}$ については報告値がない。$\mathrm{Hf}\,(5\mathrm{d})^2(4\mathrm{s})^2$ の $^1\mathrm{D}$ と $^3\mathrm{P}$ はほぼ同じエネルギーである。

[2] $^3\mathrm{P}$ は他の電子状態との混合状態として観測される。

＜分類(c)＞

▶ $(p)^1(p)^1$ ： $l_1 + l_2 = 2 = \text{even}$， $L_{\text{opt}} = 1.4$

^1D，^3D，$\underline{^1P}$，$\underline{^3P}$，^1S，^3Sのうち，最安定項の候補は *unnatural parity rule* により$\underline{^1P}$と$\underline{^3P}$であるが，*auternating rule* により$\underline{^1P}$が最安定と予測でき，実測と一致する(Hund の規則による予測は^3D)。したがって，unnatural については

$$\underline{^1P} < \underline{^3P} \tag{381}$$

が成り立つ。natural についても *auternating rule* により，

$$^3D, {}^3S < {}^1D,\ {}^1S \tag{382}$$

となるが，*optimum-L rule* を適用して，

$$^3D < {}^3S < {}^1D < {}^1S \tag{383}$$

を得る。$\underline{^3P}$の位置は原子によって異なり，実測値の例は

$$C(2p)^1(3p)^1,\ C(2p)^1(4p)^1 :\qquad \underline{^1P} < {}^3D < {}^3S < \underline{^3P} < {}^1D < {}^1S \tag{384}$$

$$C(2p)^1(5p)^1,\ C(2p)^1(6p)^1 :\qquad \underline{^1P} < {}^3D < \underline{^3P}, {}^3S < {}^1D < {}^1S \tag{385}$$

$$Si(3p)^1(4p)^1,\ Si(3p)^1(5p)^1 :\qquad \underline{^1P} < {}^3D < \underline{^3P} < {}^3S < {}^1D < {}^1S \tag{386}$$

$$Ge\begin{cases}(4p)^1(5p)^1,\ (4p)^1(5p)^1\\(4p)^1(6p)^1,\ (4p)^1(7p)^1\end{cases} :\qquad \underline{^1P}, {}^3D < \underline{^3P} < {}^3S < {}^1D < {}^1S \tag{387}$$

である。$\underline{^3P}$の位置は原子に依存するが，最安定項および1重項と3重項同士の順番を完璧に予測できている。一方，Hund の規則による予測は

$$^3D < {}^3P < {}^3S < {}^1D < {}^1P < {}^1S \qquad \text{(Hund の規則)} \tag{388}$$

であり，最安定項だけでなく全体に実測との一致がよくない。

先に述べた規則の分類で見ると，$(p)^1(p)^1$の場合に，最安定項の候補を P (^1P または ^3P)に絞ったのは *unnatural parity rule* によるから，angular rule にもとづいており，次に，$^1P < {}^3P$を判定したのは *auternating rule*，つまり，radial rule にもとづいている。Hund の規則の場合は，はじめに第1則(radial rule)で最大 S を見出し，その中から第2則(angular rule)により最大 L を見出すという手順で進めるが，拡張 Hund の規則では，先に radial rule を適用するとは限らない。

▶ $(p)^1(d)^1$ ： $l_1 + l_2 = 3 = \text{odd}$， $L_{\text{opt}} = 2.1$

生じる項は$(p)^1(p)^1$と異なるが，項の構成は似ているので[1]，$(p)^1(p)^1$と同様の手順で進めれ

[1] L の値が$(p)^1(p)^1$より1大きいだけである。

ばよい。^{1}F，^{3}F，$\underline{^1\mathrm{D}}$，$\underline{^3\mathrm{D}}$，^{1}P，^{3}P のうち，最安定項の候補は *unnatural parity rule* により $\underline{^1\mathrm{D}}$ と $\underline{^3\mathrm{D}}$ であるが，*auternating rule* により $\underline{^1\mathrm{D}}$ が最安定と予測でき，実測と一致する (Hund の規則による予測は ^{3}F)。したがって，unnatural について，

