

5. 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 \mathbf{L} やスピン角運動量 \mathbf{S} の分子軸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¹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²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、様々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 の本(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³、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、 \mathbf{L} や \mathbf{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 \mathbf{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 \mathbf{P}_z であるとき、分子軸の回転周波数は $|\mathbf{P}_z|/(2\pi I_A)$ 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)⁴、実はこれは誤りであり、Herzberg 自身も「not simply $|\mathbf{P}_z|/(2\pi I_A)$ 」と注意を付けた上で、

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \mathbf{P}_z \quad (1)$$

であると書いている(文献1, Vol. II, p. 23)。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 $|\mathbf{P}|/(2\pi I_B)$ 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、読者は戸惑うことになる。本書は、上記の疑問を解消することを目的に書かれた monograph である。

¹ 言い方を変えると、エネルギー準位間隔である。

² ベクトルモデルと呼ばれる。

³ この意味で Bingel の本は貴重なものであるが、残念ながら現在絶版。

⁴ 筆者は学生時代にそう考えてしまった。

⁵ 少なくとも筆者は、という意味です。

§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 \mathbf{r} とし、その点に力 \mathbf{F} がかかるとき、ベクトル積 $\mathbf{r} \times \mathbf{F}$ で与えられる¹。したがって、モーメントは \mathbf{r} と \mathbf{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 \mathbf{r} と任意のベクトル \mathbf{A} との外積 $\mathbf{r} \times \mathbf{A}$ がベクトル \mathbf{A} のモーメントである²。したがって、角運動量は運動量 \mathbf{P} のモーメント $\mathbf{r} \times \mathbf{P}$ 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 $\mathbf{r} \times \mathbf{F}$ 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)。トルクは角運動量 \mathbf{L} の時間変化に相当し³,

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{N} \quad (2)$$

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对の力をいうが、このような力が剛体にはたらくとき、2つの力 \mathbf{F} の着点を結ぶベクトルを \mathbf{a} と書くと、 $\mathbf{N} = \mathbf{a} \times \mathbf{F}$ のトルクが剛体に作用することになる。偶力は着点を考えなくても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⁴)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つ

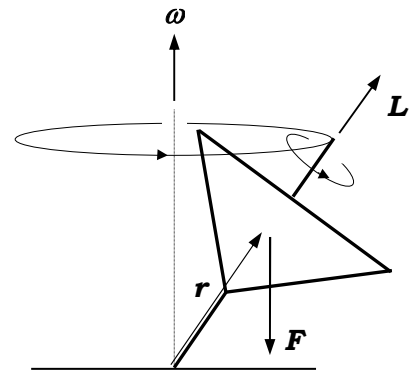


図1. こまの回転と歳差運動

¹ スカラー量にもモーメントは定義できる。たとえば、 \mathbf{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 $\sum q_i \mathbf{r}_i$ が双極子モーメントとなる。

² \mathbf{r} は必ず外積記号(\times)の左に書く。

³ この \mathbf{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。

⁴ 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(コバレーフスカヤ)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)。

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 \mathbf{r} と重力 \mathbf{F} の外積によるトルク $\mathbf{N} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}$ 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 \mathbf{L} と書くと、式(2)より次式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} \quad (3)$$

トルクによって生じるこまの歳差運動の角速度を $\boldsymbol{\omega}$ 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¹。 $\boldsymbol{\omega}$ 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²。 $\boldsymbol{\omega}$ と \mathbf{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($\boldsymbol{\omega} = d\phi/dt$)、

$$|d\mathbf{L}| = dL = L \sin \theta d\phi = L \sin \theta \cdot \omega dt \quad (4)$$

が成り立つから³、両辺を dt で割って次式を得る。

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L} \quad (5)$$

スカラーの関係式からベクトル関係式を導出することは勧められないので⁴、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 \mathbf{e}_ω 、 \mathbf{L} の向きの単位ベクトルを \mathbf{e}_L と書くと、ベクトル \mathbf{L} の先端が移動する向きは $\mathbf{e}_\omega \times \mathbf{e}_L$ で表される。この外積で決まる向きの単位ベクトルを \mathbf{e} で表すと、 $\mathbf{e}_\omega \times \mathbf{e}_L = (\sin \theta) \mathbf{e}$ となる。 $\mathbf{e} \parallel d\mathbf{L}$ であるから、

$$d\mathbf{L} = (L \sin \theta \cdot \omega dt) \mathbf{e} = (L \omega dt) (\mathbf{e}_\omega \times \mathbf{e}_L) \quad (6)-1$$

$$= (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}) dt = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}) dt \quad (6)-2$$

となるから、式(5)が得られる。一般に、ベクトル \mathbf{A} 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 \mathbf{A} の歳差運動の速度は

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} \quad (7)$$

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。

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = \mathbf{N} \quad (8)$$

¹ 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。

² 右ネジを回転させるとき、ネジが進む向きである。

³ ベクトル \mathbf{L} の大きさは変化しないが向きは変化する($\mathbf{L} \rightarrow \mathbf{L} + d\mathbf{L}$)。その変化分が $d\mathbf{L}$ である。

⁴ 逆は問題ない。

こまの自転を時計回り ($\mathbf{L} \rightarrow -\mathbf{L}$) に変えても、トルク ($\mathbf{r} \times \mathbf{F}$) 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 ($\boldsymbol{\omega} \rightarrow -\boldsymbol{\omega}$)、 $\boldsymbol{\omega}$ の向きは図1と逆になる²。このように、歳差運動は、トルク、つまり角運動量の(時間)変化を記述する物理量と密接に関係している。

こまの質量を M 、自転の角運動量を L 、軸端(支点)から重心までの長さを r 、重力加速度を g とすると、トルクの大きさ $|\mathbf{N}|$ は $Mgr \sin \theta$ であり、これと $|\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}|$ 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

$$\omega = \frac{Mgr}{L} \quad (9)$$

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。この場合も、こまの重心が同じ位置にあるときのトルクの向きは、こまを地面に置いた場合と同じ⁴になるが、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⁵。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⁶。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

¹ $\mathbf{r} \times \mathbf{F}$ が同じであれば、 $d\mathbf{L}/dt$ 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 こまを上から見て反時計回りの向き。

⁵ 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。

⁶ 3種のフォント $\boldsymbol{\mu}$, μ , μ 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。

電粒子(電荷 q)の軌道角運動量 \mathbf{L} にもとづく磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は次式で与えられる¹。

$$\boldsymbol{\mu} = \pm \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (10)$$

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)。 \mathbf{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は

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

となる。一方、角運動量がスピン \mathbf{S} にもとづく場合には、右辺の係数の大きさが軌道角運動量の場合の2倍となり、磁気モーメントの大きさは、

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

となる。 \mathbf{L} と \mathbf{S} を原子の全軌道角運動量 \mathbf{L} と全スピン角運動量 \mathbf{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、荷電粒子の電荷を単位電荷 e に置き換えればよい。

電子の軌道およびスピン角運動量の合成結果としての全角運動量 \mathbf{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2倍異なるため、全磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は \mathbf{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 \mathbf{J} と係数の積で結ぶことができない(詳細は前出脚注の拙著参照)。しかし、実際には、 \mathbf{J} を軸とする $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動が、磁場方向を軸とする \mathbf{J} の歳差運動(Larmor 歳差運動)に比べて非常に速いため、 $\boldsymbol{\mu}$ と磁場の相互作用を、 $\boldsymbol{\mu}$ の \mathbf{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 \mathbf{J} と同じ線上(方向)に存在するベクトルであるが、向きは \mathbf{J} と同じとは限らず、負電荷由来の $\boldsymbol{\mu}_J$ は \mathbf{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 \mathbf{J} と結びつくわ

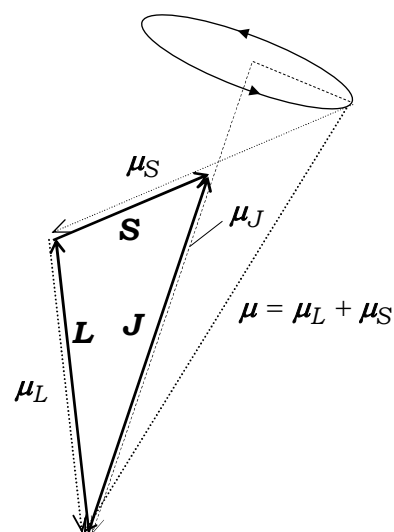


図2. 電子の軌道角運動量およびスピン角運動量にもとづく磁気モーメント

(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。)

¹ MKSA 単位系の $\mathbf{E-B}$ 対応で書いた式である。また、磁気モーメントは $\mathbf{E-H}$ 対応と $\mathbf{E-B}$ 対応で同じ単位系でも式表現が異なるので注意する($\mathbf{E-H}$ 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)。 $\mathbf{E-B}$, $\mathbf{E-H}$ それぞれの対応での磁気モーメントの表記に関しては、拙著「磁気モーメントと g 値」を参照してください。URL は、https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref04_g_val.pdf

けではないが、 g 因子¹と呼ばれる補正因子を付ければ次のように表すことが可能になる。

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g \left(\frac{e}{2m} \right) \mathbf{J} \quad (13)$$

ここで、負号は電子の電荷が負であることに対応している。 \mathbf{J} が軌道角運動量だけ ($\mathbf{J} = \mathbf{L}$) であれば $g = 1$ 、 \mathbf{J} がスピンだけ ($\mathbf{J} = \mathbf{S}$) であれば $g = 2$ となる。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_J$ の大きさは、

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = g \left(\frac{e}{2m} \right) |\mathbf{J}| = g \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) \sqrt{J(J+1)} \quad (14)$$

と表すことができるが、この式の $e\hbar/2m$ の部分は磁気モーメントの次元をもっており、「Bohr 磁子」と呼ばれる物理定数 ($9.27400949 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$)² である。Bohr 磁子を μ_B と書けば、式(14)は

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = g \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (15)$$

と表すことができる。式(13)に中の係数 $g(e/2m)$ 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」と呼ばれる。磁気回転比を γ_e と書けば³、式(14)を次のように表すこともできる。

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = \gamma_e |\mathbf{J}| = \gamma_e \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (16)$$

式(15), (16)より、

$$\gamma_e \hbar = g \mu_B \quad (17)$$

が成立する。

以上の議論は電子による磁気モーメントであるが、次に、原子核がもつ磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_I$ を考えてみよう。角運動量として核スピン角運動量 \mathbf{I} を考え、電子の場合と同様の扱いを展開する。式(13)の形に合わせて、

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_N \left(\frac{e}{2m_p} \right) \mathbf{I} \quad (18)$$

と書く。ここで、 g_N は核 g 因子、 m_p はプロトンの質量である。ただし、原子核の場合には、

¹ g 値とも呼ばれる(最近は“値”よりも“因子”の方が多くようである)。 g 値(因子)は Landé の式に L, S, J を代入して計算することができる。 g 値(因子)の詳細については、拙著「磁気モーメントと g 値」を参照のこと。

² $\text{J T}^{-1} = \text{A m}^2 = (\text{電流}) \times (\text{面積})$ である。

³ 電子由来ということを示すために添字 e を付けておく。

電子の場合の Landé の式のような g 因子を与える一般式が存在しない。核磁気モーメントの大きさは、式(14)と同様に变形して

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = g_N \left(\frac{e}{2m_p} \right) |\mathbf{I}| = g_N \left(\frac{e\hbar}{2m_p} \right) \sqrt{I(I+1)} \quad (19)$$

と表すことができる。この式中の $e\hbar/2m_p$ の部分は磁気モーメントの次元をもつが、これを「核磁子」と定義する。核磁子は大きさ $5.05078343 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ の物理定数である¹。核磁子を μ_N と書けば、式(19)

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = g_N \mu_N \sqrt{I(I+1)} \quad (20)$$

と書くことができる。原子核の場合も磁気回転比を考えて γ_N と書くと、

$$|\boldsymbol{\mu}_I| = \gamma_N |\mathbf{J}| = \gamma_N \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (21)$$

となる。式(20)と(21)から、電子の場合と同様に、

$$\boxed{\gamma_N \hbar = g_N \mu_N} \quad (22)$$

が成立する。

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 $\boldsymbol{\mu}$ と磁束密度 \mathbf{B} の相互作用エネルギーはその内積(の逆符号)で与えられ、

