

スピン軌道相互作用

原子核の周囲を回転する電子の軌道運動が、軌道磁気モーメント $-\mu_B \mathbf{l}$ を発生させる。一方で、相対論的見地から見ると、電子の周りを電荷 Ze を持つ原子核が回転している。この正電荷の作る電流が、電子の位置に Biot-Savart の法則に従って磁場を発生させる。

$$\vec{H}_{Ze} = \frac{Ze(\vec{r} \times \vec{v})}{c r^3} = \frac{Zeh}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{l} \quad (\text{cgs}) \quad (1)$$

この磁場による電子スピンのゼーマンエネルギーは電子の $g = -g_S = -2$ を用いて、

$$H_{so} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{H}_{Ze} = -g\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}_{Ze} = g_S \mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}_{Ze} = \frac{Zeh}{mc} \frac{1}{r^3} g_S \mu_B \vec{s} \cdot \vec{l} \Rightarrow \frac{Z_{eff}}{2} \left(\frac{eh}{mc} \right)^2 \frac{1}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (2)$$

で与えられる (係数 $1/2$ は相対論的補正)。核電荷 Z_{eff} は、電子による遮蔽効果 (トーマスの補正) を考慮した値を示す。(2) の係数を ζ とおいて、スピン軌道相互作用を

$$H_{so} = \zeta \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (\zeta > 0), \quad \zeta = -\frac{Z_{eff}}{2} \left(\frac{eh}{mc} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (3)$$

で表す。符号から分かるように、電子スピンと軌道磁気モーメントは反平行向きに揃う。

3d 遷移元素

3d 遷移金属元素の全角運動量はどの様になるだろうか。 $l=2$ であり、 $2l+1=5$ 重に縮退した軌道に d 電子が $n=1$ から 9 まで詰まっていく時、その全角運動量は、スピン軌道相互作用の符号によって決まる。(3) 式のスピン軌道相互作用を 3d 遷移元素に当てはめて考えよう。 $n \leq 2l+1$ の場合と $n > 2l+1$ の場合に分けて和を取る。

$$H_{so} = \zeta \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i = \zeta \left(\vec{s}_i \cdot \sum_{i \leq 2l+1} \vec{l}_i + \vec{s}_i \cdot \sum_{i > 2l+1} \vec{l}_i \right)$$

フント則に従って n 電子の和を取ると、 $n \leq 2l+1$ の場合は第1項のみで、 $s_i = 1/2$ 、 $\sum s_i = S = n/2$ で且つ $\mathbf{s}_i \parallel \mathbf{S}$ から、 $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}/n = \mathbf{S}/2S$ とおける。 $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ 。 $\lambda = \zeta/2S$ と置くと、

$$H_{so} = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (\lambda = \zeta/2S > 0)$$

となり、全スピン $\mathbf{S}$ と全軌道 $\mathbf{L}$ のそれぞれの角運動量ベクトルは反平行になる。従って、全角運動量 $\mathbf{J}$ は、

$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|, \quad (n \leq 2l+1)$$

となる。一方、 $n > 2l+1$ の場合は $n = 2l+1$ までの第1項の和が $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i = 0$ から消える。第2項は $s_i = -1/2$ 、 $\mathbf{S} = (10-n)/2$ と、 $\mathbf{s}_i$ と $\mathbf{S}$ は反平行なので $\mathbf{s}_i = -\mathbf{S}/(10-n) = -\mathbf{S}/2S$ から、

$$H_{so} = -\lambda \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (\lambda = \zeta/2S > 0)$$

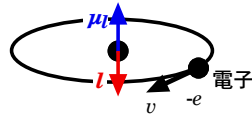
となる。従って $\mathbf{S}$ と $\mathbf{L}$ は平行になり、全角運動量 $\mathbf{J}$ は、

$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|, \quad (n > 2l+1)$$

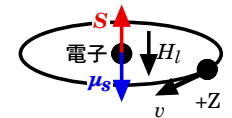
で与えられる。

$n=7$ の例

$s_i \backslash l_i$	2	1	0	-1	-2
+1/2	↑	↑	↑	↑	↑
-1/2	↓	↓			
$S=+3/2$					



スピン軌道相互作用：
電子スピンの核の周りを公転し、軌道角運動量ベクトル $\mathbf{l}$ と反平行の向きに軌道磁気モーメント μ_l を作る。



相対論的に眺めると、正電荷 $+Ze$ の核電荷が電子の周りを公転し磁場 $\mathbf{H}_{Ze}$ を $\mathbf{l}$ の方向に作り、電子スピン磁気モーメント μ_s を μ_l と反平行にする。その結果、電子スピン $\mathbf{s}$ と軌道 $\mathbf{l}$ のそれぞれの角運動量ベクトルは互いに反平行になる。

以上の内容を纏めると、相対論的効果として生じるスピン軌道相互作用の符号は、一つの電子のスピンと軌道の角運動量を反平行にする方向に働く。しかし、3d 遷移元素においてフント則に従う場合は、全電子の和がスピンと軌道の相対方向を決めることに注意しなければならない。

less-than-half ($n \leq 2l+1$) の場合、全電子スピンの和 $\mathbf{S}$ は単純に $\mathbf{s}_i$ の電子数 n 倍で、 $\mathbf{l}_i$ の和 $\mathbf{L}$ の向きもフント則に従う限り変化しない。従って、less-than-half の場合は、スピン軌道相互作用の符号は1つの電子の場合と変わらない。

しかし、more-than-half ($n > 2l+1$) の原子においては、 $n = 5$ までの5つの電子のスピン軌道相互作用エネルギーの和がゼロになる為、スピン軌道相互作用は $n > 2l+1$ の電子のみによって担われる。しかし、 $n > 2l+1$ の場合であっても、各電子は1電子のスピン軌道相互作用 $H_{so} = \zeta \vec{s} \cdot \vec{l}$ に従う事は変わらない。

この時に、 $n \leq 2l+1$ の場合と比較して最も重要な違いは、 $n > 2l+1$ の各電子のスピン $\mathbf{s}_i$ の向きが全スピン角運動量 $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ とは反平行を向いていることにある。スピン軌道相互作用 $H_{so} = \zeta \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$ のために $\mathbf{s}_i$ と $\mathbf{l}_i$ は反平行になるが、 $\mathbf{s}_i$ と逆向きの $\mathbf{S}$ は $\mathbf{l}_i$ と平行で $\mathbf{L}$ とも平行になる。その結果、合計のスピン軌道相互作用定数 λ は負になり、強磁性的な相互作用を与える。

フント則に従う、孤立した 3d イオンの角運動量

n_e	i	2	3	4	5	6	7	8	9
$ \mathbf{S} $	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
$ \mathbf{L} $	2	3	3	2	0	2	3	3	2
$ \mathbf{J} $	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2