また，*auternating rule* より，unnatural と natural について，

$$\underline{^1\mathrm{D}} < \underline{^3\mathrm{D}} \tag{389}$$

が成り立つ。natural についても *auternating rule* より，

$$^3\mathrm{F},\ ^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F},\ ^1\mathrm{P} \tag{390}$$

となるが，*optimum-L rule* を適用して，

$$^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} \tag{391}$$

を得る。実測値の例は

$$\mathrm{C}\,(2\mathrm{p})^1(3\mathrm{d})^1,\ \mathrm{C}\,(2\mathrm{p})^1(4\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F} < \underline{^3\mathrm{D}} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < {}^3\mathrm{P} \tag{392}$$

$$\mathrm{C}\,(2\mathrm{p})^1(5\mathrm{d})^1,\ \mathrm{C}\,(2\mathrm{p})^1(6\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F}, \underline{^3\mathrm{D}} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < {}^3\mathrm{P} \tag{393}$$

$$\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(3\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < \underline{^3\mathrm{D}} \tag{394}$$

$$\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(4\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{P} < {}^3\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < \underline{^3\mathrm{D}} \tag{395}$$

$$\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(5\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < \underline{^3\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{P} \tag{396}$$

$$\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(6\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F}, \underline{^3\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{P} \tag{397}$$

$$\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(7\mathrm{d})^1:\quad {}^3\mathrm{F} < \underline{^1\mathrm{D}} < {}^1\mathrm{P} < \underline{^3\mathrm{D}} < {}^1\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} \tag{398}$$

$$\mathrm{Ge}\,(4\mathrm{p})^1(4\mathrm{d})^1:\quad \underline{^1\mathrm{D}} < \underline{^3\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} \tag{399}$$

$$\mathrm{Sn}\,(5\mathrm{p})^1(5\mathrm{d})^1:\quad {}^3\mathrm{F} < \underline{^3\mathrm{D}} < \underline{^1\mathrm{D}} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{P} \tag{400}$$

であり，原子や電子配置に大きく依存する $\underline{^3\mathrm{D}}$ の位置を予測するのは難しい。^{3}P の実測値の多くが予測より高いのは，$(\mathrm{p})^1(\mathrm{d})^1$ 配置の ^{3}P が別の電子配置との相互作用により高エネルギーにシフトするためである。^{1}F と ^{1}P の上下関係も原子や電子配置に依存して入れ替わるが，予測はおおむね良好である。なお，Hund の規則による予測は

$$^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{D} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{F} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{P} \qquad (\text{Hund の規則}) \tag{401}$$

であり，最大 S の項を最安定と予測するので，1重項の最安定状態は予測することができない[1]。

[1] Hund の規則の最安定項の予測が $\mathrm{Si}\,(3\mathrm{p})^1(7\mathrm{d})^1$ と $\mathrm{Sn}\,(5\mathrm{p})^1(5\mathrm{d})^1$ の実測値と一致しているのは，Hund の規則が優れているからではなく，電子相関により実測の位置が変動したことによる偶然の結果である。

以上より，拡張 Hund の規則も実測のエネルギー順を完全には予測できないが，Hund の規則が予測できない最安定項を的確に予測し，その他の項のエネルギー順も比較的高精度に予測できることが確認できる。

拡張 Hund の規則による2電子系の最安定項の予測をまとめると，次のようになる。

- -

【拡張 Hund の規則による2電子系 $(n_1l_1)^1(n_2l_2)^1$ の最安定項】

(a) l_1，l_2 のいずれかまたは両方が0：3重項 (unnatural parity は生じず，L は1種のみ)

(b) $(nl)^2$ の場合：unnatural parity 3重項の最大 L (unnatural parity の1重項は生じない)