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (23)$$

と表される。負号は、磁場が N 極 \rightarrow 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 \rightarrow N 極を正方向とする²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 \mathbf{B} が同じ方向を向くほど安定(マイナスで大きい値)であるということを表している。原子(つまり電子によるモーメント)の場合、 $\boldsymbol{\mu}$ と書いたものが必ずしも“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。その意味で、原子の場合には $\boldsymbol{\mu}$ ではなく $\boldsymbol{\mu}_J$ と書く方がよい。また、成書によっては、磁束密度ではなく、磁場 \mathbf{H} との相互作用 ($-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$) という書き方をするものもあるが(もしかするとそちらの書きの方が多いかもしいない)、その場合は ($\mathbf{E}-\mathbf{H}$ 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³(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

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 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。

³ 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。

わからない¹。すなわち、

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

である(複号は式(10)の複号に対応している)。磁場 \mathbf{B} を空間座標系(実験室座標系)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、

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

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²の磁場(+z 軸)方向の成分(μ_z)と磁場の強さ 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 \mathbf{J} ($|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$)と書くとその z 成分も量子化され、

$$|\mathbf{J}_z| = M_z \hbar \quad (26)$$

であり、 M_z は、

$$M_z = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (27)$$

の $2J+1$ 個の値をとる。式(26)に磁気回転比をかけると

$$\mu_z = \pm\gamma\hbar M_z \quad (28)$$

となるから、式(28)を式(25)に代入して

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} = \mp\gamma\hbar M_z B \quad (29)$$

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、 $2J+1$ 個の準位が現れ、その準位間隔は磁場の強さに比例して大きくなる。

ここで、具体的にスピン量子数 $1/2$ をもつ荷電粒子の場合を考えてみよう。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(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)や電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance; ESR)の原理を理解する意味でも重要である。 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(29)より、

$$M_z = +\frac{1}{2} \rightarrow E = \mp\frac{1}{2}\gamma\hbar B \quad (30)$$

$$M_z = -\frac{1}{2} \rightarrow E = \pm\frac{1}{2}\gamma\hbar B \quad (31)$$

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、

¹ 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是不自然である。

² $\boldsymbol{\mu}$ ではなく $\boldsymbol{\mu}_J$ の意味である。

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spin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spin成分をもつspinを α spin、-1/2の成分をもつspinを β spinと呼ぶので、プロトンの場合、 α spinの方が β spin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 spinの方が β spin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 spin、 β spinのよび名が+z 軸に対する向きで定義されており、磁場が-z 方向に向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(μ_i は Bohr 磁子 μ_B または核磁子 μ_N を表す)、これを光(電磁波)のエネルギー $\hbar\omega (=h\nu)$ で置き換えると

$$\omega = \gamma B = \frac{g\mu_i B}{\hbar} \quad (32)$$

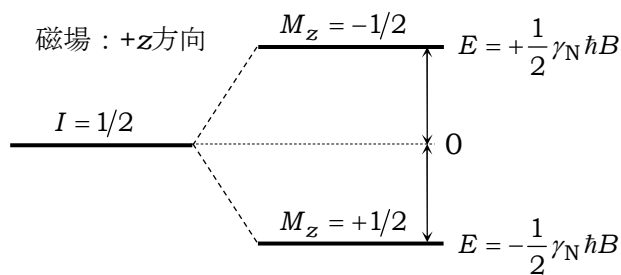
または

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{g\mu_i B}{h} \quad (33)$$

が得られる(ω は共鳴角周波数、 ν は共鳴周波数)。上の例はspin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 $\Delta M_z = +1$ であることから、共鳴周波数は常に式(33)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測定することができる。

ここで、「磁気モーメントの大きさ」の定義に関する注意点を述べておく。磁気モーメントはデータベースに掲載さ

プロトン核磁気共鳴(NMR)



電子スピン共鳴(ESR)

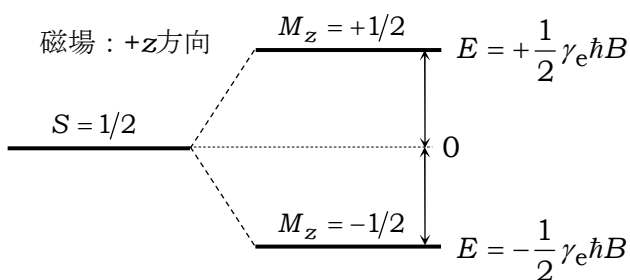


図3. プロトン核磁気共鳴(NMR)と電子スピン共鳴(NMR)の原理

¹ 磁場を-z 方向に向けるといった設定はあまりやらないかもしれないが、spin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。

れており、たとえば、プロトンの核磁気モーメントは $2.792847351 \times \mu_N$ 、電子の磁気モーメントは $1.0011596521859 \times \mu_e$ と書かれている。実は、これらの値は式(13)や(18)の大きさではなく、式(28)において M_z の最大値 ($M_z = J$) をとるときの μ_z つまり、 $\pm \gamma \hbar J (= \pm g \mu_i J)$ である点に注意する必要がある (μ_i は Bohr 磁子 μ_B または核磁子 μ_N)。たとえば、プロトンの(ある磁場条件での)共鳴周波数あるいは核 g 因子を計算しようとして、式(21)に $I = 1/2$ を代入して得られる

$$|\mu_I| = \gamma_N \hbar \sqrt{I(I+1)} = (\sqrt{3}/2) \gamma_N \hbar = (\sqrt{3}/2) g_N \mu_N \quad (34)$$

の左辺の $|\mu_I|$ に $2.792847351 \times \mu_N$ を代入すると、 $\gamma_N = 154.454$ MHz および $g_N = 3.22490$ が得られるが、これらの値は正しくない。これらの γ_N および g_N を用いて計算される $B = 1$ T 条件下での共鳴周波数を計算すると 24.58 MHz となり実測値(42.58 MHz)が得られない。これに対して、式(28)に M_z の最大値 I を代入した

$$\mu_z = \pm \gamma_N \hbar I = \pm g_N \mu_N I \quad (35)$$

にデータベースの磁気モーメントの値および $I = 1/2$ を代入すると、 $\gamma_N = 267.522$ MHz および $g_N = 5.58570$ が得られ、正しい共鳴周波数 42.58 MHz を得ることができる。

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る¹。磁気モーメント μ 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 \mathbf{N} を受ける。この偶力(トルク)は次式で与えられる²。

$$\mathbf{N} = \mu \times \mathbf{B} \quad (36)$$

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 $\mathbf{N} \cdot \mathbf{m}$ 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 \mathbf{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 \mathbf{J} の時間変化は、

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{J} \quad (37)$$

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 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。

² ここでの μ 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 \mathbf{J} に沿うベクトル μ_J である。(同じことを何度も指摘して申し訳ありません。)

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{J} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \mathbf{N} \quad (38)$$

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、

$$\boldsymbol{\mu} = \pm \gamma \mathbf{J} \quad (39)$$

であるから(+符号は正電荷粒子, -符号は負電荷粒子の場合である), 次式が成立する。

$$\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{J} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \pm \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \mp \gamma \mathbf{B} \times \mathbf{J} \quad (40)$$

式(40)の左辺と右辺を比較して、

$$\boldsymbol{\omega} = \mp \gamma \mathbf{B} \quad (41)$$

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(38)から得られる

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (42)$$

を式(39)を用いて変形して、

$$\pm \frac{1}{\gamma} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (43)$$

すなわち、

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \pm \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (44)$$

により $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の方向が表されることになる(図4)¹。図4から、 \mathbf{J} と $\boldsymbol{\mu}$ の歳差運動の回転方向は \mathbf{J} の \mathbf{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。

式(41)のスカラー量をとると、

$$\omega = \gamma B \quad (45)$$

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

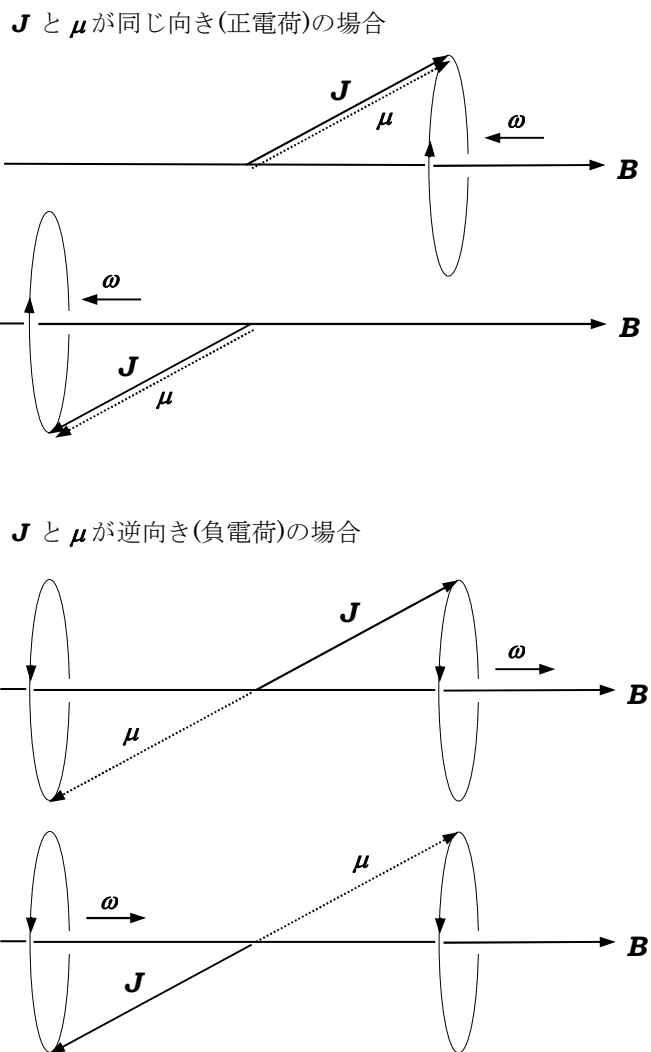


図4. 磁場中の磁気モーメントの歳差運動

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 \mathbf{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。

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (46)$$

を得る¹。この歳差運動の角周波数(式(45))および周波数(式(46))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(32))および周波数(式(33))とまったく同じ大きさである。式(29)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 \mathbf{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、

$$M_B = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (47)$$

であり、分裂後の各準位が、磁場のないときに比べて

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mp \gamma \hbar M_B B \quad (48)$$

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 $\gamma \hbar B$ となる。角運動量ベクトルの歳差運動という描像²はあくまで古典論的なイメージであるが³、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様々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)空間の磁氣的“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のである。

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

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)。

² この古典論的描像はベクトルモデルと呼ばれる。

³ 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。

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のである¹。電子*i*の軌道角運動量を \mathbf{l}_i 、スピン角運動量を \mathbf{s}_i と書くと、相互作用エネルギーは $\xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ で表される(ξ_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って得られるものである)。ある電子*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 $\xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j$ も当然ながら存在するが²、この相互作用は、通常、同一電子のスピン-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 **L-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-軌道相互作用が磁氣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氣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、軌道-軌道間やスピン-スピン間相互作用の大きさが、Hamiltonianの電子反発項(電子相関)に起因する静電的相互作用により決定付けられており、磁場と磁気モーメントという磁氣的相互作用としての寄与が小さいからである。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³。

多電子原子の Hamiltonian は次のように書くことができる⁴。

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j}^N \xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (49)$$

この Hamiltonian を3つの部分に分けて考える。

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (50)$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (51)$$

1 この相互作用がスピン-軌道相互作用(**spin-orbit interaction**)である。
 2 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、**spin-other orbit interaction** と呼ばれることもある。
 3 文献3、第8章や文献3、第16章が参考になる。
 4 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 $e^2/(4\pi\epsilon_0)$ に置き換えればよい(ϵ_0 は真空の誘電率)。

$$H_2 = \sum_{i,j}^N \xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (52)$$

