

バレンス電子2個の原子および原子の微細構造

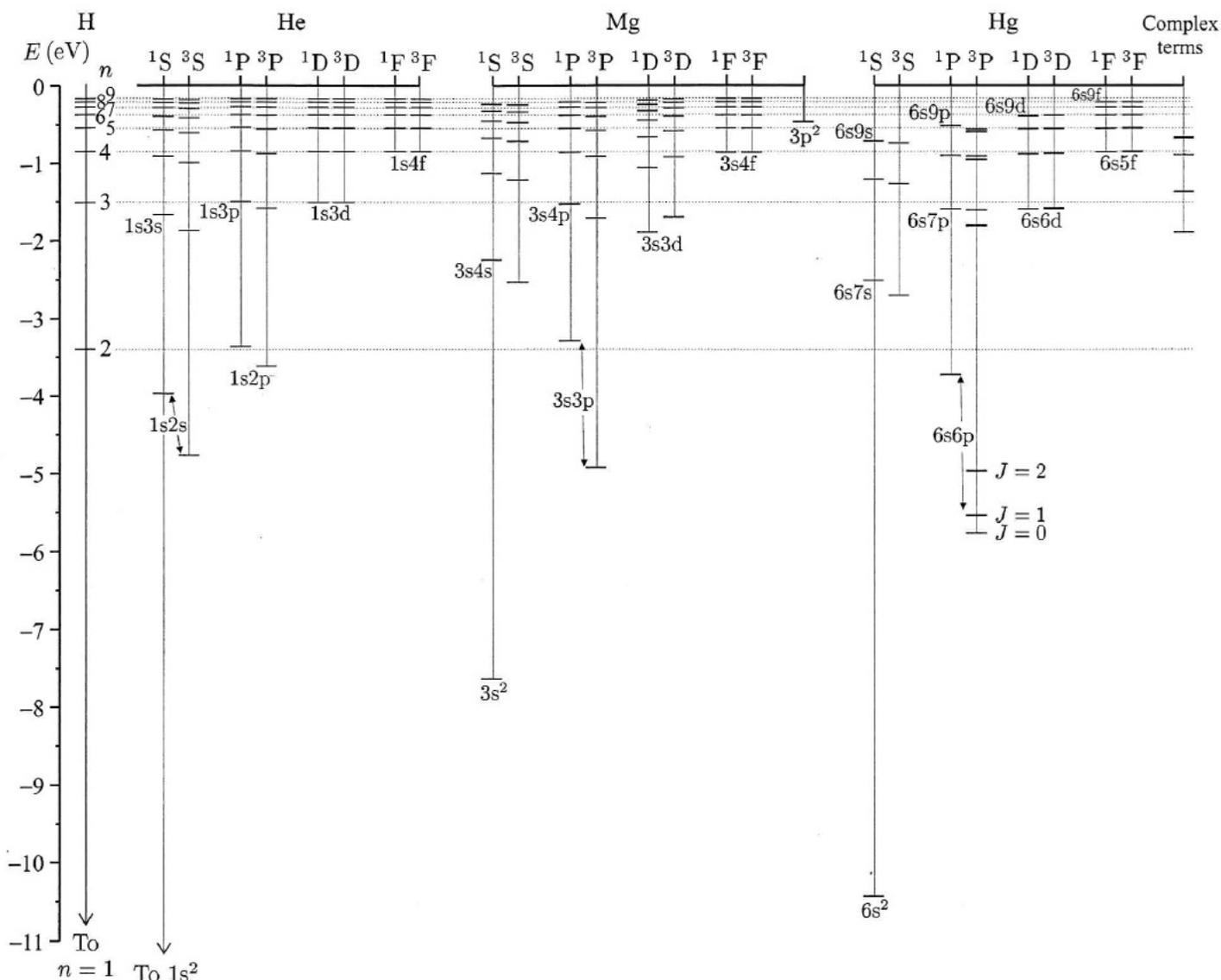
以前の講義（第7回）でヘリウム原子について勉強した。そのとき、原子の基底状態および低いエネルギーの励起状態について次のことが分かった：