(c) $(nl)^2$ ではない場合：unnatural parity 1重項の最大 L

- -

いくつかの2電子配置について，Hund の規則と拡張 Hund の規則による最安定項の予測および拡張 Hund の規則による natural parity の最安定項をまとめたものが表11である[1]。区分(a)と(b)では unnatural の1重項が生じないので，Hund の規則と拡張 Hund の規則は同じ最安定項を予測するが，区分(c)では，unnatural の1重項が生じるので，拡張 hund の規則が予測する最安定項は1重項になる。ただし，励起電子配置の場合，電子配置$(2p)^1(3d)^1$の ^3P のように，他の電子配置との相互作用によりエネルギーが上下しやすいので，拡張 Hund の規則の予測と実測のエネルギー順が一致するとは限らない。言い換えると，Hund の規則も拡張 Hund の規則も1つの電子配置から生じた項を対象にしているが，電子相関が強い場合は，1つの状態に複数の電子配置が含まれるので，予測と実測値が食い違う結果になりやすい。また，スピン-軌道相互作用により L や S がよい量子数でなくなり，よい量子数が J になると，Hund の規則(第1, 2則)も拡張 Hund の規則も適用できなくなる。(とはいえ，拡張 Hund の規則は Hund の規則よりも予測力の点で確実に優れている。)

Hund の規則は基底電子配置の最安定項をほぼ完璧に予測することができるが，例外として有名なのが Ce である。Ce 原子の基底電子配置は

$$\mathrm{KLM}(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(6s)^2(4f)^1(5d)^1 \tag{380}$$

であるから2開殻2電子系 $(4f)^1(5d)^1$ である。$l_1 = 3$，$l_2 = 2$ であるから次の12個の項が生じる。

$$^1\mathrm{H},\ ^3\mathrm{H},\ \underline{^1\mathrm{G}},\ \underline{^3\mathrm{G}},\ ^1\mathrm{F},\ ^3\mathrm{F},\ \underline{^1\mathrm{D}},\ \underline{^3\mathrm{D}},\ ^1\mathrm{P},\ ^3\mathrm{P},\ \underline{^1\mathrm{S}},\ \underline{^3\mathrm{S}} \tag{402}$$

Hund の規則による最安定項は ^3H であるが，実測されている項のエネルギー関係は

$$\underline{^1\mathrm{G}} < {}^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{H} < \underline{^3\mathrm{G}} < \underline{^1\mathrm{D}} < \underline{^3\mathrm{D}}\ (< {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{H} < {}^1\mathrm{F}) \tag{403}$$

である(^3P 以上の項は他の電子状態との混合状態として観測される)。拡張 Hund の規則による最安定項の候補は *unnatural parity rule* により $\underline{^1G}$ と $\underline{^3G}$ であり，*auternating rule* から $\underline{^1G}$ が最安定項と予測でき，実測と一致する。*auternating rule* により，実測されている

[1] 表11の拡張 Hund の規則の予測が完全に実測と一致するわけではないが(たとえば，$(g)^2$ の最安定項が ^3K となることもありうる)，精度は Hund の規則より高い。

unnatural と natural の項について，

$$\underline{^1G} < \underline{^1D} < \underline{^3G}, \underline{^3D} \tag{404}$$

$$^3H,\ ^3F,\ ^3P < ^1H,\ ^1F \tag{405}$$

となる。*optimum-L rule* を適用すると，$L_{opt} = 3.5$ であるから，

$$\underline{^1G} < \underline{^1D} < \underline{^3G} < \underline{^3D} \tag{406}$$

$$^3F < ^3H < ^3P < ^1F < ^1H \tag{407}$$

と予測できる。実測値を完璧に予測はできていないが，配置間相互作用が非常に強く，状態間の混じり合いが大きいことを考慮すれば，予測の精度は高いといえる。

Hund の規則は「原子の電子配置において，同じエネルギーの軌道に電子が配置する場合には，許される限りスピンを平行[1]にして異なる軌道に入る」と表現されることもあるが，これは，2電子系の分類(b)の最安定項が必ず3重項になることに対応している[2]。しかし，2電子系の分類(c)のように，異なるエネルギーの軌道に電子が配置する場合には，最安定項が1重項になるので，“反平行”なスピンがそれぞれの軌道に入る。