H_0 は1電子 Hamiltonian の和, H_1 は電子間反発(いわゆる電子相関), H_2 はスピン-軌道相互作用を表している¹。

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

$$[H_0, \mathbf{l}_i] = 0, \quad [H_0, \mathbf{s}_i] = 0 \quad (53)$$

が成立するから(\because 個々の電子を独立に考えている), 演算子 H_0 の固有関数は, 演算子 \mathbf{l}_i^2 , \mathbf{s}_i^2 , l_{zi} , s_{zi} 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(つまり各電子)の記述に用いられる量子数は n , l_i , m_{li} , s , m_s 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。 \mathbf{l}_i^2 および \mathbf{s}_i^2 の固有値は,

$$\langle l_i s m_{li} m_s | \mathbf{l}_i^2 | l_i s m_{li} m_s \rangle = \hbar^2 l_i(l_i + 1) \quad (54)-1$$

$$\langle l_i s m_{li} m_s | \mathbf{s}_i^2 | l_i s m_{li} m_s \rangle = \hbar^2 s_i(s_i + 1) = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad (54)-2$$

で与えられる。

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

$$[H_1, \mathbf{l}_i] \neq 0 \quad (55)$$

となるために, H_0 の固有関数で状態を記述できなくなってしまう。そこで, 新たに次式の全軌道角運動量演算子 \mathbf{L} および全スピン角運動量演算子 \mathbf{S} を導入する。

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (56)$$

これらの演算子は H_1 と可換であり,

$$[H_1, \mathbf{L}^2] = 0, \quad [H_1, \mathbf{S}^2] = 0 \quad (57)$$

および

$$[H_1, \mathbf{L}] = 0, \quad [H_1, \mathbf{S}] = 0 \quad (58)$$

が成り立つから, $H = H_0 + H_1$ の固有関数は演算子 \mathbf{L}^2 , \mathbf{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 , M_L , S , M_S となるが, この

¹ H_1 は静電相互作用であり, H_2 は磁気相互作用である。

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。

うちエネルギーに関係するものは n, L, S である。なお、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。 演算子 \mathbf{L}^2 および \mathbf{S}^2 の固有値は

$$\langle LSM_L M_S | \mathbf{L}^2 | LSM_L M_S \rangle = \hbar^2 L(L+1) \quad (59)$$

$$\langle LSM_L M_S | \mathbf{S}^2 | LSM_L M_S \rangle = \hbar^2 S(S+1) \quad (60)$$

で与えられる。同じ電子配置 n から生じる複数の原子項 (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、 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。ここで注意すべきことは、後者の分裂がスピンを考慮したために現れたものではなく、軌道関数の交換積分の結果生じたという点である¹。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、電子が 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。

たとえば、2電子間スピン-スピン相互作用の演算子は次式の形

$$-\frac{1}{2} K(1 + 4\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2) \quad (61)$$

に書くことができる³。 K は交換積分 ($K > 0$) である。すでに述べたように、スピン-スピン相互作用は、大部分が軌道関数の交換積分に由来するものであるが、この式のように、あたかもスピン-スピン間の磁気的な相互作用であるかのように表しても構わないことが以下の例で理解できる⁴。 $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ は次式で表される。

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_1^2 - \mathbf{s}_2^2) \quad (62)$$

¹ H_1 は電荷間の相互作用 (静電相互作用) であり磁気相互作用ではない。

² 文献5, 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 \mathbf{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。」という文章がこのことに対応する。同書 p. 97も参照。

³ 文献6, p. 147参照。

⁴ Herzberg のテキスト中で上記註に引き続いて、「しかし、それにもかかわらず、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。」と述べているのは、このことに相当する。文献7, p. 445も参照。

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

$$\langle s_1 s_2 S | \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 | s_1 s_2 S \rangle \equiv \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle = \frac{1}{2} [S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)] \quad (63)$$

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、

$$\langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle = \frac{1}{2} \left[1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = \frac{1}{4} \quad (64)$$

したがって、

$$\text{triplet} : -\frac{1}{2} K(1 + 4\langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle) = -K \quad (65)$$

一方、singlet は、

$$\langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle = \frac{1}{2} \left[0(0+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = -\frac{3}{4} \quad (66)$$

これより、

$$\text{singlet} : -\frac{1}{2} K(1 + 4\langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle) = K \quad (67)$$

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)で電子反発項を摂動として計算した結果と完全に一致している。つまり、式(61)の形で、見かけ上磁氣的相互作用として表しても、エネルギーの評価がきちんとできるから問題はないのである。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 の規則の理論的支持にもなっている。

定性的ではあるが、別の見方でも、スピン-スピン相互作用による分裂と見ているものが静電的な相互作用であることを理解することができる。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。上で扱った 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ことになる。したがって、軌道関数の形は以下の形をとる。

$$\psi_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)] \quad (68)$$

$$\psi_{\text{triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)] \quad (69)$$

ϕ_1, ϕ_2 はそれぞれ軌道の量子状態を表し, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は空間座標を表す。これらの関数において, $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$ (電子の接近) を考えると $\psi_{\text{triplet}} \rightarrow 0$ 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ゼロ¹ であることに対応しており, まさに **Pauli** 原理の反映である。一方, ψ_{singlet} 関数は $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$ でもゼロにならない。これは, 逆向きスピンは **Pauli** 原理が適用されないことに対応している。言い換えると, 平行スピンは (**Pauli** の原理の効果で) 近づくことを嫌うが, 逆向きスピンはその効果がはたらかず, 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のである²。このことから, スピン多重度ごとのエネルギー差は, 磁氣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。

最後に, H_2 はスピン-軌道相互作用を表しており,

$$H_2 = \sum_{i,j} \xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j \approx A \left(\sum_i \mathbf{l}_i \right) \left(\sum_j \mathbf{s}_j \right) = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (70)$$

と書くことができるが³,

$$[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq 0, \quad [\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq 0 \quad (71)$$

であるために⁴, 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, \mathbf{L} と \mathbf{S} を合成して

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (72)$$

を作ると, \mathbf{J} は,

$$[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0 \quad (73)$$

を満足するから⁵, 系の記述に量子数 J が使えることになる。 \mathbf{L} と \mathbf{S} は Hamiltonian と可換ではなくなったが, \mathbf{L}^2 と \mathbf{S}^2 は (まだ) 可換なので ($\because [\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0, [\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$)⁶, $H = H_0 + H_1 + H_2$ の固有関数は, 演算子 $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z$ 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, 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。 \mathbf{J}^2 の固有値は

$$\langle LSJM_J | \mathbf{J}^2 | LSJM_J \rangle = \hbar^2 J(J+1) \quad (74)$$

¹ $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ で ψ_{triplet} がゼロになることを「Fermi hole」と呼ぶ。

² この, 平行スピンと逆向きスピンの接近可能距離によるエネルギーの相違の説明は定性的なものである。厳密には, 系の Hamiltonian 演算子の電子反発項の行列要素 (2電子積分) の交換積分の値が異なることがエネルギー差の原因である。詳細は, 拙書「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

を参考にしてください。

³ A はスピン-軌道結合定数 (spin-orbit coupling constant) と呼ばれる。

⁴ 付録1参照。

⁵ 付録1終盤参照。

⁶ 付録2参照。

で与えられる。同時に,

$$\langle LSM_L M_S | \mathbf{L}^2 | LSM_L M_S \rangle = \hbar^2 L(L+1) \quad (75)$$

$$\langle LSM_L M_S | \mathbf{S}^2 | LSM_L M_S \rangle = \hbar^2 S(S+1) \quad (76)$$

も成り立っている。ここで, H_2 によって生じる分裂の大きさを見積もってみることにする。必要なのは,

$$H_2 = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (77)$$

の固有値である。 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ の関係より,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{S}^2 \\ &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad (78)$$

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

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (79)$$

であるから,

$$A \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (80)$$

となる。たとえば, 3P 状態の場合, $\mathbf{L}-\mathbf{S}$ coupling を考慮すると 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 の3つの状態ができるが, それぞれについて,

$$^3P_2 : A \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{A}{2} [2(2+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = A \quad (81)$$

$$^3P_1 : A \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{A}{2} [1(1+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -A \quad (82)$$

$$^3P_0 : A \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{A}{2} [0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -2A \quad (83)$$

となり, $A > 0$ (正常多重項)の場合には図5のように分裂することになる。 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

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。

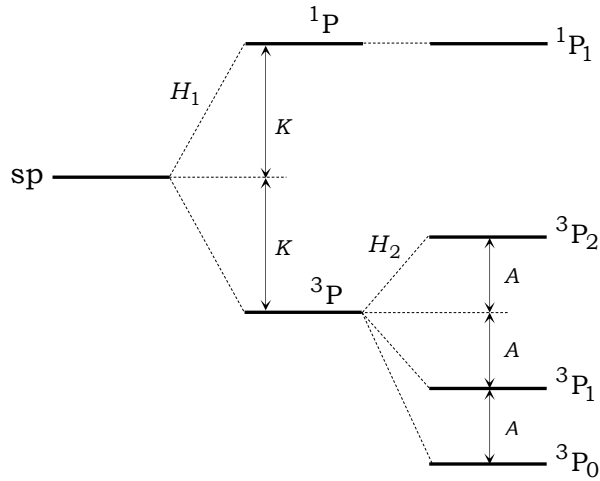


図5. 2電子系(sp)から生じる項(term)とスピン-軌道相互作用による分裂

合う J のレベル(J が1つ異なるレベル)間のエネルギー間隔は,

$$\frac{A}{2} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (84)-1$$

$$= \frac{A}{2} [(J^2 + 3J + 2) - (J^2 + J)] \quad (84)-2$$

$$= A(J+1) \quad (84)-3$$

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(84)-3で予想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、**L-S coupling** が適切な描像となるのは、 $H_1 \gg H_2$ 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 $H_1 \ll H_2$ となると、Hamiltonian は近似的に

$$H \approx H_0 + H_2 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j} \xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (85)$$

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、

$$\sum_{i,j}^N \xi_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j \approx \sum_i^N \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (86)$$

となり、Hamiltonian は1電子型の和になる。

$$[\mathbf{l}_i, \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i] \neq 0, \quad [\mathbf{l}_i, \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i] \neq 0 \quad (87)$$

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

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad \text{つまり,} \quad j_i = l_i \pm 1/2 \quad (88)$$

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

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i \quad (89)$$

で表される。この状況を ***j-j coupling*** と呼ぶ²。 $H = H_0 + H_2$ の固有関数は、演算子 \mathbf{j}_i^2 , \mathbf{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、 \mathbf{j}_i^2 および \mathbf{J}^2 の固有値は

$$\langle l_i s j m_j | \mathbf{j}_i^2 | l_i s j m_j \rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) \quad (90)$$

$$\langle LSJM_J | \mathbf{J}^2 | LSJM_J \rangle = \hbar^2 J(J + 1) \quad (91)$$

で与えられ、系の状態を記述する量子数は $n, l_i, s, j_i, m_{j_i}, J, M_J$ 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 $H_1 \gg H_2$ の近似が成立し、***L-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、***L-S coupling*** と ***j-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1に示したようになる。1つの原子でも、電子状態によって ***L-S coupling*** と ***j-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 ***j-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 ***j-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 \mathbf{l} および \mathbf{s} の間の相互作用が大きくなり、先に \mathbf{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 $e^2/(4\pi\epsilon_0)$ に置き換えればよい(ϵ_0 は真空の誘電率)。

² ***jj-coupling*** あるいは (***j, j coupling***) と記す場合もある。

表1. 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	$\mathbf{l}_i, \mathbf{s}, \mathbf{l}_i^2, \mathbf{s}_i^2, l_{zi}, s_z$	$\langle \mathbf{l}_i^2 \rangle = \hbar^2 l_i(l_i + 1)$ $\langle \mathbf{s}_i^2 \rangle = (3/4)\hbar^2$	$ n l_i s m_{l_i} m_s\rangle$
$H_0 + H_1$	$\mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z$	$\langle \mathbf{L}^2 \rangle = \hbar^2 L(L + 1)$ $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = \hbar^2 S(S + 1)$	$ n L S M_L M_S\rangle$
$H_0 + H_1 + H_2$ ($H_1 \gg H_2$)	$\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}, J_z$	$\langle \mathbf{J}^2 \rangle = \hbar^2 J(J + 1)$	$ n L S J M_J\rangle$
$H_0 + H_2$ ($H_1 \ll H_2$)	$\mathbf{l}_i^2, \mathbf{s}_i^2, \mathbf{j}, \mathbf{j}_i^2, j_{zi}$ (系全体は $\mathbf{J}, \mathbf{J}^2, J_z$)	$\langle \mathbf{j}_i^2 \rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1)$	$ n l_i s j_i m_j\rangle$

$$\begin{array}{ccc} l_1, l_2 & \xrightarrow{\text{Coulombic}} & L, S \\ s_1, s_2 & & \xrightarrow{\text{Spin-orbit}} J \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} l_1, l_2 & \xrightarrow{\text{Spin-orbit}} & j_1 \\ s_1, s_2 & & j_2 \end{array} \xrightarrow{\text{Coulombic}} J$$