1. 基底状態の配位 (configuration): $(1s)^2$. 電子間のクーロン斥力のため、束縛エネルギーは水素原子の $2 \times Z^2 = 8$ 倍の値より低い。
2. 励起状態の配位: $(1s, 2s), (1s, 2p), (1s, 3s), (1s, 3p), (1s, 3d), \dots$
3. 配位 $(1s, n\ell)$ ($n > 1$) に対応する励起状態は2つにスプリットする：
 - 位置 (\vec{r}_1, \vec{r}_2) について対称な状態：そのエネルギーが上る。Pauli の排他律のため、空間的対称な状態は spin singlet (電子の全スピン $S = 0$) である。
 - 位置 (\vec{r}_1, \vec{r}_2) について反対称な状態：そのエネルギーが下る。Pauli の排他律のため、空間的反対称な状態は spin triplet (電子の全スピン $S = 1$) である。

従って、励起状態を ${}^S L$ で表すこともできる。ただし $S = 0, 1$ は電子の全スピン、 $L = 0 + \ell = \ell$ は電子の全軌道角運動量である。

4. 励起状態の配位 $(1s, n\ell)$ ($n > 1$) について、軌道 $n\ell$ のエネルギーは段々高くなる場合は、その励起状態のエネルギーは水素原子の $n\ell$ 軌道のエネルギーに近づく。その理由は screening effect (遮蔽効果) である：遠く回っている電子は [原子核 + 芯の電子] の塊からのクーロンポテンシャル ($Z_{\text{eff}} = 1$ によるクーロンポテンシャル) を感じている。

ここで、上記の効果はヘリウム原子以外、バレンス電子2個を持つ原子の場合も観測されているかどうかについて調べる。具体例として Magnesium 原子 (Mg, $Z = 12$) および Mercury 原子 (Hg, $Z = 80$) を取り上げて、観測されているレベルダイアグラムをヘリウム (He) および水素 (H) に比較する。次のページでそれらの原子のバレンス電子1個の束縛エネルギーの観測データを示す。(符号を逆にすれば、第1分類エネルギー (ionization potential) になる。)



- 基底状態について: He では $(1s)^2$, Mg では $(3s)^2$, Hg では $(6s)^2$. ヘリウムの分類エネルギー (25 eV) は最も高い。前回の講義 (第9回) で勉強した通り、希ガスの中でもヘリウムの分類エネルギーは最も高く、最も安定な原子である。
- 第1励起状態について: He では $(1s, 2s)$, Mg では $(3s, 3p)$, Hg では $(6s, 6p)$. 何れも spin singlet と spin triplet に別れている: He では $(^1S, ^3S)$, Mg および Hg では $(^1P, ^3P)$. Spin singlet と spin triplet とのエネルギーの差は原子番号 Z と共に段々大きくなる。Hg の場合は spin triplet (3P) は更に3本の状態 ($J = 0, 1, 2$) に別れてい

る。その理由について後で勉強するが、原子番号 Z が大きくなるとその splitting は eV 程度になる場合がある。

- 第2、第3励起状態などについても同様なことが言えるが、spin singlet (1L) と spin triplet (3L) とのエネルギーの差は段々小くなる。Spin triplet の状態が更に3本 ($J = L - 1, L, L + 1$) に別れていることも、励起エネルギーは高くなると図のスケールでは見えなくなってしまう。
- 遮蔽効果: He では配位 ($1s, 2p$), ($1s, 3s$), ... のエネルギーは H の $n = 2, 3, \dots$ のエネルギーに近い。Mg の場合は ($3s, 3d$), ($3s, 4l$) ... のエネルギーは H の $n = 3, 4, \dots$ のエネルギーに近いので、高い励起エネルギーの状態について遮蔽効果は見えている。しかし Hg の場合はその効果が殆ど見えなくなってしまう。(例えば、配位 ($6s, 6d$) のエネルギーは水素の $n = 6$ のエネルギーと大きく異なる。) 実は、Hg 見たい重い原子では「平均場近似」、「有効電荷」、「遮蔽効果」などの概念は殆ど成立しない。