最後に，文献36が述べている Hund の規則[3]の意義を記す。Slater は「自分(= Slater 自身)の理論が Hund の規則を時代遅れなものにした」と述べた。しかし，Hund の規則は Slater の批判を切り抜けて生き残った[4]。Hund の規則に一致しない実験結果が得られたとき，Hund の規則自身の欠陥と考えるのではなく，物理的に注目すべきことが起こっていると考えるべきである。

---

[1] 2電子系での1重項を“反平行”スピン(↑↓)，3重項を“平行”スピン(↑↑)と表現したり描いたりすることがあるが，厳密には，1重項は↑↓ – ↓↑ であり，3重項は↑↑，↓↓，↑↓ + ↓↑ からなることを忘れてはならない。

[2] 分類(a)はエネルギーが異なる軌道に2電子を配置する場合にあたるが，最安定項が3重項となるから，“平行”スピンが配置されることになる。

[3] 拡張 Hund の規則まで含めてよい。

[4] Hund の規則が葬り去られなかったのは，規則自身が非常にシンプルであり，その背後に重要な物理的根拠があると考えられるからである。

表11. Hund の規則と拡張 Hund の規則による開殻2電子系の最安定項の予測

分類	電子配置	l_1	l_2	L_{opt}	L_{exact}	Hund の規則	拡張 Hund の規則	
						最安定項	最安定項	natural 最安定項
(a)	$(s)^1(s)^1$	0	0	0.00		^3S	^3S	^3S
	$(s)^1(p)^1$	0	1	0.71	0.82	^3P	^3P	^3P
	$(s)^1(d)^1$	0	2	1.41	1.90	^3D	^3D	^3D
(b)	$(p)^2$	1	1	1.41	1.44	^3P	^3P	^1D
	$(d)^2$	2	2	2.83	2.93	^3F	^3F	^1D
	$(f)^2$	3	3	4.24	4.37	^3H	^3H	^1G
	$(g)^2$	4	4	5.66	5.80	^3K	^3H	^1I
(c)	$(p)^1(p)^1$	1	1	1.41	1.44	^3D	^1P	^3D
	$(p)^1(d)^1$	1	2	2.12	2.28	^3F	^1D	^3F
	$(p)^1(f)^1$	1	3	2.83	3.21	^3G	^1F	^3G or ^3F
	$(p)^1(g)^1$	1	4	3.54	4.16	^3H	^1G	^3H
	$(d)^1(d)^1$	2	2	2.83	2.93	^3G	^1F	^1D
	$(d)^1(f)^1$	2	3	3.54	3.71	^3H	^1G	^3F
	$(d)^1(g)^1$	2	4	4.24	4.57	^3I	^1H	^3G
	$(f)^1(f)^1$	3	3	4.24	4.37	^3I	^1H	^3G
	$(f)^1(g)^1$	3	4	4.95	5.13	^3K	^1I or ^1G	^3H
	$(g)^1(g)^1$	4	4	5.66	5.80	^3L	^1H	^3I