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様々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 \mathbf{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、ベ

クトル \mathbf{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、 \mathbf{L} の核間軸方向の射影成分である大きさ $\hbar A$ の角運動量 \mathbf{A} が生じる。 A は核間軸方向の角運動量子数であり、次の値をとる。

$$A = 0, 1, \dots, L \quad (92)$$

量子数 A 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。磁氣的相互作用 (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 $+A$ と $-A$ 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 A 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 \mathbf{A} の起源である全電子軌道角運動量 \mathbf{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。 A の変化の単位が1であるから、(原理的には) ベクトル \mathbf{L} の歳差運動の周波数は、隣り合う A 、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、 A 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 \mathbf{S} については、 \mathbf{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 \mathbf{A} に起因する磁場 (磁気モーメント) との磁氣的相互作用 (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。

$$T = T_0 + A\Lambda\Sigma \quad (93)$$

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 (\mathbf{S} が分子軸 (\mathbf{A}) 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。

$$\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S \quad (94)$$

S の分裂で生じた Σ が (A とは違って) 負値もとるのは、 S の分裂が磁氣的相互作用 (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(93)と式(94)より、分子のスピン-軌道分裂 (=ゼロでない A 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、隣り合うス

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

² $A=0$ 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 A 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 \mathbf{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 (\mathbf{S}) と軌道 (\mathbf{L}) の相互作用ではなく、 \mathbf{L} から核間軸方向に生じた \mathbf{A} による磁気モーメントと \mathbf{S} の間の磁氣的相互作用である。

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

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

$$\frac{\partial T}{\partial \Sigma} = AA \quad (95)$$

は式(93)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 AA 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、 AA も波数単位となるが、その値は、ベクトル \mathbf{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、 cAA 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 \mathbf{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 \mathbf{J} のまわりを歳差運動する速度(周波数 ν_J)がベクトル \mathbf{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 \mathbf{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 \mathbf{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 $A=0$ の場合)、分子軸方向の磁場が非常に弱いので、ベクトル \mathbf{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 \mathbf{S} が磁氣的相互作用(Zeeman 効果)してスピン多重度分の分裂が生じる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 \mathbf{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 \mathbf{S} と同様に、ベクトル \mathbf{L} の分子軸とのカップリングが弱くなるために A の2重縮重が解けて、 A -type doubling(または A -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、 \mathbf{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 A -type doubling の分裂幅は大きくなる⁸。ベクトル \mathbf{L} が完全に分子軸とカップルしなくなると A はなくなってしまいが(これを、 L uncoupling と呼ぶ)、そこまでに至らない状況で A -type doubling が生じる。

(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。

- 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 M)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 \mathbf{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 \mathbf{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。

以上の議論をまとめると、様々な角運動量ベクトルの歳差運動は、電場や磁場によ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(top axis = figure axis)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、分子軸の全角運動量まわりの歳差運動の回転周波数が $|\mathbf{P}|/(2\pi I_B)$ で与えられているが、なぜ全角運動量 \mathbf{P} と慣性モーメント I_B だけで与えられるのか。
- 2) 分子軸自身の回転周波数が

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \mathbf{P}_z \quad (96)$$

で与えられているが、分子軸まわりの角運動量が \mathbf{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、 \mathbf{P}_z を $2\pi I_A$ 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

$$\tan \psi = \frac{I_A}{I_B} \tan \theta \quad (97)$$

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「 $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ 」が成立する座標系を「慣性系」と呼ぶ。当然ながら、静止系(空間固定座標系)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 >

1つの静止系から見た空間のある点の位置ベクトルを \mathbf{r} とし、この静止系から原点を \mathbf{r}_0 だけ平行移動した位置関係にあるもう1つの座標系で同じ点を見た位置ベクトルを \mathbf{r}' とすると、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{r}'$ が成立する。速度については、両辺を時間で微分して、 $\mathbf{v} = \mathbf{v}'$ が得られ(\mathbf{r}_0 は時間に依存しない)、加速度については $\mathbf{a} = \mathbf{a}'$ となる。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。

< 等速度移動座標系 >

静止系に対して \mathbf{v}_0 (一定) で移動している座標系の場合には、 $\mathbf{r} = \mathbf{v}_0 t + \mathbf{r}'$ という関係が成り立ち、速度については $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}'$ 、加速度についてはこれを微分して $\mathbf{a} = \mathbf{a}'$ となる (\mathbf{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 >

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 $\mathbf{v}_0(t)$ と書くと、 $\mathbf{r} = \int \mathbf{v}_0(t) dt + \mathbf{r}'$ であり、この微分から、速度について $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0(t) + \mathbf{v}'$ 、また、加速度について、 $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}'$ となる。移動座標系における運動方程式を立てると、 $m\mathbf{a}' = m\mathbf{a} - m\mathbf{a}_0 = \mathbf{F} - m\mathbf{a}_0$ となり、見かけの力 $-m\mathbf{a}_0$ が生じることになる。

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 $\boldsymbol{\omega}$ で回転をしている座標系を考える (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ある点 P (静止座標系の位置ベクトル $\vec{OP} = \mathbf{r}$) において静止座標系での速度 \mathbf{v} で動く物体が回転座標系でどのように記述されるか、という問題を考えてみる。

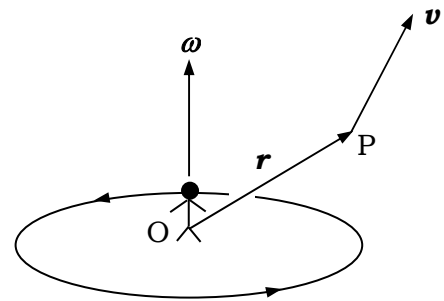


図6. 回転座標系

静止座標系でのベクトル \mathbf{r} は、

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z \quad (98)$$

であり、同じベクトル \mathbf{r} が回転座標系では x' , y' , z' 方向の単位ベクトル $\mathbf{e}_{x'}$, $\mathbf{e}_{y'}$, $\mathbf{e}_{z'}$ によって、

$$\mathbf{r} = x'\mathbf{e}_{x'} + y'\mathbf{e}_{y'} + z'\mathbf{e}_{z'} \quad (99)$$

と書かれる。式(99)を時間で微分して、回転座標系の単位ベクトルも時間とともにその向きを変えていることを考慮すると (つまり、成分も単位ベクトルも微係数が0でない)、

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} = (\dot{x}'\mathbf{e}_{x'} + \dot{y}'\mathbf{e}_{y'} + \dot{z}'\mathbf{e}_{z'}) + (x'\dot{\mathbf{e}}_{x'} + y'\dot{\mathbf{e}}_{y'} + z'\dot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (100)$$

となる。右辺第1項は回転座標系での速度に対応するから \mathbf{v}' と書ける。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、

$$\dot{\mathbf{e}}_{x'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{x'}, \quad \dot{\mathbf{e}}_{y'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{y'}, \quad \dot{\mathbf{e}}_{z'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{z'} \quad (101)$$

が成り立ち(式(7)参照)、

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}' + \boldsymbol{\omega} \times (x'\mathbf{e}_{x'} + y'\mathbf{e}_{y'} + z'\mathbf{e}_{z'}) = \mathbf{v}' + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \quad (102)$$

を得る。すなわち、回転座標系から見た速度は

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \quad (103)$$

である。もし、静止座標系で物体が止まっているとしたら($\mathbf{v} = 0$)、回転座標系でこの物体を見ると、

$$\mathbf{v}' = -\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \quad (104)$$

という速度で運動しているように見えることになる。 $\boldsymbol{\omega}$ 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、当たり前と言えども当たり前である)。次に、式(100)の

$$\mathbf{v} = (\dot{x}'\mathbf{e}_{x'} + \dot{y}'\mathbf{e}_{y'} + \dot{z}'\mathbf{e}_{z'}) + (x'\dot{\mathbf{e}}_{x'} + y'\dot{\mathbf{e}}_{y'} + z'\dot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (105)$$

を微分して加速度を考えると、

$$\mathbf{a} = (\ddot{x}'\mathbf{e}_{x'} + \ddot{y}'\mathbf{e}_{y'} + \ddot{z}'\mathbf{e}_{z'}) + (\dot{x}'\dot{\mathbf{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\mathbf{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (106)-1$$

$$+ (\dot{x}'\dot{\mathbf{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\mathbf{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\mathbf{e}}_{z'}) + (x''\ddot{\mathbf{e}}_{x'} + y''\ddot{\mathbf{e}}_{y'} + z''\ddot{\mathbf{e}}_{z'})$$

$$= \mathbf{a}' + 2(\dot{x}'\dot{\mathbf{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\mathbf{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\mathbf{e}}_{z'}) + (x''\ddot{\mathbf{e}}_{x'} + y''\ddot{\mathbf{e}}_{y'} + z''\ddot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (106)-2$$

$$= \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + (x''\ddot{\mathbf{e}}_{x'} + y''\ddot{\mathbf{e}}_{y'} + z''\ddot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (106)-3$$

$$= \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') \quad (106)-4$$

$$+ [x'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{e}_{x'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{e}}_{x'}) + y'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{e}_{y'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{e}}_{y'}) + z'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{e}_{z'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{e}}_{z'})]$$

$$= \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + [\dot{\boldsymbol{\omega}} \times (x'\mathbf{e}_{x'} + y'\mathbf{e}_{y'} + z'\mathbf{e}_{z'})] \quad (106)-5$$

$$+ [x'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{x'}) + y'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{y'}) + z'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{z'})]$$

$$= \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{r}) + [(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times x'\mathbf{e}_{x'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times y'\mathbf{e}_{y'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times z'\mathbf{e}_{z'})] \quad (106)-6$$

$$= \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{r}) + \{\boldsymbol{\omega} \times [\boldsymbol{\omega} \times (x'\mathbf{e}_{x'} + y'\mathbf{e}_{y'} + z'\mathbf{e}_{z'})]\} \quad (106)-7$$

となるから、

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{r}) + [\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})] \quad (107)$$

を得る。なお、式(106)-2から(106)-3および式(106)-3から(106)-4、さらに(106)-4から(106)-5への変形には式(101)を用いた。式(107)から回転座標系での力 $m\mathbf{a}'$ を作ると、

$$m\mathbf{a}' = \mathbf{F} + (-2m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}') + (-m\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{r}) + [-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})] \quad (108)$$

となり、見かけの力(座標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を回転座標系から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($-2m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}'$)と遠心力($-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})$)がはたらく(図7)。この Coriolis 力(大きさ $2m\omega v' = 2mr\omega^2$)と遠心力(大きさ $mr\omega^2$)の和 $mr\omega^2$ の力が中心方向にはたらくことになり、速度 \mathbf{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ことになる。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。

次に、回転座標系で見た任意のベクトル \mathbf{A} の時間微分がどうなるか見ておく。 \mathbf{A} は回転座標系での成分により

$$\mathbf{A} = A_{x'}\mathbf{e}_{x'} + A_{y'}\mathbf{e}_{y'} + A_{z'}\mathbf{e}_{z'} \quad (109)$$

と表される。これを、時間で微分すると、

$$\dot{\mathbf{A}} = (\dot{A}_{x'}\mathbf{e}_{x'} + \dot{A}_{y'}\mathbf{e}_{y'} + \dot{A}_{z'}\mathbf{e}_{z'}) + (A_{x'}\dot{\mathbf{e}}_{x'} + A_{y'}\dot{\mathbf{e}}_{y'} + A_{z'}\dot{\mathbf{e}}_{z'}) \quad (110)$$