原子の微細構造

ここで Hg 原子の spin triplet 状態 3P が3本の状態 $J = 0, 1, 2$ にスプリットする理由について考える。その理由は スピン・軌道相互作用 (spin-orbit interaction) である。Hg 原子の 3P 状態では、全軌道角運動量 \vec{L} の大きさは $L = 1[\hbar]$, 全スピン \vec{S} の大きさは $S = 1[\hbar]$ であるから、全角運動量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ の大きさの最小値 $J_{\min} = 0$ (\vec{L} と \vec{S} は反平行), 最大値 $J_{\max} = 2[\hbar]$ (\vec{L} と \vec{S} は平行) である。ただし、量子力学では角運動量は量子化されているので、

$$J = L - 1, L, L + 1 = 0, 1, 2$$

3個の離散的な値しか実現されていない。

ここでその3個の状態 $J = 0, 1, 2$ のエネルギー差の原因について考える。そのため、先ず電子1個の場合について考える。電子が速度 \vec{v} で原子核の電場 $\vec{E} = \frac{Ze}{r^3}\vec{r}$ 中に運動するから、電子の立場では見かけの磁場 もある：

$$\vec{B}_\ell = -\frac{1}{c^2}\vec{v} \times \vec{E} = \frac{1}{mc^2} \frac{Ze}{r^3} \vec{\ell} \quad (1)$$

ただし、電子の軌道角運動量 $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$ である。電子はスピンも持っているが、それは物理的に磁気モーメント $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m}\vec{s}$ に対応する。この磁気モーメントと磁場 \vec{B}_ℓ との相互作用エネルギーは次の「スピン・軌道相互作用」(spin-orbit interaction) である¹：

$$H_{s.o.} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_\ell = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{\ell} \quad (2)$$

この相互作用の影響を摂動論で取り入れるとき、電子の同型方向の波動関数 ($R_{n,\ell}(r)$) \times 球面関数 ($Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$) に挟んだ期待値を計算すればよいが、同型方向の波動関数における $\frac{1}{r^3}$ の期待値について次の公式が成り立つ：

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \equiv \int_0^\infty \frac{1}{r^3} R_{n,\ell}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{(na)^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}$$

ただし $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ は Bohr の半径である。従って、電子の同型方向の波動関数における期待値を取った後、スピン・軌相互作用 (2) は

$$h_{s.o.} = \beta_{n,\ell} (\vec{s} \cdot \vec{\ell}) / \hbar^2 \quad (3)$$

となる。ただし

$$\beta_{n,\ell} = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{(na)^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \quad (4)$$

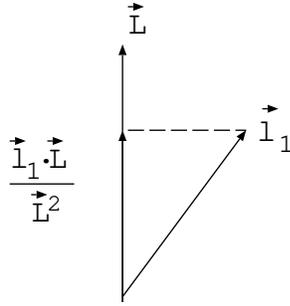
ここで2個のバレンス電子 (例えば Hg 原子の (6s, 6p) 配位の電子) の問題に戻す。それぞれの電子の $\beta_{n,\ell}$ を β_1, β_2 とする。(例えば Hg の場合は $\beta_1 = \beta_{n=6,\ell=0}$, $\beta_2 = \beta_{n=6,\ell=1}$.) 2個の電子のスピン・軌道相互作用は次のようになる：

$$h_{s.o.} = \beta_1 (\vec{s}_1 \cdot \vec{\ell}_1) / \hbar^2 + \beta_2 (\vec{s}_2 \cdot \vec{\ell}_2) / \hbar^2 \quad (5)$$

この演算子を2電子の波動関数に挟んで期待値を計算すればよい。ここでその計算を少し簡単化して次のように説明しておく：

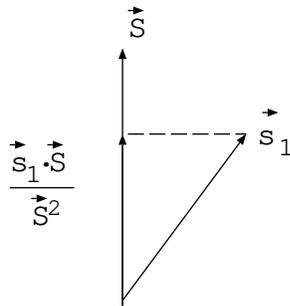
2個の電子の合成軌道角運動量を \vec{L} とすれば、量子力学ではそれぞれの電子の軌道角運動量 ($\vec{\ell}_1, \vec{\ell}_2$) の \vec{L} 方向の成分しか物理的意味がない (図に参照)。

¹実は $\vec{\mu}_s = -\frac{2e}{2m}\vec{s}$ であり、ファクター 2 が Dirac 方程式から自然に出てくる。ただし、電子の立場での見かけの磁場は (1) の $\frac{1}{2}$ 倍である。(その理由は、原子核を回っている電子の静止系は慣性系ではないため、単純な Lorentz 変換式 (1) は成立しない。) このファクター $\frac{1}{2}$ は Thomas factor と呼ばれている。結局、Dirac 理論から出てくるファクター 2 と Thomas factor $\frac{1}{2}$ はキャンセルして、結果 (2) は正しい。



この図の分母に出てくる \vec{L}^2 の固有値が $L(L+1)\hbar^2$ であるから、結局式 (5) では $\vec{l}_i \rightarrow \frac{\langle \vec{l}_i \cdot \vec{L} \rangle}{L(L+1)} \vec{L}$ の置き換えを行なえばよい。

同様に、2個の電子の合成スピンを \vec{S} とすれば、量子力学ではそれぞれのスピン (\vec{s}_1, \vec{s}_2) の \vec{S} 方向の成分しか物理的意味がない (図に参照)。



この図の分母に出てくる \vec{S}^2 の固有値が $S(S+1)\hbar^2$ であるから、結局式 (5) では $\vec{s}_i \rightarrow \frac{\langle \vec{s}_i \cdot \vec{S} \rangle}{S(S+1)} \vec{S}$ の置き換えを行なえばよい。

従って、スピン・軌道相互作用 (5) は次のようになる：

$$h_{s.o.} = \beta \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (6)$$

ただし

$$\beta = \beta_1 \frac{\langle \vec{l}_1 \cdot \vec{L} \rangle \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{S} \rangle}{L(L+1)S(S+1)} + (1 \leftrightarrow 2) \quad (7)$$

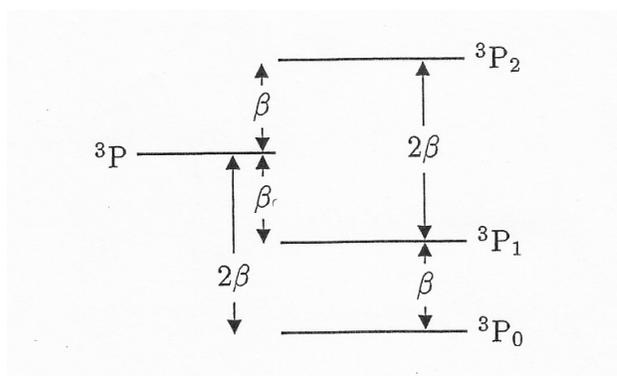
最後に式 (6) に出てくる演算子 $\vec{L} \cdot \vec{S}$ の固有値を求めればよいが、ここで全角運動量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ を使って次の恒等式を使う：

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

従って $\vec{L} \cdot \vec{S}$ の固有値が $\frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$ であるので、それを (6) に代入すれば結局

$$h_{s.o.} = \frac{\beta}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (8)$$

となる。Hg 原子の spin triplet 状態 3P では $L = 1, S = 1$ であり、全角運動量 $J = 0, 1, 2$ の値は可能である。従って、 3P 状態はスピン・軌道相互作用のために3本の状態 (それぞれ $J = 0, 1, 2$) にスプリットする。それぞれの状態を $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ で表すと次の通りになる：



このスピン・軌道相互作用によるエネルギーの splitting は全ての原子で起こるが、Hg 見たい重い原子では splitting は eV 程度になる場合もある。(Hg のレベルダイアグラムに参照。) この現象は原子の微細構造 (fine structure) と呼ばれている²。

²水素原子では、 $2p$ の状態は $2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ に別れ、そのエネルギーの差は僅かに 0.0000453 eV である。