※ 量子数 L と項記号の対応は S(0), P(1), D(2), F(3), G(4), H(5), I(6), K(7), L(8)。

文献

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York (現行出版社は Krieger, Melbourne (FL))
   Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules (1950)
   Vol. II: Infrared and Raman Spectra (1945)
   Vol. III: Electronic Spectra of Polyatomic Molecules (1966)
2. W. A. Bingel 著(佐藤博保 訳)「分子の構造とスペクトル」培風館 (1973年)
3. H. L. Strauss 著(朽津耕三，平石二郎 訳)「量子力学入門」培風館 (1976年)
4. A. Messiah 著(小出昭一郎，田村二郎 訳)「量子力学」東京図書 (1972年)
5. Herzberg 著(堀 建夫 訳)「原子スペクトルと原子構造」丸善 (1964年)
6. 望月和子「量子物理」オーム社 (1974年)
7. M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, 2nd ed., Academic Press, New York (1978)
8. 後藤憲一，山本邦夫，神吉健「詳解 力学演習」共立出版 (1977年)
9. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版，講談社サイエンティフィク (2009年) (原著 : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007)
   原著は下記 URL からダウンロード可能。
   http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf
   日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により下記 URL からダウンロード可能。
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
   正誤表は下記 URL からダウンロード可能。
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf
10. C. S. Johnson, Jr., L. G. Pedersen, *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Dover, New York (1986)
11. H. A. Bethe, R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 2nd ed., Benjamin, New York (1968)
12. X. Fan, T. G. Myers, B. A. D. Sukra, G. Gabrielse, *Phys. Rev. Lett.*, **130**, 071801 (2023) (DOI: 10.1103/PhysRevLett.130.071801)
13. J. M. Brown, R. J. Buenker, A. Carrington, C. di Lauro, R. N. Dixon, R. W. Field, J. T. Hougen, W. Hüttner, K. Kuchitsu, M. Mehring, A. J. Merer, T. A. Miller, M. Quack, D. A. Ramsay, L. Veseth, R. N. Zare, *Mol. Phys.*, **98**, 1597–1601 (2000) (DOI: 10.1080/00268970009483366)

14. 山﨑勝義「磁気モーメントと g 値」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref04_g_val.pdf
15. 山﨑勝義「Pauli 原理と Slater 行列式」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref13_Slater.pdf
16. E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor (2019), *The 2018 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants* (Web Version 8.1). Database developed by J. Baker, M. Douma, S. Kotochigova. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899
http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html
17. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293–1322 (1929) (DOI: 10.1103/PhysRev.34.1293)
18. E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **41**, 656–658 (1964) (DOI: 10.1063/1.1725942)
19. E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4199–4200 (1965)
(DOI: 10.1063/1.1695919)
20. 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原 洋「フント則の起源は何か？」日本物理学会誌, 第60巻, 第10号, 799-803 (2005年) (DOI: 10.11316/butsuri1946.60.799)
21. 安原 洋, 小山田隆行, 本郷研太, 丸山洋平「フント経験則の解釈 : 模型から ab initio へ戦略を転換する起点」物性研究, **92**(5–6), 438-493 (2009)
http://hdl.handle.net/2433/169144
22. 川添良幸「磁性の根源 －85年も続いた誤解－」金属(トピックス), **84**(9), 1–13 (2014)
https://www2.hamajima.co.jp/~tenjin/ypc/223/kawazoe_topics2014vol64no9.pdf
23. 佐甲徳栄「フントの規則(Hund's rule)」しょうとつ : 原子衝突研究協会誌, 第10巻, 第1号, 22 (2013年)
https://cir.nii.ac.jp/crid/1540291245332091136
24. 佐甲徳栄「ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源」日本物理学会誌, 第68巻, 第6号, 1–8 (2013年) (DOI: 10.11316/butsuri.68.6_358)
25. 小泉 均「量子化学教科書の課題」工学教育, **60**(4), 20–25 (2012)
https://hdl.handle.net/2115/52980
26. 石黒英一「化学結合の分析」日本物理学会誌, 第29巻, 第5号, 412–419 (1974年)
(DOI: 10.11316/butsuri1946.29.412)
27. J. O. Hirschfelder, J. F. Kincaid, *Phys. Rev.*, **52**, 658–661 (1937)
(DOI: 10.1103/PhysRev.52.658)
28. J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **1**, 687–691 (1933) (DOI: 10.1063/1.1749227)
29. 藤永 茂「分子軌道法」岩波書店 (1980年)

30. 藤永 茂「入門分子軌道法 –分子計算を手がける前に–」講談社サイエンティフィク (2005年(第12刷)[1])