ここでも、 $\dot{\mathbf{e}}_{x'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{x'}$, $\dot{\mathbf{e}}_{y'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{y'}$, $\dot{\mathbf{e}}_{z'} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_{z'}$ を利用して、

$$\dot{\mathbf{A}} = (\dot{A}_{x'}\mathbf{e}_{x'} + \dot{A}_{y'}\mathbf{e}_{y'} + \dot{A}_{z'}\mathbf{e}_{z'}) + \boldsymbol{\omega} \times (A_{x'}\mathbf{e}_{x'} + A_{y'}\mathbf{e}_{y'} + A_{z'}\mathbf{e}_{z'}) \quad (111)-1$$

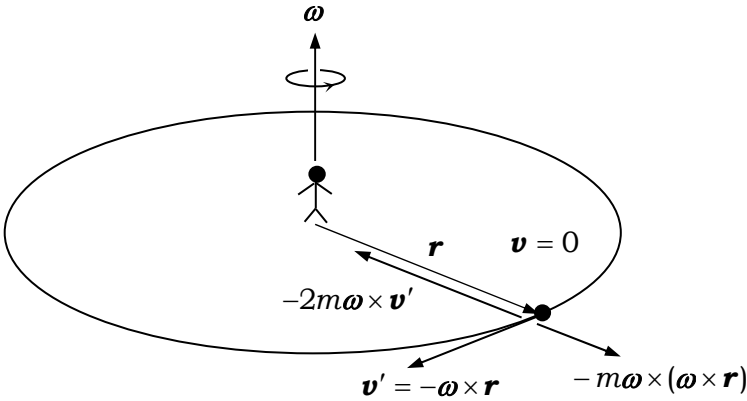


図7. 回転座標系での遠心力および Coriolis 力

¹ Coriolis 力も台風の目のまわりの空気の回転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。

$$= (\dot{A}_x' \mathbf{e}_{x'} + \dot{A}_y' \mathbf{e}_{y'} + \dot{A}_z' \mathbf{e}_{z'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A}) \quad (111)-2$$

となる。

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くことにしよう。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($\mathbf{L} = I\boldsymbol{\omega}$, $\mathbf{L} \parallel \boldsymbol{\omega}$)。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_1, x_2, x_3)をとり¹、各軸方向の単位ベクトルを $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ 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。

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_1 \mathbf{e}_1 + \omega_2 \mathbf{e}_2 + \omega_3 \mathbf{e}_3 \quad (112)$$

一方、全角運動量 \mathbf{L} は、

$$\mathbf{L} = L_1 \mathbf{e}_1 + L_2 \mathbf{e}_2 + L_3 \mathbf{e}_3 \quad (113)-1$$

$$= I_1 \omega_1 \mathbf{e}_1 + I_2 \omega_2 \mathbf{e}_2 + I_3 \omega_3 \mathbf{e}_3 \quad (113)-2$$

で表される²。 $\boldsymbol{\omega}$ と \mathbf{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、全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ と全角運動量 \mathbf{L} の方向は一致しない³。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、 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ に時間依存性があれば、その方向も時間に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 \mathbf{A} に対する時間微分(式(111))を参考にして式(113)を時間微分すると、

¹ 座標系の原点は物体の重心である。

² ここでの \mathbf{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。

³ このことが \mathbf{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。

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \left(\frac{dL_1}{dt} \mathbf{e}_1 + \frac{dL_2}{dt} \mathbf{e}_2 + \frac{dL_3}{dt} \mathbf{e}_3 \right) + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}) \quad (114)-1$$

$$= \left(I_1 \frac{d\omega_1}{dt} \mathbf{e}_1 + I_2 \frac{d\omega_2}{dt} \mathbf{e}_2 + I_3 \frac{d\omega_3}{dt} \mathbf{e}_3 \right) + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}) \quad (114)-2$$

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 \mathbf{N} に等しく、トルクを各軸方向の成分で表すと、

$$\mathbf{N} = N_1 \mathbf{e}_1 + N_2 \mathbf{e}_2 + N_3 \mathbf{e}_3 \quad (115)$$

と書けるから、

$$\left(I_1 \frac{d\omega_1}{dt} \mathbf{e}_1 + I_2 \frac{d\omega_2}{dt} \mathbf{e}_2 + I_3 \frac{d\omega_3}{dt} \mathbf{e}_3 \right) + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}) = N_1 \mathbf{e}_1 + N_2 \mathbf{e}_2 + N_3 \mathbf{e}_3 \quad (116)$$

が成立する。ここで左辺第2項の $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}$ を成分で表すと、

$$\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L} = (\omega_2 L_3 - \omega_3 L_2) \mathbf{e}_1 + (\omega_3 L_1 - \omega_1 L_3) \mathbf{e}_2 + (\omega_1 L_2 - \omega_2 L_1) \mathbf{e}_3 \quad (117)-1$$

$$= (\omega_2 \omega_3 I_3 - \omega_2 \omega_3 I_2) \mathbf{e}_1 + (\omega_1 \omega_3 I_1 - \omega_1 \omega_3 I_3) \mathbf{e}_2 + (\omega_1 \omega_2 I_2 - \omega_1 \omega_2 I_1) \mathbf{e}_3 \quad (117)-2$$

$$= (I_3 - I_2) \omega_2 \omega_3 \mathbf{e}_1 + (I_1 - I_3) \omega_1 \omega_3 \mathbf{e}_2 + (I_2 - I_1) \omega_1 \omega_2 \mathbf{e}_3 \quad (117)-3$$

となり、式(116)を各軸成分ごとに分けると以下の3式になる。

$$I_1 \frac{d\omega_1}{dt} - (I_2 - I_3) \omega_2 \omega_3 = N_1 \quad (118)$$

$$I_2 \frac{d\omega_2}{dt} - (I_3 - I_1) \omega_1 \omega_3 = N_2 \quad (119)$$

$$I_3 \frac{d\omega_3}{dt} - (I_1 - I_2) \omega_1 \omega_2 = N_3 \quad (120)$$

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_1 , ω_2 , ω_3 を得る)。

以下では、対称こまを対象とするので、 $I_1 = I_2 \neq I_3$ とおく(つまり、 x_3 を分子軸とする)。分子分光で扱う偏長対称こま(prolate top; $I_A < I_B = I_C$)は $I_3 = I_A$ 、偏平対称こま(oblate top; $I_A = I_B < I_C$)は $I_3 = I_C$ として考えればよい。ここで、トルクがはたらいしていない自由

¹ 別のシンプルな導出法は付録3参照。

² ω_1 , ω_2 , ω_3 はベクトル $\boldsymbol{\omega}_1$, $\boldsymbol{\omega}_2$, $\boldsymbol{\omega}_3$ の絶対値としての大きさではなく、 \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , \mathbf{e}_3 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。

回転を考えると, $N_1 = N_2 = N_3 = 0$ であるから, Euler の方程式は次のようになる¹。

$$I_1 \dot{\omega}_1 = (I_1 - I_3) \omega_2 \omega_3 \quad (121)$$

$$I_1 \dot{\omega}_2 = (I_3 - I_1) \omega_1 \omega_3 \quad (122)$$

$$I_3 \dot{\omega}_3 = 0 \quad (123)$$

まず, 最も簡単な式(123)から

$$\dot{\omega}_3 = 0 \quad \text{つまり, } \omega_3 = \omega_0 \text{ (定数)} \quad (124)$$

が得られ, 慣性主軸 x_3 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ことがわかる。次に, ω_1 を得るために式(124)を式(121)に代入し,

$$\dot{\omega}_1 = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right) \omega_0 \omega_2 \quad (125)$$

の両辺の微分をとると,

$$\ddot{\omega}_1 = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right) \omega_0 \dot{\omega}_2 \quad (126)$$

これに, 式(122)から得られる

$$\dot{\omega}_2 = \left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right) \omega_0 \omega_1 \quad (127)$$

を代入すると, ω_1 に関する微分方程式

$$\ddot{\omega}_1 = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right)^2 \omega_0^2 \omega_1 \quad (128)$$

が得られる。これは2階の常微分方程式であり,

$$\Omega \equiv \left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right) \omega_0 \quad (129)$$

とおいた特性方程式

$$D^2 = -\Omega^2 \quad (\Omega^2 > 0) \quad (130)$$

の解が虚根

$$D = \pm i\Omega \quad (131)$$

¹ $I_1 = I_2$ であるから, I_2 はすべて I_1 に置き換える。

であるから、式(128)の解を次の形に書くことができる¹。

$$\omega_1 = C \cos(\Omega t + \delta) \quad (132)$$

ここで、 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。ここで注目すべき点は、慣性主軸 x_1 方向の角速度 ω_1 が時間とともに変化することである。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_2 は、上で得られた ω_1 を、式(125)

$$\dot{\omega}_1 = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right)\omega_0\omega_2 \equiv -\Omega\omega_2 \quad (133)$$

に代入し、次式により与えられる。

$$\omega_2 = -\frac{1}{\Omega}\dot{\omega}_1 = C \sin(\Omega t + \delta) \quad (134)$$

ω_1 と同様に慣性主軸 x_2 軸方向の角速度 ω_2 も時間とともに変化するという結果が得られる。 ω_1 と ω_2 が位相差 90° の \sin, \cos 関数であるから、 ω_1 と ω_2 の動き(つまり、ベクトル ω の先端の動き)を x_1 - x_2 平面上で見ると(x_1 - x_2 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 $\omega_1^2 + \omega_2^2 = C^2$ (定数)で与えられる。また、全角速度ベクトル ω

$$\omega = \omega_1\mathbf{e}_1 + \omega_2\mathbf{e}_2 + \omega_3\mathbf{e}_3 \quad (135)$$

の大きさ ω は、

$$\omega = |\omega| = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_0^2} = \sqrt{C^2 + \omega_0^2} \quad (136)$$

であることがわかる。 ω_3 が一定値(ω_0)であるから、全角速度ベクトル ω は、 x_3 軸に対して一定の角(α)を保ちながら x_3 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

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) \quad (137)$$

である。歳差運動の角速度 Ω は、すでに式(129)で与えられており、

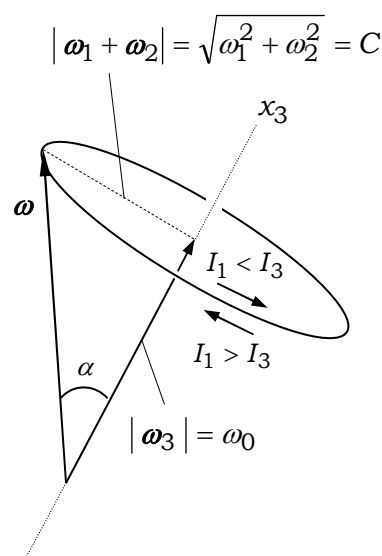


図8. 全角速度ベクトル ω の分子軸(x_3 軸)まわりの歳差運動

¹ \cos 関数または \sin 関数いずれでも構わない。

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。

$$\Omega = \left(\frac{I_3 - I_1}{I_1} \right) \omega_0 \quad (138)$$

である。ここで、 I_1 と I_3 の大小関係によって ω の分子軸(x_3 軸)まわりの歳差運動の方向が変わる点に注意する必要がある。 $I_1 < I_3 = I_C$ (oblate top)の場合、 Ω と ω_0 の符号は同じ、つまり、 ω_3 の向きと x_3 軸まわりの ω の歳差運動の角速度の方向は同じである。一方、 $I_1 > I_3 = I_A$ (prolate top)の場合は、 Ω は ω_0 とは逆の符号、つまり、 ω_3 の向きと x_3 軸まわりの ω の歳差運動の角速度の方向は逆向きとなる。

§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_1, x_2, x_3)方向の角速度($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)の合成ベクトルである全角速度ベクトル(瞬間回転軸) ω の、分子軸(x_3 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 \mathbf{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 ω と全角運動量ベクトル \mathbf{L} は同じ向きを向いていない(式(112), (113)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 \mathbf{L} に対して全角速度ベクトル ω や分子軸(x_3 軸)がその向きを変えて運動をすることになる¹(ただし、全角速度ベクトルの大きさ ω および x_3 軸方向の角速度 ω_0 は一定値である(式(136)および式(124))。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 \mathbf{L} の向きを空間固定の+z軸にとる(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_1, x_2, x_3)を用いて表したが²、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_1, x_2, x_3)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_1, x_2, x_3)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。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & -\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi & -\sin \phi \cos \theta \sin \chi + \cos \phi \cos \chi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (139)$$

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 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 z 軸(つまり分子固定 x_3 軸)まわりの回転(第3操作)

¹ 前節では、全角速度ベクトル ω が分子軸(x_3 軸)まわりを歳差運動することを明らかにした。

² 詳しく言い換えると、「分子の回転を慣性主軸(x_1, x_2, x_3)それぞれの方向の角速度($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)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 ω を用いて表した」となる。

式(139)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よい。

本節の目標は、分子軸(x_3 軸)が $+z$ 軸(すなわち、全角運動量 \mathbf{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_1, x_2, x_3)で表現した角速度($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)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($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)に対する角速度($\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\chi}$)の寄与を調べる。

▶ ω_1

• $\dot{\phi}$ の寄与

ϕ は z 軸まわりの回転角であり、 z 軸と x_1 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_1 への寄与は $-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi$ である。言い換えると、 x_1 軸が z 軸のまわりを角速度 $\dot{\phi}$ で回るとき、 x_1 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_1 軸が重なっていないにもかかわらず、 z 軸のまわりの回転が x_1 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、その理由は、Foucault(フーコー)の振り子の原理を思い出せば理解しやすい。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 $360^\circ \times \cos 55^\circ = 206.5^\circ$ 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($\dot{\chi} = 0$)、 $\cos 55^\circ = 0.57$ 回転分の自転をすることになる²。

• $\dot{\theta}$ の寄与

N 軸と x_1 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_1 への寄与は $\dot{\theta}\cos(\pi/2 - \chi) = \dot{\theta}\sin\chi$ である。

• $\dot{\chi}$ の寄与

x_3 軸は x_1 軸と直交しているので、 x_3 軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)の ω_1 への寄与はない。

以上、まとめると、 x_1 軸まわりの回転(角速度) ω_1 は Euler 角(の角速度)を用いて

$$\omega_1 = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi + \dot{\theta}\sin\chi \quad (140)$$

と表される。

▶ ω_2

• $\dot{\phi}$ の寄与

z 軸と x_2 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_2 への寄与は $\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi$ である。

• $\dot{\theta}$ の寄与

N 軸と x_2 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_2 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、かなり疲れるかもしれない。

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

x_2 軸は x_1 軸と同様に x_3 軸に垂直なので、 x_3 軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)の ω_2 への寄与はない。以上、まとめると、 x_2 軸まわりの回転(角速度) ω_2 は、

$$\omega_2 = \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi + \dot{\theta} \cos \chi \quad (141)$$

と表される。

▶ ω_3

・ $\dot{\phi}$ の寄与

z 軸と x_3 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_3 への寄与は $\dot{\phi} \cos \theta$ である。

・ $\dot{\theta}$ の寄与

N 軸は x_3 軸に垂直なので、 N 軸まわりの角速度($\dot{\theta}$)から ω_3 への寄与はない。

・ $\dot{\chi}$ の寄与

x_3 軸まわりの回転は ω_3 自身を与えるから、 x_3 軸まわりの角速度($\dot{\chi}$)の ω_3 への寄与は $\dot{\chi}$ である。

以上、まとめると、 x_3 軸まわりの回転(角速度) ω_3 は、

$$\omega_3 = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi} \quad (142)$$

と表される。ここで、(くどいようだが、 x_3 軸は分子軸という意味で重要なので) ω_3 は $\dot{\chi}$ の寄与を含んでいるが、 $\omega_3 = \dot{\chi}$ ではないことに注意する必要がある。式(142)からわかるように、 x_3 軸方向の角運動量を生み出す角速度 ω_3 は、純粹に x_3 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、 x_3 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(右辺第1項)も含んでいるのである。したがって、 x_3 軸自身の純粹な回転周波数は $\omega_3/2\pi$ あるいは $L_3(= I_3\omega_3)$ を $2\pi I_3$ 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 $|\mathbf{P}_z|/(2\pi I_A)$ ではなく、

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \mathbf{P}_z \quad (143)$$

であることに関係している(式(143)の導出は後述)。

全角運動量 \mathbf{L} (空間の $+z$ 軸方向に向いているとしている)の各分子軸方向の成分は、全角運動量の大きさを L とし、式(139)の変換行列の第3行にある z 軸の x_1 , x_2 , x_3 軸との方向余弦を用いて、

$$L_1 = I_1\omega_1 = -L \sin \theta \cos \chi \quad (144)$$

$$L_2 = I_1\omega_2 = L \sin \theta \sin \chi \quad (145)$$

$$L_3 = I_3 \omega_3 = L \cos \theta \quad (146)$$

と書ける(式(144) ~ (146)を得るには、式(139)について、 $(x, y, z) = (0, 0, L)$, $(x_1, x_2, x_3) = (L_1, L_2, L_3)$ 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から L_1 , L_2 , L_3 を計算すればよい¹。式(146)より、

$$\omega_0 \equiv \omega_3 = \frac{L_3}{I_3} = \frac{L \cos \theta}{I_3} \quad (147)$$

であり、角度 θ について、

$$\boxed{\cos \theta = \frac{L_3}{L} = \frac{I_3 \omega_3}{L} = \frac{I_3 \omega_0}{L}} \quad \text{つまり, } \theta = \cos^{-1} \left(\frac{I_3 \omega_0}{L} \right) \quad (148)$$

あるいは、

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}}{L_3} = \frac{\sqrt{I_1^2 \omega_1^2 + I_1^2 \omega_2^2}}{I_3 \omega_0} = \frac{I_1 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}}{I_3 \omega_0} = \frac{I_1 C}{I_3 \omega_0} \quad (149)$$

が得られる。 ω_0 , I_1 , I_3 , 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、分子軸(x_3 軸)と全角運動量 \mathbf{L} がなす角度 θ は常に一定値である。

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(140)~(142)および式(144)~(146)の6本の式が出揃った)。まず、疑問点1)の、分子軸(x_3 軸)の全角運動量 \mathbf{L} ($+z$ 軸)まわりの回転(歳差運動)の角速度を計算しよう。 x_3 軸の z 軸まわりの角速度は $\dot{\phi}$ 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(140)は

$$\omega_1 = -\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi \quad (150)$$

となり、これを式(144)に代入すると

$$-I_1 \dot{\phi} \sin \theta \cos \chi = -L \sin \theta \cos \chi \quad (151)$$

であるから、

$$\boxed{\dot{\phi} = \frac{L}{I_1}} \quad (152)$$

が得られる($\dot{\theta} = 0$ とした式(141)を式(145)に代入しても得られる)。これは、分子軸(x_3 軸)が

¹ 対称こま分子を考えているから $I_1 = I_2$ としている。

全角運動量 \mathbf{L} (z 軸)のまわりを L/I_1 の角速度で回転(歳差運動)していることを意味している。式(152)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 \mathbf{P} まわりの歳差運動の周波数が $|\mathbf{P}|/(2\pi I_B)$ に等しいという記述と完璧に一致する！

次に、疑問点2)について考える。疑問点2)に答えるには、分子軸(x_3 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(142)から得られる

$$\dot{\chi} = \omega_3 - \dot{\phi} \cos \theta \quad (153)$$

に $\omega_3 = \omega_0$ (式(124))と式(152)を代入すると

$$\dot{\chi} = \omega_0 - \frac{L}{I_1} \cos \theta \quad (154)$$

となる。これに式(147)を適用すると

$$\dot{\chi} = \omega_0 - \frac{I_3}{I_1} \omega_0 = \left(\frac{I_1 - I_3}{I_1} \right) \omega_0 = - \left(\frac{I_3 - I_1}{I_1} \right) \omega_0 \quad (155)$$

となり、式(138)より

$$\dot{\chi} = - \left(\frac{I_3 - I_1}{I_1} \right) \omega_0 = -\Omega \quad (156)$$

が得られる¹。この角速度が分子軸(x_3 軸)自身の純粋な回転の角速度である²。式(156)は、角速度 $\dot{\chi}$ 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 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。また、式(155)は、式(142)についてくどいほど強調した、 x_3 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 $(I_3/I_1)\omega_0$ で表されることを意味している。

ここで、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、 ω_0 は分子軸(x_3 軸)まわりの回転の角速度(式(124))、 Ω は全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ が分子軸まわりを歳差運動する角速度(式(138))、 $\dot{\chi}$ は分子軸(x_3 軸)自身の純粋な回転の角速度(式(156))である。 $I_1 < I_3 = I_C$ (oblate)と $I_1 > I_3 = I_A$ (prolate)に場合分けされ、 ω_0 が x_3 軸の+の方向に向いているとき、

$$\begin{aligned} I_1 < I_3 = I_C \text{ (oblate)} & \quad \omega_0 : +, \quad \Omega : +, \quad \dot{\chi} : - \\ I_1 > I_3 = I_A \text{ (prolate)} & \quad \omega_0 : +, \quad \Omega : -, \quad \dot{\chi} : + \end{aligned}$$

となる。

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4参照)

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(x_3 軸)まわりの歳差運動」と「分子軸(x_3 軸)の全角運動量 \mathbf{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。

さて(いよいよ), 式(156)が, 先に疑問点2)で示した Herzberg が記述している式(96)と同じものであることを示そう。式(156)の ω_0 を式(147)を用いて書き換えると,

$$\dot{\chi} = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right) \frac{L_3}{I_3} = -\left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_3}\right) L_3 = \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right) L_3 \quad (157)$$

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

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) \mathbf{P}_z \quad (158)$$

と完全に一致する!

式(158)は I_A 軸がもつ全周波数 $\mathbf{P}_z/(2\pi I_A)$ から I_A 軸の全角運動量 \mathbf{P} まわりの歳差運動にもとづく寄与分 $\mathbf{P}_z/(2\pi I_B)$ 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 $|\mathbf{P}|/I_B$ であるが(式(152)), 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 $(|\mathbf{P}|/I_B)\cos\theta$ である。 $\cos\theta$ は $|\mathbf{P}_z|/|\mathbf{P}|$ で表されるから歳差運動による角速度の寄与は,

$$\frac{|\mathbf{P}|}{I_B} \cos\theta = \frac{|\mathbf{P}|}{I_B} \frac{|\mathbf{P}_z|}{|\mathbf{P}|} = \frac{|\mathbf{P}_z|}{I_B} \quad (159)$$

となる。 I_A 軸まわりの純粋な回転角速度は, $|\mathbf{P}_z|/I_A$ から歳差運動の寄与(式(159))を差し引いて,

$$\frac{|\mathbf{P}_z|}{I_A} - \frac{|\mathbf{P}_z|}{I_B} = \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) |\mathbf{P}_z| \quad (160)$$

となる(式(160)は角速度であるから, 2π で割ると式(158)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 x_3 軸の間の角 α と \mathbf{L} と x_3 軸の間の角 θ の関係を導けばよい。 α はすでに式(137)で得ており,

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) \quad \text{つまり, } \tan\alpha = \frac{C}{\omega_0} \quad (161)$$

であるから, 式(161)を, C/ω_0 と θ を結びつける式(149)に代入して,

$$\tan\alpha = \frac{I_3}{I_1} \tan\theta \quad (162)$$

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,

$$\tan\psi = \frac{I_A}{I_B} \tan\theta \quad (163)$$

と完全に一致している！

\mathbf{L} の x_1 - x_2 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_1 - x_2 平面上の $(I_1\omega_1, I_2\omega_2) = I_1(\omega_1, \omega_2)$ 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_1 - x_2 平面への射影も (ω_1, ω_2) という向きを向くから、両射影は常に x_1 - x_2 平面上で原点を通る同じ直線上にある。つまり、 \mathbf{L} 、 $\boldsymbol{\omega}$ 、 x_3 軸の3つは常に同一平面内にある。さらに、 $\boldsymbol{\omega}$ と x_3 軸の間の角 α と \mathbf{L} と x_3 軸の間の角 θ が一定であるから(式(137)および式(148))、 \mathbf{L} 、 $\boldsymbol{\omega}$ 、 x_3 軸が作る平面内で \mathbf{L} 、 $\boldsymbol{\omega}$ 、 x_3 軸相互の角度は不変である。ただし、式(162)からわかるように、 θ と α の大小関係は慣性モーメント I_1 と I_3 相互の大きさで変わり、2つの場合がある。 $I_1 < I_3$ (oblate) のときは $\theta < \alpha$ となり、 \mathbf{L} が $\boldsymbol{\omega}$ と x_3 軸の間にあるが、 $I_1 > I_3$ (prolate) のときは $\theta > \alpha$ となるので、 $\boldsymbol{\omega}$ が \mathbf{L} と x_3 軸の間にくる(図9)。こ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 x_3 軸のまわりを回っ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 \mathbf{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に回転するときは、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、herpolhode 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。

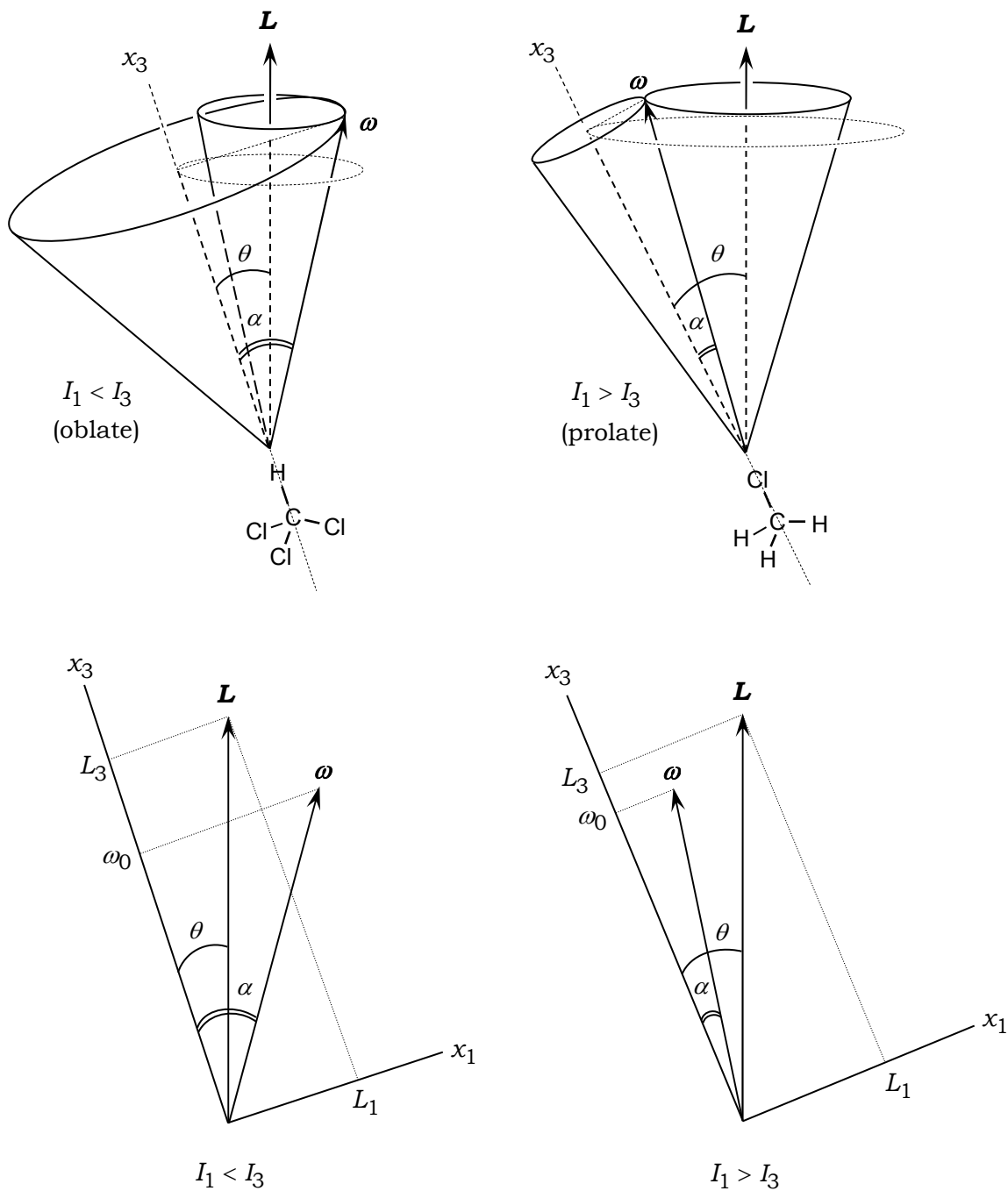


図9. 偏平対称こま (oblate) および偏長対称こま (prolate) の全角運動量 \mathbf{J} , 全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$, 分子軸方向の角速度 ω_0 の関係

(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様々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 \mathbf{J} のまわりを歳差運動する周波数 ν_J は、式(152)の角振動数を 2π で割った

$$\frac{\dot{\phi}}{2\pi} = \frac{L}{2\pi I_1} \quad (164)$$

に相当し、直線分子(典型例は2原子分子)に適用すると、

$$\nu_J = \frac{|\mathbf{J}|}{2\pi I_B} \quad (165)$$

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

$$\nu_J = \frac{|\mathbf{J}|}{2\pi I_B} = \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{2\pi I_B} = \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{4\pi^2 I_B} = 2c \left(\frac{h}{8\pi^2 c I_B} \right) \sqrt{J(J+1)} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \quad (166)$$

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(166)と異なる式に見えるが、式(166)を、

$$\sqrt{J(J+1)} = J\sqrt{1+\frac{1}{J}} \approx J\left(1+\frac{1}{2J}\right) = J + \frac{1}{2} \quad (167)$$

と変形すれば、

$$\nu_J = 2cB\sqrt{J(J+1)} \approx 2cB\left(J + \frac{1}{2}\right) = cB(2J+1) \quad (168)$$

となり一致する²(式(167)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 \mathbf{L} の分子軸まわりの歳差運動、2)電子スピン角運動量 \mathbf{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2のようになる。3つの周波数の間に

$$\nu_L \gg \nu_S = cA \gg \nu_J = cB(2J+1) \quad (169)$$

の関係が成立すると、**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

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

² $\nu_J = c \times dF(J)/dJ = c \times d[BJ(J+1)]/dJ = cB(2J+1)$ 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2. 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)
L の分子軸まわり(ν_L)	Stark	隣接電子状態との差($\Delta\nu_e$)	$\Delta\tilde{\nu}_e/c$
S の分子軸まわり(ν_S)	Zeeman	$cA\Lambda$	$A\Lambda$
分子軸の J まわり(ν_J)	力学的	$2cB\sqrt{J(J+1)} \approx cB(2J+1)$	$2B\sqrt{J(J+1)} \approx B(2J+1)$

軸(Λ)方向に生じた **L** 由来の磁場による **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, $|\mathbf{P}_z| = L_3 = \Lambda\hbar = \hbar$ である。また, $|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ 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(148)

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\mathbf{P}_z|}{|\mathbf{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \quad (170)$$

により, $45^\circ(J=1)$, $66^\circ(J=2)$, $73^\circ(J=3)$, $77^\circ(J=4)$, $79^\circ(J=5)$ 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 $|\mathbf{P}_z| = L_3 = \Omega\hbar = 3/2\hbar$ となる。したがって,

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\mathbf{P}_z|}{|\mathbf{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{3/2}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \quad (171)$$

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3にまとめたようになる。 \mathbf{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10である。また, 表2に従って, 具体的に $\text{OH}(X^2\Pi)$ について, $B_0 = 18.55 \text{ cm}^{-1}$ 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)を計算した結果が表3に記されている。 $\text{OH}(X^2\Pi)$ の振動準位 $\nu = 0$ 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 **S** の分子軸まわりの歳差運動の波数と周波数と周期は $\nu_S = A\Lambda = 139.21 \text{ cm}^{-1} = 4.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 240 \text{ fs}$ であるから, $J = 3/2, 5/2$ では case(a)の条件 ($\nu_S \gg \nu_J$) 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

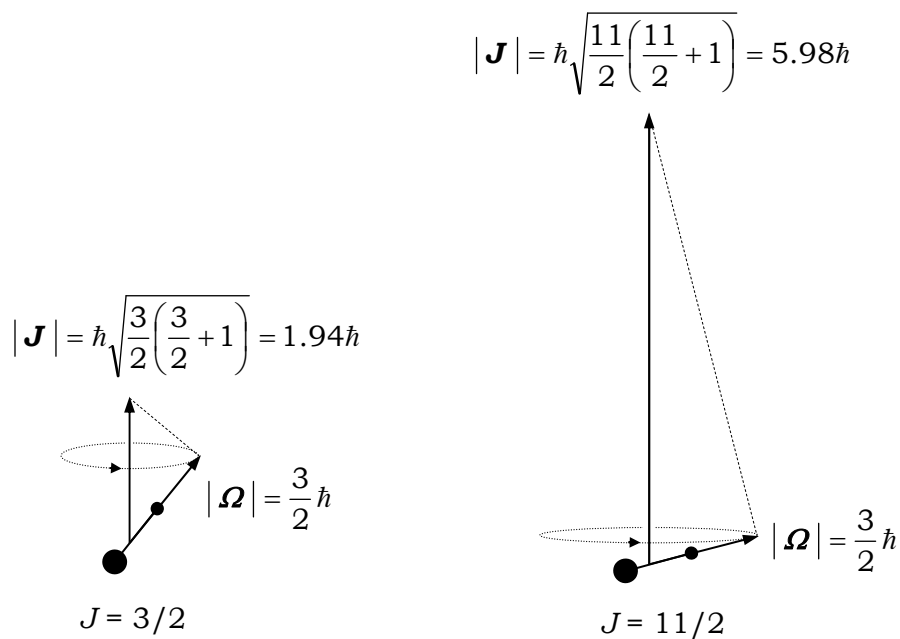


図10. 2原子分子の ${}^2\Pi_{3/2}$ 電子状態での分子軸の全角運動量まわりの歳差運動
(回転準位 $J = 3/2$ および $J = 11/2$)

表3. 2原子分子($\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$)の全角運動量 \mathbf{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 \mathbf{J} となす角 θ	分子軸の \mathbf{J} まわりの歳差運動 波数 = 周波数 \rightarrow 周期
$3/2 (= 1.5)$	39°	$72 \text{ cm}^{-1} = 2.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 450 \text{ fs}$
$5/2 (= 2.5)$	60°	$110 \text{ cm}^{-1} = 3.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 300 \text{ fs}$
$7/2 (= 3.5)$	68°	$147 \text{ cm}^{-1} = 4.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 230 \text{ fs}$
$9/2 (= 4.5)$	72°	$185 \text{ cm}^{-1} = 5.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 180 \text{ fs}$
$11/2 (= 5.5)$	75°	$222 \text{ cm}^{-1} = 6.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 150 \text{ fs}$

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。そこで最後に、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、 $A_e = B_e = 9.4443 \text{ cm}^{-1}$, $C_e = 6.196 \text{ cm}^{-1}$ (ここでは簡単のために 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、 $I_A = I_B = 2.964 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$, $I_C = 4.518 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$ となる。分子軸(oblate なので c 軸)が \mathbf{J} となす角、

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|\mathbf{K}|}{|\mathbf{J}|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \quad (172)$$

分子軸の \mathbf{J} まわりの歳差運動の周波数(s^{-1}),

$$\frac{|\mathbf{J}|}{2\pi I_B} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \quad (173)$$

および分子軸自身の回転の周波数

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)\mathbf{P}_z = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)K\hbar = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_C}\right)K \quad (174)$$

を計算した結果を表4に示す。 K および J の値によって \mathbf{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 \mathbf{J} に近づく)、分子軸の \mathbf{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4. NH_3 の分子軸が全角運動量 \mathbf{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 \mathbf{J} となす角 θ	分子軸の \mathbf{J} まわりの歳差運動 周波数 \rightarrow 周期	分子軸自身の回転 周波数 \rightarrow 周期
$K = 1, J = 1$	45°	$8.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \rightarrow 1.3 \text{ ps}$	$1.9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \rightarrow 5.3 \text{ ps}$
$K = 1, J = 5$	80°	$3.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 0.3 \text{ ps}$	$1.9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \rightarrow 5.3 \text{ ps}$
$K = 5, J = 5$	24°	$3.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \rightarrow 0.3 \text{ ps}$	$9.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \rightarrow 1.0 \text{ ps}$

付録1. $[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq 0$, $[\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq 0$, $[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ の証明

$$\mathbf{L} = L_x \mathbf{e}_x + L_y \mathbf{e}_y + L_z \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{S} = S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z \quad (175)$$

より,

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \quad (176)$$

したがって,

$$[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = [(L_x \mathbf{e}_x + L_y \mathbf{e}_y + L_z \mathbf{e}_z), \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \quad (177)-1$$

$$= ([L_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [L_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [L_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]) \quad (177)-2$$

が得られる。x成分について,

$$[L_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = L_x L_x S_x + L_x L_y S_y + L_x L_z S_z - (L_x S_x L_x + L_y S_y L_x + L_z S_z L_x) \quad (178)-1$$

$$= L_x L_y S_y + L_x L_z S_z - (L_y S_y L_x + L_z S_z L_x) \quad (178)-2$$

$$= S_y (L_x L_y - L_y L_x) - S_z (L_z L_x - L_x L_z) \quad (178)-3$$

$$= S_y [L_x, L_y] - S_z [L_z, L_x] \quad (178)-4$$

$$= i S_y L_z - i S_z L_y \quad (178)-5$$

$$= i (\mathbf{S} \times \mathbf{L})_x \quad (178)-6$$

となるから、 \mathbf{L} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換ではない。なお、変形の途中で \mathbf{L} と \mathbf{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,

$$[L_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i (\mathbf{S} \times \mathbf{L})_y \quad \text{および} \quad [L_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i (\mathbf{S} \times \mathbf{L})_z \quad (179)$$

となり、これらをまとめて,

$$[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i \mathbf{S} \times \mathbf{L} \neq 0 \quad (180)$$

が得られる。

一方,

$$[\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = [(S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z), \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \quad (181)-1$$

$$= ([S_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [S_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [S_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]) \quad (181)-2$$

であり、x成分について,

$$[S_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x L_x S_x + S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_x S_x S_x + L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \quad (182)-1$$

$$= S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \quad (182)-2$$

$$= L_y(S_x S_y - S_y S_x) - L_z(S_z S_x - S_x S_z) \quad (182)-3$$

$$= L_y[S_x, S_y] - L_z[S_z, S_x] \quad (182)-4$$

$$= iL_y S_z - iL_z S_y \quad (182)-5$$

$$= i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_x \quad (182)-6$$

y 成分, z 成分も同様に,

$$[S_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_y \quad \text{および} \quad [S_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_z \quad (183)$$

となるから,

$$[\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i\mathbf{L} \times \mathbf{S} \neq 0 \quad (184)$$

が得られる。したがって, \mathbf{S} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換ではない。

また, 上記の結果より,

$$[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = [\mathbf{L} + \mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \quad (185)-1$$

$$= [\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] + [\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \quad (185)-2$$

$$= i\mathbf{S} \times \mathbf{L} + i\mathbf{L} \times \mathbf{S} \quad (185)-3$$

$$= i\mathbf{S} \times \mathbf{L} - i\mathbf{S} \times \mathbf{L} = 0 \quad (185)-4$$

が得られる。したがって, \mathbf{J} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である。

付録2. $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ および $[\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ の証明

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \quad (186)$$

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

$$[L_x^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = L_x^2 L_x S_x + L_x^2 L_y S_y + L_x^2 L_z S_z - (L_x S_x L_x^2 + L_y S_y L_x^2 + L_z S_z L_x^2) \quad (187)-1$$

$$= S_x (L_x^2 L_x - L_x L_x^2) + S_y (L_x^2 L_y - L_y L_x^2) + S_z (L_x^2 L_z - L_z L_x^2) \quad (187)-2$$

$$= S_x [L_x^2, L_x] + S_y [L_x^2, L_y] + S_z [L_x^2, L_z] \quad (187)-3$$

が得られる。同様に,

$$[L_y^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [L_y^2, L_x] + S_y [L_y^2, L_y] + S_z [L_y^2, L_z] \quad (188)$$

および

$$[L_z^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [L_z^2, L_x] + S_y [L_z^2, L_y] + S_z [L_z^2, L_z] \quad (189)$$

より,

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [\mathbf{L}^2, L_x] + S_y [\mathbf{L}^2, L_y] + S_z [\mathbf{L}^2, L_z] = 0 \quad (190)$$

が得られる。また,

$$[S_x^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x^2 L_x S_x + S_x^2 L_y S_y + S_x^2 L_z S_z - (L_x S_x S_x^2 + L_y S_y S_x^2 + L_z S_z S_x^2) \quad (191)-1$$

$$= L_x (S_x^2 S_x - S_x S_x^2) + L_y (S_x^2 S_y - S_y S_x^2) + L_z (S_x^2 S_z - S_z S_x^2) \quad (191)-2$$

$$= L_x [S_x^2, S_x] + L_y [S_x^2, S_y] + L_z [S_x^2, S_z] \quad (191)-3$$

であるから,

$$[\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = L_x [\mathbf{S}^2, S_x] + L_y [\mathbf{S}^2, S_y] + L_z [\mathbf{S}^2, S_z] = 0 \quad (192)$$

を得る。ここで, $[\mathbf{J}^2, J_x] = [\mathbf{J}^2, J_y] = [\mathbf{J}^2, J_z] = 0$ (\mathbf{J} は角運動量 \mathbf{L} または \mathbf{S}) を利用した。

付録3. 「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

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial T}{\partial q} = Q \quad (193)$$

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 を角度に取れば、 Q は力のモーメントになる。物体の慣性主軸を x_1, x_2, x_3 とすると、運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2) \quad (194)$$

で与えられる。角速度 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ は Euler 角 θ, ϕ, χ を用いて、

$$\omega_1 = -\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi + \dot{\theta} \sin \chi \quad (195)$$

$$\omega_2 = \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi + \dot{\theta} \cos \chi \quad (196)$$

$$\omega_3 = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi} \quad (197)$$

と表されるから、広義の座標として χ をとると、

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}} = \frac{\partial T}{\partial \omega_3} \frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\chi}} = I_3 \omega_3 \quad (198)$$

および

$$\frac{\partial T}{\partial \chi} = \frac{\partial T}{\partial \omega_1} \frac{\partial \omega_1}{\partial \chi} + \frac{\partial T}{\partial \omega_2} \frac{\partial \omega_2}{\partial \chi} \quad (199-1)$$

$$= I_1 \omega_1 (\dot{\phi} \sin \theta \sin \chi + \dot{\theta} \cos \chi) + I_2 \omega_2 (\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi - \dot{\theta} \sin \chi) \quad (199-2)$$

$$= I_1 \omega_1 \omega_2 + I_2 \omega_2 (-\omega_1) \quad (199-3)$$

$$= (I_1 - I_2) \omega_1 \omega_2 \quad (199-4)$$

が得られる。広義の力 Q は ω_3 軸まわりの力のモーメント N_3 であるから、Lagrange の方程式は次の形になる。

$$\frac{d(I_3 \omega_3)}{dt} - (I_1 - I_2) \omega_1 \omega_2 = N_3 \quad (200)$$

慣性モーメントが時間とともに変化しなければ、

$$I_3 \frac{d\omega_3}{dt} - (I_1 - I_2) \omega_1 \omega_2 = N_3 \quad (201)$$

となり、これは Euler の運動方程式の1つに等しい。上記の導出は、 $\dot{\chi}$ が ω_3 だけに含まれて

¹ 文献8, p. 304, 問題 {3・3} を参考にしている。

いる(= χ が慣性主軸 x_3 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ために、 x_3 という慣性主軸をどの軸にとっても構わないことから、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

$$I_1 \frac{d\omega_1}{dt} - (I_2 - I_3)\omega_2\omega_3 = N_1 \quad (202)$$

$$I_2 \frac{d\omega_2}{dt} - (I_3 - I_1)\omega_3\omega_1 = N_2 \quad (203)$$

が得られる。

付録4. 対称こま($I_1 = I_2 \neq I_3$)の回転のエネルギー

対称こまの回転エネルギーは次式で表される。

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2 \quad (204)-1$$

$$= \frac{1}{2} I_1 (-\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi + \dot{\theta} \sin \chi)^2 + \frac{1}{2} I_1 (\dot{\phi} \sin \theta \sin \chi + \dot{\theta} \cos \chi)^2 + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi})^2 \quad (204)-1$$

$$= \frac{1}{2} I_1 (-\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi)^2 + \frac{1}{2} I_1 (\dot{\phi} \sin \theta \sin \chi)^2 + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi})^2 \quad [\dot{\theta} = 0] \quad (204)-2$$

$$= \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\phi}^2 \cos^2 \theta + 2\dot{\phi} \dot{\chi} \cos \theta + \dot{\chi}^2) \quad (204)-3$$

$$= \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 (1 - \cos^2 \theta) + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\phi}^2 \cos^2 \theta + 2\dot{\phi} \dot{\chi} \cos \theta + \dot{\chi}^2) \quad (204)-4$$

$$= \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 - \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\phi}^2 \cos^2 \theta + 2\dot{\phi} \dot{\chi} \cos \theta + \dot{\chi}^2) \quad (204)-5$$

上式に式(152), (146), (156)

$$\dot{\phi} = \frac{L}{I_1}, \quad L_3 = I_3 \omega_3 = L \cos \theta, \quad \dot{\chi} = \frac{I_1 - I_3}{I_1} \omega_3 \quad (205)$$

を代入すると, 式(204)-5の各項は

$$\text{第1項: } \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 = \frac{1}{2} I_1 \left(\frac{L}{I_1} \right)^2 = \frac{L^2}{2I_1} \quad (206)$$

$$\text{第2項: } -\frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 \cos^2 \theta = -\frac{1}{2} I_1 \left(\frac{L}{I_1} \right)^2 \cos^2 \theta = -\left(\frac{1}{2I_1} \right) L_3^2 \quad (207)$$

$$\text{第3項: } \frac{1}{2} I_3 \dot{\phi}^2 \cos^2 \theta = \frac{1}{2} I_3 \left(\frac{L}{I_1} \right)^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{I_3}{2I_1^2} \right) L_3^2 \quad (208)$$

$$\text{第4項: } I_3 \dot{\phi} \dot{\chi} \cos \theta = I_3 \left(\frac{L}{I_1} \right) \frac{I_1 - I_3}{I_1} \omega_3 \cos \theta = \left(\frac{I_1 - I_3}{I_1^2} \right) L_3^2 \quad (209)$$

$$\text{第5項: } \frac{1}{2} I_3 \dot{\chi}^2 = \frac{1}{2} I_3 \left(\frac{I_1 - I_3}{I_1} \omega_3 \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{I_1^2 - 2I_1 I_3 + I_3^2}{I_1^2 I_3} \right) L_3^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{2}{I_1} + \frac{I_3}{I_1^2} \right) L_3^2 \quad (210)$$

となるから, 式(205)-4に代入し, まとめると,

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I_1} - \left(\frac{1}{2I_1}\right)L_3^2 + \left(\frac{I_3}{2I_1^2}\right)L_3^2 + \left(\frac{1}{I_1} - \frac{I_3}{I_1^2}\right)L_3^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_3} - \frac{2}{I_1} + \frac{I_3}{I_1^2}\right)L_3^2 \quad (211)$$

より,

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I_1} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)L_3^2 \quad (212)$$

を得る。これに

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad L_3 = K\hbar \quad (213)$$

を代入して

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_1} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_3} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_1}\right) K^2 \quad (214)$$

となり, 回転定数を用いて term value(項値)として表すと,

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (\text{prolate top}) \quad (215)$$

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad (\text{oblate top}) \quad (216)$$

が得られる。

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年)
Vol. II: Infrared and Raman Spectra (1945年)
Vol. III: Electronic Spectra of Polyatomic Molecules (1966年)
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) (原著:W. A. Bingel. *Theorie der Molekülspektren*, Verlag Chemie(Germany), 1967)
3. H. L. Strauss 著(朽津耕三, 平石二郎 共訳)「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)

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 \leftrightarrow 分裂準位間のエネルギー間隔の大きさ \leftrightarrow 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(x_3 軸)まわりの歳差運動
- ・ 分子軸(x_3 軸)の全角運動量 \mathbf{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 $\mathbf{E}-\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{E}-\mathbf{H}$ 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。

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
2021年 7月 4日	第11版第6刷

著者 山崎 勝義
監修 藤村 陽
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