31. K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326–376 (1962) (DOI: 10.1103/RevModPhys.34.326)

32. 物理学辞典編集委員会「物理学辞典」培風館 (1989年(初版第3刷)[2])

33. W. J. Moore(藤代亮一 訳)「物理化学(下)」第4版, 東京化学同人 (1979年(第5刷)[3])

34. G. B. Bacskay, S. Nordholm, K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 7880–7893 (2018) (DOI: 10.1021/acs.jpca.8b08234)

35. J. D. Morgan III, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2425–2434 (1993) (DOI: 10.1021/j100112a051)

36. W. Kutzelnigg, J. D. Morgan III, *Z. Phys. D.*, **36**, 197–214 (1996) (DOI: 10.1007/BF1426405)

37. W. Kutzelnigg, *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.,* **35**, 572–586 (1996) (DOI: 10.1002/anie.199605721)

38. L. Pauling, S. Goudsmit, *The Structure of Line Spectra*, McGraw-Hill, New York, (1930)

39. H. N. Russell, W. F. Meggers, *Sci. Pap. Bur. Stand.*, **22**, 364 (1927)

40. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2023). NIST Atomic Spectra Database (version 5.11), [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (DOI: 10.18434/T4W30F) https://physics.nist.gov/asd [Available on Sat Sep 14 2024]

[1] 第1刷は1990年。
[2] 初版第1刷は1986年。
[3] 第4版第1刷は1974年。

あとがき

角運動量同士の相互作用(カップリング)の結果として生じる，縮重量子状態の(空間)量子化(エネルギー分裂)を，古典論的描像(ベクトルモデル)の歳差運動と関連付けて解説しました。

カップリングの大きさ ↔ 分裂準位間のエネルギー間隔の大きさ ↔ 歳差運動の速さ

という関係を理解する一助になれば幸いです。また，対称こま分子の回転運動の古典論的描像として，2つの歳差運動

・全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸(z 軸)まわりの歳差運動
・分子軸(z 軸)の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動

の特徴を理解し，分子の回転運動について明確なイメージをもつことは，分子分光学，化学反応速度論，化学反応動力学の研究を推進するために有益であると思います。

なお，本書では，磁気モーメントの議論を $\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{B}$ 対応を中心に記述しましたが，拙書「磁気モーメントと g 値」では磁気モーメントの歳差運動を $\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ 対応で記述しています。一貫性がないという批判もあるかと思いますが，同じ現象を異なる対応で書かれた解説を読むことで，電場-磁場の対応の意味が理解しやすくなると考えた結果ですので御理解ください[1]。

謝辞

原稿をお読みいただき，貴重な御助言をくださった小泉 均 氏に感謝申しあげます。

[1] やや言い訳っぽいですが・・。

歳差運動の物理学

1998年 11月 21日	初版第1刷
1998年 11月 28日	第2版第1刷
2000年 12月 9日	第3版第7刷
2001年 11月 17日	第4版第4刷
2004年 5月 16日	第5版第1刷
2005年 8月 7日	第6版第2刷
2007年 7月 5日	第7版第2刷
2009年 5月 31日	第8版第1刷
2019年 4月 28日	第9版第13刷
2020年 5月 31日	第10版第7刷
2023年 6月 18日	第11版第8刷
2023年 7月 9日	第12版第3刷
2023年 7月 30日	第13版第2刷
2023年 10月 1日	第14版第1刷
2024年 1月 21日	第15版第1刷
2024年 1月 28日	第16版第1刷
2024年 2月 4日	第17版第6刷
2024年 4月 28日	第18版第1刷
2024年 8月 18日	第19版第4刷
2024年 8月 25日	第20版第5刷
2024年 9月 1日	第21版第2刷
2024年 10月 27日	第22版第7刷

著者 山﨑 勝義
監修 藤村 陽
発行 漁火書店

検印 山﨑

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス