歳差運動の物理学

§0 疑問の発生

分子分光学における Hund's case の解説の中で必ず出てくるのが，電子軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ やスピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動の話である。多くの本で，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[1]でもあまり明確に表現されていない。Bingel の本[2]では，分子軸まわりの歳差運動の周波数の大小関係という切り口で，(Herzberg よりも)丁寧に物理的な説明が与えられており，比較的理解しやすいものとなっているが[3]，その由来に関する説明は十分なものとはいえない。さらに，$\boldsymbol{L}$ や $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動の他に，分子軸自身の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動の周波数も Hund's case の決定に必要な材料となるが，この周波数の出所・導出も明記されていない。たとえば，分子軸まわりの角運動量が $\boldsymbol{P}_z$ であれば，その軸まわりの回転周波数は $|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$ ではないかと考えてしまうが[4]，実はこれは誤りであり，Herzberg 自身も「not simply $|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$」と注意を付けた上で，

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

であると書いている(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 $|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_\mathrm{B})$ で与えられるとも書かれているが，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してよいのか，という点に関する説明はなく，読者(少なくとも筆者)は戸惑うことになる。本書は，上記のような点の理解を助けるために書かれた monograph である。

§1 歳差運動とは

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

「モーメント」とは，空間の1点の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}$ とし，その点に力 $\boldsymbol{F}$ がかかるとき，$\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F}$ のベクトル積で与えられる。したがって，モーメントは $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{F}$ の両方に垂直である[5]。また，

---

[1] G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure”, Van Nostrand Reinhold, New York: Vol. I (1950); Vol. II (1945); and Vol. III (1966).

[2] W. A. Bingel 著(佐藤博保 訳)「分子の構造とスペクトル」(培風館，1973年)，p. 91付近。

[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] スカラー量にもモーメントは定義できる。たとえば，$\boldsymbol{r}_i$ の地点に q_i という電荷を置き，全体の電荷が0(中性)

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，任意のベクトルに $\boldsymbol{A}$ と位置 $\boldsymbol{r}$ との外積 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{A}$ がベクトル $\boldsymbol{A}$ のモーメントである[1]。したがって，角運動量は運動量 $\boldsymbol{P}$ のモーメント $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{P}$ である。

「トルク」という量は回転力ともよばれることからわかるように，特定の固定軸(回転軸)に対するモーメントの寄与を意味し，モーメント $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F}$ の固定軸方向の成分である(つまり考えている固定軸と平行である)。トルクは角運動量 $\boldsymbol{L}$ の時間変化に相当し[2]，

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

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

「偶力」とは，互いに平行で異なる作用線上で働き，大きさが等しい逆向きの一対の力をいうが，このような力が剛体にはたらくとき，2つの力 F の着力点を結ぶベクトルを $\boldsymbol{a}$ と書くと，$\boldsymbol{N}=\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{F}$ のトルクが剛体に作用することになる。偶力は着力点を考えなくても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[3])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，歳差運動がどちら向き(時計，反時計)になるかを考えてみる。こまを倒そうとする向きに重力がかかるが，回転していないこまを単に斜めに置いた場合とは違って，回転しているこまは角運動量をもっているのですぐに倒れるわけではない。重力がこまの重心にかかり，地面に接している回転軸から重心までの距離ベクトル $\boldsymbol{r}$ と重力 $\boldsymbol{F}$ の外積によるトルク $\boldsymbol{N}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F}$ が発生する。このトルクはこまを(上から見て)反時計方向に歳差運動させる向きにはたらく。したがって，こまの自転による角運動量を $\boldsymbol{L}$ と書くと，式(2)より次式が得られる。

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

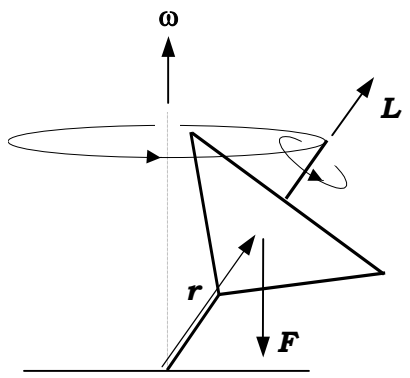

図1．こまの回転と歳差運動

であるとき，モーメントの総和 $\Sigma q_i\boldsymbol{r}_i$ は双極子モーメントとなる。

[1] $\boldsymbol{r}$ を外積記号(×)の左に書く。

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

[3] 正確には，ラグランジュのこまは $I_1 = I_2$ の対称こまで支点が I_3 軸状にあるものをいう。その他にも，$I_1 = I_2 = I_3/2$ で，支点が I_1 - I_2 面内にあるもの(Kovalevskaya(コバーレフスカヤ)のこま)，外力が働いていないか，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)。

トルクよって生じるこまの歳差運動の角速度をωとし，この大きさをもつ角速度ベクトルを$\boldsymbol{\omega}$と定義する[1]。$\boldsymbol{\omega}$の方向は，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。$\boldsymbol{\omega}$と $\boldsymbol{L}$ のなす角をθとし，歳差運動面内の回転角をϕとするとき($\omega = \mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$)，

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

が成り立つから，両辺を$\mathrm{d}t$で割って次式を得る。

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

注：一般に，ベクトル$\boldsymbol{\omega}$で表される回転が与えられたとき，その回転軸上に原点をもつベクトル$\boldsymbol{A}$の運動(速度)は

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{A} \tag{6}$$

で与えられる。

式(3)と式(5)は同じものを表しているから次式が成立する。

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F} = \boldsymbol{N} \tag{7}$$

逆に，こまの自転を時計回りにすると歳差運動は時計回りになり，$\boldsymbol{\omega}$は下向きのベクトルとなる。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，軸端から重心までの長さを r とすると，トルクの大きさ$|\boldsymbol{N}|$は$Mgr\sin\theta$であり，これと$|\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}|$つまり$L\omega\sin\theta$が等しいから，歳差運動の各振動数$\omega$は

$$\omega = \frac{Mgr}{L} \tag{8}$$

となる。同じ速さ(角速度)で自転をしているこまでも，地球上と月面では歳差運動の周波数は異なる(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。

こまを地面に置くのではなく，軸の最上部に糸を付けてぶら下げるとどうなるであろうか。この場合，トルクの方向は地面に置いた場合と逆方向になり，ぶら下がっているこまの下端が地面に置いた場合とは逆方向に歳差運動することになる[2]。トルクという物理量の重要な点

---

[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] 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

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。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(電子や核)のもつ回転運動(角運動量)に比例して生じる。質量 m の荷電粒子(電荷 q)の軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ にもとづく磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}$は次式で与えられる[1]。

$$\boldsymbol{\mu} = \pm\frac{q}{2m}\boldsymbol{L} \tag{9}$$

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

$$\frac{q}{2m}\hbar\sqrt{L(L+1)} \tag{10}$$

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

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

となる。$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ を通常の原子の $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ に対応させると多電子系の磁気モーメントを考えることになるので，その場合には荷電粒子の電荷を単位電荷 e にすればよい。

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 $\boldsymbol{J}$ にもとづく磁気モーメントを考える場合，式(10)と(11)で示したように，軌道の場合とスピンの場合とで各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$\boldsymbol{\mu}$が $\boldsymbol{J}$ と同じ方向を向かないことになる(図2参照)。したがって，$\boldsymbol{\mu}$を単純に $\boldsymbol{J}$ と係数の積で結ぶ

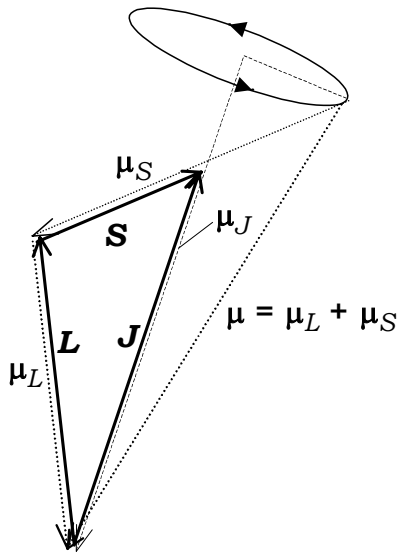

図2. 軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$, スピン軌道角運動量 $\boldsymbol{S}$ および全角運動量 $\boldsymbol{J}$ にともなう磁気モーメント

(堀 建夫「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。)

る魅力的なコマであります。」と紹介されている。

[1] MKSA 単位系の $\boldsymbol{E}$-$\boldsymbol{B}$ 対応で書いた式である。また，磁気モーメントは $\boldsymbol{E}$-$\boldsymbol{H}$ 対応と $\boldsymbol{E}$-$\boldsymbol{B}$ 対応で同じ単位系でも式表現が異なるので注意する($\boldsymbol{E}$-$\boldsymbol{H}$ 対応の場合は，真空の透磁率 μ_0 が掛けられた表記になる)。$\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{B}$，$\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$ それぞれの対応での磁気モーメントの表記に関しては，拙著「磁気モーメントと g 値」を参照のこと。なお，本書では磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}$ (そのスカラー量はμ)，真空透磁率を μ_0 で表記する。字体が似ているので混同しないように注意していただきたい。

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，$\boldsymbol{J}$を軸とする$\boldsymbol{\mu}$の歳差運動の速度が，磁場方向を軸とする$\boldsymbol{J}$の歳差運動(Larmor 歳差運動)に比べて非常に大きいため，$\boldsymbol{\mu}$と磁場の相互作用を，$\boldsymbol{\mu}$の$\boldsymbol{J}$方向成分ベクトル$\boldsymbol{\mu}_J$と磁場の相互作用として計算しても構わない。

$\boldsymbol{\mu}_J$は$\boldsymbol{J}$と同じ線上(方向)に存在するベクトルであるが，向きは$\boldsymbol{J}$と同じとは限らない(負電荷の場合は逆方向を向く)。軌道とスピンで係数が異なるので(式(10)，(11))，$\boldsymbol{\mu}_J$が$\boldsymbol{J}$と式(9)のような形で結ばれるわけではないが，g因子[1]とよ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。

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g\left(\frac{e}{2m}\right)\boldsymbol{J} \tag{12}$$

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。$\boldsymbol{J}$が軌道角運動量だけ($\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}$)であれば$g = 1$，$\boldsymbol{J}$がスピンだけ($\boldsymbol{J} = \boldsymbol{S}$)であれば$g = 2$となる。磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}_J$の大きさは，

$$\left|\boldsymbol{\mu}_J\right| = g\left(\frac{e}{2m}\right)\left|\boldsymbol{J}\right| = g\left(\frac{e\hbar}{2m}\right)\sqrt{J(J+1)} \tag{13}$$

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」とよばれる物理定数(9.27400949×10^{-24} J T^{-1})[2]である。Bohr 磁子をμ_eと書けば，式(13)は

$$\left|\mu_J\right| = g\,\mu_\mathrm{e}\sqrt{J(J+1)} \tag{14}$$

と書くことができる。式(12)にある係数$g(e/2m)$は磁気モーメントと各運動量の比を与えているから「磁気回転比」とよばれる。磁気回転比をγと書けば，式(13)を次のように表すことができる。

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

式(14), (15)より，

$$\boxed{\gamma\,\hbar = g\,\mu_\mathrm{e}} \tag{16}$$

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$\boldsymbol{I}$を考え，電子の場合と同様の扱いを展

---

[1] g値ともよばれる(最近は“値”よりも“因子”の方が多いようである)。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] J T^{-1} = A m^2 = (電流) × (面積)である。

開する。式(12)の形に合わせて，

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_{\mathrm{N}}\left(\frac{e}{2m_{\mathrm{p}}}\right)\boldsymbol{I} \tag{17}$$

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，核の場合には，電子の場合の Landé の式のように 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(13)と同様に変形して

$$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right| = g_{\mathrm{N}}\left(\frac{e}{2m_{\mathrm{p}}}\right)\left|\boldsymbol{I}\right| = g_{\mathrm{N}}\left(\frac{e\hbar}{2m_{\mathrm{p}}}\right)\sqrt{I(I+1)} \tag{18}$$

と表すことができる。この式中の $e\hbar/2m_{\mathrm{p}}$ 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 5.05078343×10^{-27} J T^{-1} の物理定数である[1]。核磁子を μ_{N} と書けば，式(18)

$$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right| = g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}\sqrt{I(I+1)} \tag{19}$$

と書くことができる。核の場合も磁気回転比を考えて γ_{N} と書くと，

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

となる。式(19)と(20)から，電子の場合と同様に，

$$\boxed{\gamma_{\mathrm{N}}\hbar = g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}} \tag{21}$$

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。磁気モーメントと磁束密度 $\boldsymbol{B}$ の相互作用エネルギーはその内積(の逆符号)で与えられ，

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \tag{22}$$

と表される。負号は，磁場が N 極→S 極の方向を正とするのに対して，磁気モーメントは逆に S 極→N 極を正方向とする[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 $\boldsymbol{B}$ 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にすぎない。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

---

[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。

“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$\boldsymbol{\mu}_J$と書くべきであるが，以下では簡単のために$\boldsymbol{\mu}$と書く。また，成書によっては，磁束密度ではなく，磁場 $\boldsymbol{H}$ との相互作用($-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$)という書き方をするものもあるが(ひょっとするとそちらの方が多いかもしれない)，その場合は($\boldsymbol{E}$–$\boldsymbol{H}$対応であり)，磁気回転比および磁気モーメントの大きさの式に透磁率[1](μ_0)がかけられたもので与えられる。しかし，相互作用エネルギー自身の大きさはいずれの立場でも変わらない。すなわち，

$$-\boldsymbol{\mu}(E-B\text{対応})\cdot\boldsymbol{B} = -(\pm\gamma\boldsymbol{J})\cdot\boldsymbol{B} = -(\pm\gamma\boldsymbol{J})\cdot\mu_0\boldsymbol{H} = -(\pm\mu_0\gamma\boldsymbol{J})\cdot\boldsymbol{H} = -\boldsymbol{\mu}(E-H\text{対応})\cdot\boldsymbol{H} \tag{23}$$

であり，相互作用エネルギーは同じになる(複号は式(9)の複号に対応している)。磁場 $\boldsymbol{B}$ を$+z$軸方向にとり[2]，相互作用エネルギーの式(23)を変形すると，

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = -|\boldsymbol{\mu}|B\cos\theta = -(|\boldsymbol{\mu}|\cos\theta)B = -\mu_z B \tag{24}$$

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けられていることから，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。角運動量を $\boldsymbol{J}$ ($|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$)と書くとその z 成分も量子化され，

$$|\boldsymbol{J}_z| = M_z\hbar \tag{25}$$

であり，M_zは，

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

の$2J+1$個の値をとる。これより，

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

となり，式(24)から

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

が得られる。したがって，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，その準位間の間隔は磁場の強さに比例して大きくなる[3]。

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(**N**uclear **M**agnetic **R**esonance; NMR)や電子スピン共鳴(**E**lectron **S**pin **R**esonance; ESR)の原理を理解する意味でも重要である。z軸方向への量子化により

---

[1] 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。

[2] この z 軸は空間座標(実験室系)の z 軸である。

[3] 核磁気モーメントの場合は磁気回転比に γ_N を使う。

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，

$$M_z = +\frac{1}{2} \rightarrow E = \mp\frac{1}{2}\gamma\hbar B \tag{29}$$

$$M_z = -\frac{1}{2} \rightarrow E = \pm\frac{1}{2}\gamma\hbar B \tag{30}$$

となる。複号の上符号はプロトンの場合，下符号は電子の場合に対応している。したがって，図3に示すように，プロトンの場合は磁場方向(+z 方向)の射影成分が+1/2のスピンの方が，−1/2のスピンよりもエネルギーが低く，電子では逆の関係になることがわかる。通常，+z 方向に+1/2のスピン成分をもつスピンをαスピン，−1/2の成分をもつスピンをβスピンとよぶので，プロトンの場合，αスピンの方がβスピンよりも安定であり，電子では逆になる。しかし，この表現(プロトンではαスピンの方がβスピンよりも安定である)は必ずしも正しくない。というのは，ここではαスピン，βスピンのよび名が+z 軸に対する向きで定義されており，磁場が−z 方向にかけられるときには事情は逆転する[1]。重要な点は，磁場と磁気モーメントの相対的な方向(と角運動量を有している物体の電荷符号)である。

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

$$\omega = \gamma B = \frac{g\mu B}{\hbar} \tag{31-1}$$

または

$$\boxed{\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{g\mu B}{h}} \tag{31-2}$$

が得られる(ω は共鳴角振動数，ν は共鳴振動数，μは核磁子 μ_N または Bohr 磁子 μ_e)。上の例はスピン量子数が1/2の場合なので2準位にしか分裂しないが，2準位以上に分裂した場合でも分裂準位間で M_z が1ずつ異なるという事情は同じであるから，隣り合う準位間のエネルギー差は $\gamma\hbar B$ (= $g\mu B$)で表される(当然，物質や電子状態によって γ

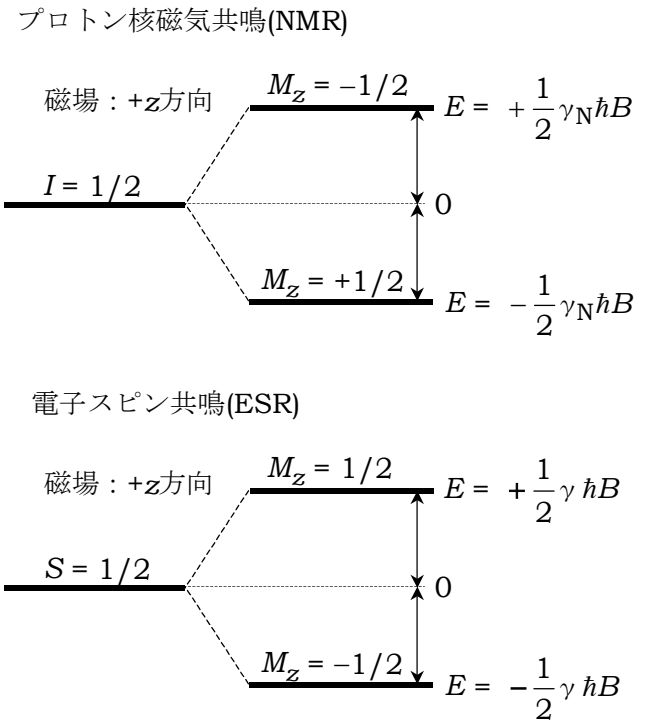

図3. プロトン核磁気共鳴(NMR)と電子スピン共鳴(NMR)の原理

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

と g は異なる)。さらに，分裂準位間の遷移の選択則がΔM_z = +1であることから，共鳴周波数は常に式(31)-2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」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れており，たとえば，プロトンの核磁気モーメントは2.792847351 μ_N，電子の磁気モーメントは–1.0011596521859 μ_e と書かれている。実は，これらの値は式(12)や(17)の大きさではなく，式(27)において M_z の最大値(M_z = J)をとるときのμ_z つまり$\pm\gamma\hbar J$(=$\pm g\mu J$)である(μは核磁子 μ_N または Bohr 磁子 μ_e)点に注意する必要がある。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(20)に I = 1/2を代入して得られる

$$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right| = \gamma_N\hbar\sqrt{I(I+1)} = (\sqrt{3}/2)\gamma_N\hbar = (\sqrt{3}/2)g_N\boldsymbol{\mu}_N \tag{32}$$

の左辺の$\left|\boldsymbol{\mu}_I\right|$に2.792847351 μ_N を代入すると，γ_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(27)に M_z の最大値 I を代入して

$$\boxed{\mu_z = \pm\gamma\hbar I = \pm g\mu I} \tag{33}$$

のμ_z 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，γ_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。磁気モーメントは N 極と S 極の対であるから，磁場(磁束密度)からは偶力としてのトルク $\boldsymbol{N}$ を受ける。この偶力(トルク)は次式で与えられる。

$$\boldsymbol{N} = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} \tag{34}$$

磁気モーメントと磁場の内積(式(22))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ことになる。前者のエネルギーも後者のトルクも単位としてはそれぞれ J(ジュール)および N·m をもち，次元的には同じものである。磁気モーメントの根源は角運動量であり，上記のトルクが角運動量に作用する結果として，角運動量ベクトルが磁場の方向を軸として歳差運動をすることになる。

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

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{J} \tag{35}$$

と書け，この角運動量の時間変化は上で示した偶力としてのトルクに等しいから，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{J} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} = \boldsymbol{N} \tag{36}$$

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，

$$\boldsymbol{\mu} = \pm\gamma\,\boldsymbol{J} \tag{37}$$

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。繰り返しになるが，電子の場合，正確には$\boldsymbol{\mu}$は全磁気モーメントではなく，全磁気モーメントの全角運動量 $\boldsymbol{J}$ 方向の成分ベクトル$\boldsymbol{\mu}_J$である)，次式が成立する。

$$\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{J} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} = \pm\gamma\,\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} = \mp\gamma\,\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{J} \tag{38}$$

左辺と右辺を比較して，

$$\boldsymbol{\omega} = \mp\gamma\,\boldsymbol{B} \tag{39}$$

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，

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

を式(37)を用いて変形して，

$$\pm\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \tag{41}$$

すなわち，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = \pm\gamma\,\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \tag{42}$$

により$\boldsymbol{\mu}$の歳差運動の方向が表されることになる。(実は，この$\boldsymbol{\mu}$を試料の磁化，つまりマクロな磁気モーメント$\boldsymbol{M}$としたものが「Bloch 方程式」であり，核磁気共鳴の世界では非常に重要な磁化ベクトルに対する運動方程式である。)図4から，角運動量ベクトルと磁気モーメントベクトルの歳差運動の角速度ベクトルは同じ側を向いており，角運動量の磁場方向の成分が正でも負でも，歳差運動の角速度ベクトルの方向は同じであることがわかる。

式$\boldsymbol{\omega} = \mp\gamma\,\boldsymbol{B}$のスカラー量をとると，

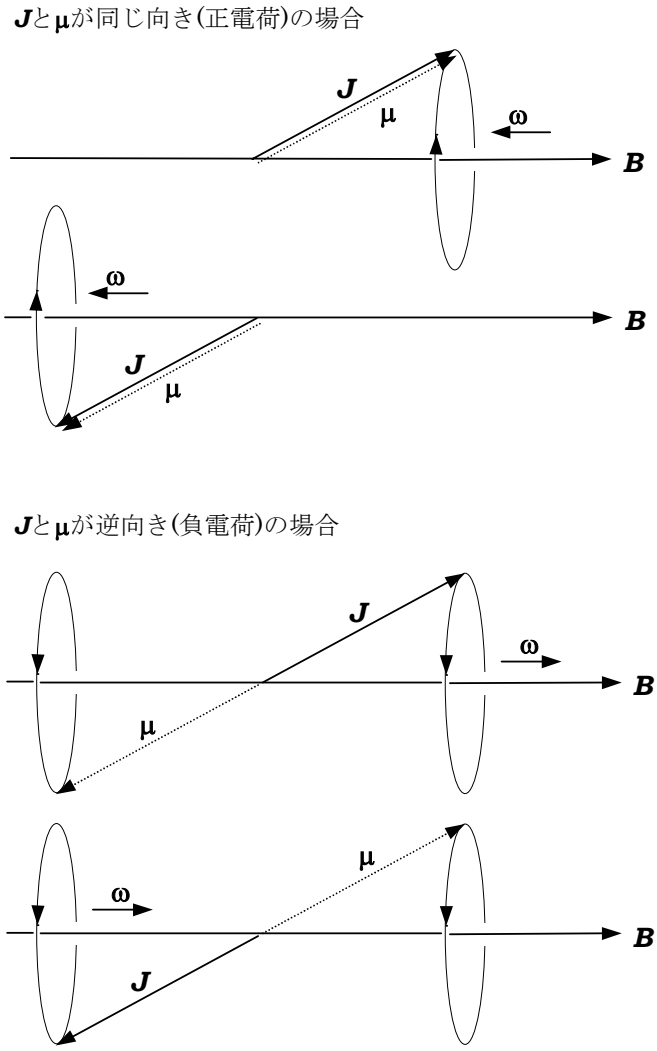

図4．磁場中の磁気モーメントの歳差運動

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

あるいは振動数で書くと，$\omega = 2\pi\nu$ より，

$$\boxed{\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}} \tag{44}$$

を得る。この角振動数および振動数は，先に見た磁場によるエネルギー分裂幅を電磁波のエネルギーで表現したときの振動数(周波数)の式(31)-2とまったく同じ大きさになっている。式(28)によれば，どのような形態の角運動量であっても(ここでは $\boldsymbol{J}$ と書くことにする)，磁場方向の角運動量成分の大きさ($M_B\hbar$)を決める量子数 M_{B} は，

$$M_B = -J, -J+1, \cdots, J-1, J \tag{45}$$

であり，分裂後の各準位が，磁場のないときに比べて

$$-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = \mp\gamma\hbar M_B B \tag{46}$$

のエネルギーだけ変化する(上下する)ことになる(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)が，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。この<u>隣り合う準位間のエネルギーを電磁波のエネルギーに置き換えて考えると，その電磁波の周波数は角運動量の歳差運動の振動数に等しい</u>ことになる。

§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

前節までは，(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という視点で解説を行った。このため，(0でない電荷の回転運動により生じる)角運動量の歳差運動を引き起こすためには磁場が必要であると考えてしまうかもしれない。その際，磁場という言葉を，装置としての磁石を使って原子・分子に対してその外からかけた磁場(いわゆる外部磁場)であると解釈しがちであるが，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が，原子・分子内の荷電粒子自身の(スピンを含む)回転運動に由来して磁場が発生しているのである。このような磁場は磁気モーメントとよばれるが，「(近接作用をもたらす)空間の磁気的“ゆがみ”をもたらすもの」という意味では，磁気モーメントも磁場もなんら変わりはない。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。

まず原子について考えてみることにしよう。古典論的に表現すると，核のまわりを運動している電子から見ると，核が電子のまわりを(逆向きに)運動していることになり，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。電子 i の軌道角運動量を $\boldsymbol{l}_i$，スピン角運動量を $\boldsymbol{s}_i$ と書くと，相互作用エネルギーは $\xi_i \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$ で表される(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 $\xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$ (spin–other orbit 相互作用)も当然ながら存在するが，この相互作用は，通常，同一電子のスピン–軌道相互作用に比べると非常に小さい。

スピン–軌道相互作用は $\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling(Russell-Saunders coupling ともよばれる)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–軌道相互作用が代表的磁気的相互作用として解説され，軌道–軌道間相互作用やスピン–スピン間相互作用が磁気的相互作用として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気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[1]。

多電子原子の Hamiltonian は次のように書くことができる。

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j}^{N} \xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \tag{47}$$

この Hamiltonian を3つの部分に分けて考える。

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \tag{48}$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{49}$$

$$H_2 = \sum_{i,j}^{N} \xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \tag{50}$$

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] 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)，第8章や A. Messiah 著(小出昭一郎，田村二郎訳)「量子力学」(東京図書, 1972年)，第16章が参考になる。

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

$$[H_0, \boldsymbol{l}_i] = [H_0, \boldsymbol{s}_i] = 0 \tag{51}$$

が成立するから(∵ 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$\boldsymbol{l}^2$，$\boldsymbol{s}^2$，l_z, s_zに共通な固有関数となるように決められる。したがって，系(つまり各電子)の記述に使われる量子数は n, l, m_l, 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である。$\boldsymbol{l}_i^2$および$\boldsymbol{s}_i^2$ の固有値は,

$$\langle l_i\, s\, m_l\, m_s | \boldsymbol{l}_i^2 | l_i\, s\, m_l\, m_s \rangle = \hbar^2 l_i(l_i+1) \tag{52)-1}$$

$$\langle l_i\, s\, m_l\, m_s | \boldsymbol{s}_i^2 | l_i\, s\, m_l\, m_s \rangle = \hbar^2 s_i(s_i+1) = \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}\hbar^2 \tag{52)-2}$$

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,

$$[H_1, \boldsymbol{l}_i] \neq 0 \tag{53}$$

となるために，H_0の固有関数では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 $\boldsymbol{L}$および全スピン角運動量演算子 $\boldsymbol{S}$を導入する。

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l}_i, \quad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s}_i \tag{54}$$

これらの演算子は H_1と可換であり,

$$[H_1 \cdot \boldsymbol{L}^2] = 0, \quad [H_1 \cdot \boldsymbol{S}^2] = 0 \tag{55}$$

および

$$[H_1 \cdot \boldsymbol{L}] = 0, \quad [H_1 \cdot \boldsymbol{S}] = 0 \tag{56}$$

が成り立つから，$H = H_0 + H_1$の固有関数は演算子 $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, L_z, S_zに共通な固有関数となるように決められる。系の状態を記述するのに適した量子数[1]は n, L, M_L, S, M_Sとなるが，このうちエネルギーに関係するものは n, L, Sである。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 $\boldsymbol{L}^2$および $\boldsymbol{S}^2$の固有値は

$$\langle L\, S\, M_L\, M_S | \boldsymbol{L}^2 | L\, S\, M_L\, M_S \rangle = \hbar^2 L(L+1) \tag{57)-1}$$

$$\langle L\, S\, M_L\, M_S | \boldsymbol{S}^2 | L\, S\, M_L\, M_S \rangle = \hbar^2 S(S+1) \tag{57)-2}$$

[1] 系の状態を記述するのに適した量子数を「よい量子数」という。

で与えられる。n が同じ状態の中の異なる原子項(L) の間に加えて，同じ L の中で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。これを量子化学的に表現をすると，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，ということになる。ここで最も注意すべきことは，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。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，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任意の組み合わせをとるわけにはいかない。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されるため，(見かけ上)スピン多重度による分裂に見えるのである[1]。

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

$$-\frac{1}{2}K(1+4\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2) \tag{58}$$

に書くことができる[2]。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[3]。$\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$ は次式で表される。

$$\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\frac{1}{2}(\boldsymbol{S}^2-\boldsymbol{s}_1^2-\boldsymbol{s}_2^2) \tag{59}$$

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

$$\langle s_1\,s_2\,S|\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2|s_1\,s_2\,S\rangle\equiv\langle\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle=\frac{1}{2}\left[S(S+1)-s_1(s_1+1)-s_2(s_2+1)\right] \tag{60}$$

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

$$\langle\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle=\frac{1}{2}\left[1(1+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right]=\frac{1}{4} \tag{61}$$

---

[1] Herzberg 著(堀 建夫訳)「原子スペクトルと原子構造」(丸善, 1964年)，p. 133に書かれている「異なる多重度(異なる S)をもった対応項のエネルギー準位に著しい差があるということが，実際は，個々の $\boldsymbol{s}_i$ の磁気的相互作用が強いためでは**なくて**，電子の Coulomb 相互作用と Heisenberg の共鳴現象(p. 68)のためである，ということである。これらはスピンとは何の関係ももっていない。スピンは，ただ，ちがった項系が実際に出現することを可能にしているだけなのである。」という文章がこのことに対応する。同書 p. 97も参照。

[2] 望月和子著「量子物理」(オーム社, 1974年)，p. 147参照。

[3] 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。M. Weissbluth, Atoms and Molecules (Academic Press, 1978), p. 445も参照。

したがって，

$$\text{triplet}: -\frac{1}{2}K(1+4\langle \boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle) = -K \tag{62}$$

一方，singlet は，

$$\langle \boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle = \frac{1}{2}\left[0(0+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = -\frac{3}{4} \tag{63}$$

これより，

$$\text{singlet}: -\frac{1}{2}K(1+4\langle \boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\rangle) = K \tag{64}$$

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，見かけ上磁気的相互作用として表しても(式(58))，エネルギーの評価がきちんとできるから問題はないということになる。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(αβ − βα)な singlet は対称な軌道関数と組み，逆にスピン関数が対称(αβ + βα)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。

$$\psi_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)+\phi_1(\boldsymbol{r}_2)\phi_2(\boldsymbol{r}_1)\right] \tag{65-1}$$

$$\psi_{\text{triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)-\phi_1(\boldsymbol{r}_2)\phi_2(\boldsymbol{r}_1)\right] \tag{65-2}$$

ϕ_1，ϕ_2 はそれぞれ軌道の量子状態を表し，$\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$は空間座標を表す。これらの関数において，$\boldsymbol{r}_1 \to \boldsymbol{r}_2$(電子の接近)を考えると$\psi_{\text{triplet}} \to 0$となる。これは，triplet(平行)スピンを空間の同じ座標に見出す確率がゼロ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 $\boldsymbol{r}_1 \to \boldsymbol{r}_2$でもゼロにならない。これは，逆向きスピンには 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，逆向きスピンに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。このことからも，スピン多重度によるエネルギー差は，磁気的相互作用によるものではなく，静電的相互作用によるものであることが理解できよう。

最後に，H_2はスピン–軌道相互作用を表しており，

$$H_2 = \sum_{i,j}^{N} \xi_{ij} \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j = A\left(\sum_i \boldsymbol{l}_i\right)\left(\sum_j \boldsymbol{s}_j\right) = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{66}$$

と書くことができるが[1]，

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq 0, \quad [\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq 0 \tag{67}$$

であるために[2]，M_LもM_Sも状態を記述する量子数として適当ではなくなる。しかし，$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$を合成して

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{68}$$

を作ると，$\boldsymbol{J}$は，

$$[\boldsymbol{J}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0 \tag{69}$$

を満足するから[3]，系の記述に量子数Jが使えることになる。$\boldsymbol{L}$と$\boldsymbol{S}$はHamiltonianと可換ではなくなったが，$\boldsymbol{L}^2$と$\boldsymbol{S}^2$は(まだ)可換なので($\because$ $[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$，$[\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = 0$)[4]，$H = H_0 + H_1 + H_2$の固有関数は，演算子$\boldsymbol{L}^2$，$\boldsymbol{S}^2$，$\boldsymbol{J}^2$，$J_z$に共通な固有関数となるように決められる。したがって，系の状態を記述する量子数は，n, L, S, J, M_Jとなり，このうちエネルギーに関係するものはn, L, S, Jである。$\boldsymbol{J}^2$の固有値は

$$\langle L\,S\,J\,M_J | \boldsymbol{J}^2 | L\,S\,J\,M_J \rangle = \hbar^2 J(J+1) \tag{70}$$

で与えられる。同時に，

$$\langle L\,S\,M_L\,M_S | \boldsymbol{L}^2 | L\,S\,M_L\,M_S \rangle = \hbar^2 L(L+1) \tag{71-1}$$

$$\langle L\,S\,M_L\,M_S | \boldsymbol{S}^2 | L\,S\,M_L\,M_S \rangle = \hbar^2 S(S+1) \tag{71-2}$$

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，

$$H_2 = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{72}$$

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

---

[1] Aはスピン–軌道結合定数(spin-orbit coupling constant)とよばれる。
[2] 付録1参照。
[3] 付録2参照。
[4] 付録3参照。

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{J}^2 &= \boldsymbol{L}^2 + \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}^2 \\
&= \boldsymbol{L}^2 + \boldsymbol{S}^2 + 2\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}
\end{aligned}
\tag{73}
$$

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

$$
\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{S}^2) \tag{74}
$$

であるから，

$$
A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}\left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right] \tag{75}
$$

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

$$
{}^3\mathrm{P}_2:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}\left[2(2+1) - 1(1+1) - 1(1+1)\right] = A \tag{76-1}
$$

$$
{}^3\mathrm{P}_1:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}\left[1(1+1) - 1(1+1) - 1(1+1)\right] = -A \tag{76-2}
$$

$$
{}^3\mathrm{P}_0:\ A\langle \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}\rangle = \frac{A}{2}\left[0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)\right] = -2A \tag{76-3}
$$

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

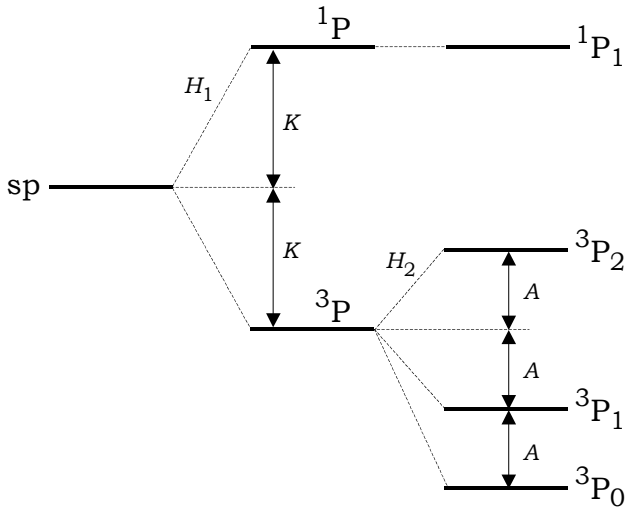

図5. 2電子系(sp)から生じる項(term)とスピン–軌道相互作用による分裂

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は逆になる。

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 効果によって解かれる。演算子 H_1 と H_2 の大小関係にふれなかったが，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling が適切な描像となるのは，$H_1 >> H_2$ の場合である。つまり，エネルギー準位の基本骨格が L と S で決まっている状態に小さい摂動としての J による分裂が生じるという状況の場合である。この大小関係が逆転して $H_1 << H_2$ となると，Hamiltonian は近似的に

$$H \cong H_0 + H_2 = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \tag{77}$$

の形となる。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，スピン–軌道相互作用の部分も，(もともと小さい)異なる電子間のスピン–軌道相互作用を無視できて，

$$\sum_{i,j}^{N}\xi_{ij}\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j \approx \sum_{i}^{N}\xi_i\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i \tag{78}$$

となり，Hamiltonian は1電子型の和になり，

$$[\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i] \neq 0, \quad [\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i] \neq 0 \tag{79}$$

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

$$\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{l}_i + \boldsymbol{s}_i \quad \text{つまり}, j_i = l_i \pm 1/2 \tag{80}$$

を作ることになる。全角運動量 $\boldsymbol{J}$ は $\boldsymbol{j}_i$ の合成で作られ，

$$\boldsymbol{J} = \sum_i \boldsymbol{j}_i \tag{81}$$

で表される。この状況を $\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling とよぶ[1]。$H = H_0 + H_2$ の固有関数は，演算子 $\boldsymbol{j}_i^2$，$\boldsymbol{J}^2$，J_z に共通な固有関数となるように決められる。このとき，$\boldsymbol{j}_i^2$ および $\boldsymbol{J}^2$ の固有値は

$$\left\langle l\, j\, m_j \middle| \boldsymbol{j}_i^2 \middle| l\, j\, m_j \right\rangle = \hbar^2 j_i(j_i+1) \tag{82-1}$$

$$\left\langle l\, j\, m_j \middle| \boldsymbol{J}^2 \middle| l\, j\, m_j \right\rangle = \hbar^2 J(J+1) \tag{82-2}$$

で与えられ，系の状態を記述する量子数は，n, j_i, J, M_J となるが，このうちエネルギーに関

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

係するものは n, J である。原子番号の増大にともなって H_2 の寄与は急激に増大する。軽い分子では $H_1 >> H_2$の近似が成立し，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling の扱いがよい近似であるが，重い原子になってくると(Ge, Sn, Pb あたりから)H_1と H_2が同程度の大きさとなり，基底状態の配置では，$\boldsymbol{L}$–$\boldsymbol{S}$ coupling と $\boldsymbol{j}$–$\boldsymbol{j}$ coupling の中間的な状態になる。

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

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

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

以上は原子に関する話であるが，分子についても，電子の軌道および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事情は同じであ

表1. Hamiltonian の変化に対応する交換関係と固有値，固有関数

Hamiltonian	交換関係	固有値	固有関数
$H = H_0$	$[H_0, \boldsymbol{l}_i] = [H_0, \boldsymbol{s}_i] = 0$	$\langle \boldsymbol{l}_i^2 \rangle = \hbar^2 l_i(l_i+1)$ $\langle \boldsymbol{s}_i^2 \rangle = (3/4)\hbar^2$	$\lvert n\, l\, s\, m_l\, m_s \rangle$
$H = H_0 + H_1$	$[H_1 \cdot \boldsymbol{L}] = [H_1 \cdot \boldsymbol{S}] = 0$	$\langle \boldsymbol{L}^2 \rangle = \hbar^2 L(L+1)$ $\langle \boldsymbol{S}^2 \rangle = \hbar^2 S(S+1)$	$\lvert n\, L\, S\, M_L\, M_S \rangle$
$H = H_0 + H_1 + H_2$ $(H_1 >> H_2)$	$[\boldsymbol{J}, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}] = 0$ $[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}] = 0$ $[\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}] = 0$	$\langle \boldsymbol{J}^2 \rangle = \hbar^2 J(J+1)$	$\lvert n\, L\, S\, J\, M_J \rangle$
$H = H_0 + H_2$ $(H_1 << H_2)$	$[\boldsymbol{j}_i, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i] = 0$	$\langle \boldsymbol{j}_i^2 \rangle = \hbar^2 j_i(j_i+1)$	$\lvert n\, l\, j\, m_j \rangle$

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のでスピン–回転(spin-rotation)相互作用項も存在する。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，その歳差運動の振動数は前節で述べたように分裂でできあがる準位間のエネルギー間隔によって決まる。したがって，カップリングが強いほど(古典的には)歳差運動が速い。

2原子(直線)分子において，分子軸方向の角運動量$\boldsymbol{\Lambda}$の起源である電子軌道角運動量$\boldsymbol{L}$の分子軸まわりの歳差運動の振動数に対する議論なども本質的には同じである。ただ，ベクトル$\boldsymbol{L}$の分子軸まわりの歳差運動は，磁気モーメントと磁場という相互作用(Zeeman 相互作用)にもとづくものではなく(核が存在するだけで回転していなければ磁場は生じない)，電気双極子モーメントと電場の相互作用(Stark 相互作用)にもとづいており，エネルギー項の分裂は，分子軸方向の角運動量$\boldsymbol{\Lambda}$ ($|\boldsymbol{\Lambda}| = \Lambda\hbar$)の電場に対する向きには関係なく，$\Lambda$の大きさのみに依存するという点に注意する必要がある。これが，量子数Λが0以上の整数値しかとらない理由である。

$$\Lambda = 0, 1, \cdots, \mathrm{L} \tag{83}$$

このΛの変化の単位が1であるから，(原理的には！)ベクトル$\boldsymbol{L}$の歳差運動の周波数は，隣り合うΛ，つまり隣り合う(最も近い他の)電子状態までのエネルギーを電磁波のエネルギーに置き換えたときの電磁波の周波数に等しいことになる。もっとも，実際には，Λで区別される電子状態のエネルギーが等間隔であるということはないが[1]，隣り合う状態とのエネルギー間隔の電磁波換算周波数が歳差運動の振動数に対応することは，これまでの議論と変わりがない。核の回転，つまり分子全体としての回転運動が起こると，それにともなう磁場と$\boldsymbol{L}$の相互作用(Zeeman 型)が生じることになり，結果的にΛの2重縮重が解け，いわゆるΛ-type doubling または Λ-splitting とよばれる分裂が生じることになる。

同様の議論は，分子の電子スピン$\boldsymbol{S}$に起因する磁気モーメントが上記の核間軸方向の角運動量$\boldsymbol{\Lambda}$に起因する磁場との Zeeman 相互作用で分裂するときの，$\boldsymbol{S}$の分子軸まわりの歳差運動に対しても適用できる。このスピン–軌道相互作用による分裂は次式で表される。

$$T = T_0 + A\Lambda\Sigma \tag{84}$$

ここで，Tは波数単位(cm^{-1})で書かれる準位エネルギー(term value)，Aはスピン–軌道相互作用定数，Σはスピン角運動量の分子軸方向の成分の大きさ($\hbar\Sigma$)を決める量子数である。

$$\Sigma = -S, -S+1, \cdots, S-1, S \tag{85}$$

Sの分裂で生じたΣがΛと違って負値をとりうるのは，Sの分裂が Zeeman 相互作用にもとづいていることが原因である。このことを反映して，分子のスピン–軌道分裂(＝ゼロでないΛをもつ状態で起こるスピン–軌道分裂)のエネルギー間隔は等間隔となることがわかる。この場合も，Σの変化の単位が1であるから，隣り合うスピン–軌道準位の間隔は$A\Lambda$であり，この

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

エネルギーに対応する電磁波の周波数と同じ振動数でベクトル $\boldsymbol{S}$ は $\boldsymbol{\Lambda}$ のまわり(つまり分子軸まわり)を歳差運動していることになる。歳差運動の周波数は単位 Σ あたりのエネルギーの変化分から計算され，

$$\frac{\partial T}{\partial \Sigma} = A\Lambda \tag{86}$$

のエネルギーに相当する電磁波の周波数ということもできる。Bingel の本にこの微分式(同書 p. 91，式(125))が書かれている理由がこれで理解できるであろう。T は通常，波数単位(cm^{-1})で書かれるから，A の単位が波数であるとすれば，振動数(s^{-1})は $cA\Lambda$ で与えられる(c は光速)。

以上の議論をまとめると，電場あるいは磁場によって引き起こる角運動量ベクトルの歳差運動はモーメント量への偶力(トルク)がその原動力であり，歳差運動の周波数は，場との相互作用によって分裂を起こした角運動量成分のエネルギー分裂間隔に対応する電磁場の周波数に等しいといえる。

§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 $|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_{\mathrm{B}})$ で与えられているが，なぜ全角運動量 $\boldsymbol{P}$ と慣性モーメント I_{B} だけで与えられるのか。
2) 分子軸自身の回転周波数が

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_{\mathrm{A}}} - \frac{1}{I_{\mathrm{B}}}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{87}$$

で与えられているが，分子軸まわりの角運動量が $\boldsymbol{P}_z$ であり，その軸まわりの慣性モーメントが I_{A} であるにもかかわらず，$\boldsymbol{P}_z$ を I_{A} で割るだけではなく I_{B} の影響を差し引くような計算がなぜ必要なのか。
3) Herzberg Vol. II の図(Fig. 7)について記されている式

$$\tan\phi = \frac{I_A}{I_B}\tan\theta \tag{88}$$

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

の解決に向けて進んでいく。

まず，座標系の一般論から始めることにしよう。Newton の運動方程式「$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a}$」が成立する座標系を「慣性系」とよぶ。当然ながら，静止系(空間固定座標系)も 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 $\boldsymbol{r}$ とし，この静止系から原点を $\boldsymbol{r}_0$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 $\boldsymbol{r}'$とすると，$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r}'$が成立する。速度については，両辺を時間で微分して，$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}'$が得られ($\boldsymbol{r}_0$は時間に依存しない)，加速度については $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}'$となる。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 $\boldsymbol{v}_0$(一定)で移動している座標系の場合には，$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{v}_0 t + \boldsymbol{r}'$という関係が成り立ち，速度については $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{v}'$，加速度についてはこれを微分して $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}'$となる($\boldsymbol{v}_0$は時間に依存しない)。加速度が同じであれば，両方の座標系での Newton の運動方程式がまったく同じになり，物理学の基本法則は2つの座標系で何ら変わりがないことを意味している。これを「ガリレイ(Galilei)の相対性原理」とよび，このような座標変換を「ガリレイ変換」とよぶ。

＜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 $\boldsymbol{v}_0(t)$と書くと，$\boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{v}_0(t)\mathrm{d}t + \boldsymbol{r}'$ であり，この微分から，速度について $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_0(t) + \boldsymbol{v}'$，また，加速度について，$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}_0 + \boldsymbol{a}'$となる(加速度は時間に依存する必要はない)。移動座標系における運動方程式を立てると，$m\boldsymbol{a}' = m\boldsymbol{a} - m\boldsymbol{a}_0 = \boldsymbol{F} - m\boldsymbol{a}_0$となり，見かけの力$-m\boldsymbol{a}_0$が生じることになる。

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(必ずしも等速度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$\overrightarrow{\mathrm{OP}} = \boldsymbol{r}$)において静止座標での速度 $\boldsymbol{v}$ で動く物体が回転座標系でどのように記述されるか，という問題を考えてみる。

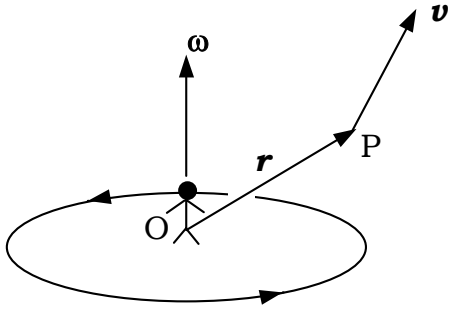

図6. 回転座標系

静止座標系でのベクトル $\boldsymbol{r}$ は，

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z \tag{89}$$

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

$$\boldsymbol{r} = x'\boldsymbol{e}_{x'} + y'\boldsymbol{e}_{y'} + z'\boldsymbol{e}_{z'} \tag{90}$$

と書かれる。後者を時間で微分して，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)，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{v} = (\dot{x}'\boldsymbol{e}_{x'} + \dot{y}'\boldsymbol{e}_{y'} + \dot{z}'\boldsymbol{e}_{z'}) + (x'\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + y'\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + z'\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \tag{91}$$

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 $\boldsymbol{v}'$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，

$$\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{x'}, \quad \dot{\boldsymbol{e}}_{y'} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{y'}, \quad \dot{\boldsymbol{e}}_{z'} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{z'} \tag{92}$$

が成り立ち(式(6)参照)，

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}' + \boldsymbol{\omega} \times (x'\boldsymbol{e}_{x'} + y'\boldsymbol{e}_{y'} + z'\boldsymbol{e}_{z'}) = \boldsymbol{v}' + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}) \tag{93}$$

を得る。すなわち，回転座標系から見た速度は

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} - (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}) \tag{94}$$

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

$$\boldsymbol{v}' = -\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r} \tag{95}$$

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，当たり前と言えば当たり前である)。次に，式(92)の

$$\boldsymbol{v} = (\dot{x}'\boldsymbol{e}_{x'} + \dot{y}'\boldsymbol{e}_{y'} + \dot{z}'\boldsymbol{e}_{z'}) + (x'\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + y'\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + z'\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \tag{96}$$

を微分して加速度を考えると，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a} = {} & (\ddot{x}'\boldsymbol{e}_{x'} + \ddot{y}'\boldsymbol{e}_{y'} + \ddot{z}'\boldsymbol{e}_{z'}) + (\dot{x}'\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \\ & + (\dot{x}'\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) + (x'\ddot{\boldsymbol{e}}_{x'} + y'\ddot{\boldsymbol{e}}_{y'} + z'\ddot{\boldsymbol{e}}_{z'})\end{aligned} \tag{97-1}$$

$$= \boldsymbol{a}' + 2(\dot{x}'\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + \dot{y}'\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + \dot{z}'\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) + (x'\ddot{\boldsymbol{e}}_{x'} + y'\ddot{\boldsymbol{e}}_{y'} + z'\ddot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \tag{97-2}$$

$$= \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + (x'\ddot{\boldsymbol{e}}_{x'} + y'\ddot{\boldsymbol{e}}_{y'} + z'\ddot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \tag{97-3}$$

$$\begin{aligned}= {} & \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') \\ & + [x'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_{x'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_{x'}) + y'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_{y'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_{y'}) + z'(\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{e}_{z'} + \boldsymbol{\omega} \times \dot{\boldsymbol{e}}_{z'})]\end{aligned} \tag{97-4}$$

$$\begin{aligned}= {} & \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + [\dot{\boldsymbol{\omega}} \times (x'\boldsymbol{e}_{x'} + y'\boldsymbol{e}_{y'} + z'\boldsymbol{e}_{z'})] \\ & + [x'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{x'}) + y'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{y'}) + z'(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{e}_{z'})]\end{aligned} \tag{97-5}$$

$$= \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [(\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times x'\boldsymbol{e}_{x'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times y'\boldsymbol{e}_{y'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times z'\boldsymbol{e}_{z'})] \tag{97-6}$$

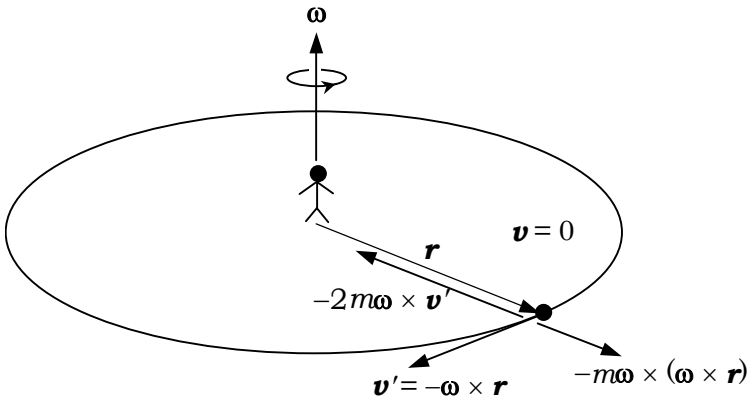

図7. 回転座標系での遠心力および Coriolis 力

$$= \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + \{\boldsymbol{\omega} \times [\boldsymbol{\omega} \times (x'\boldsymbol{e}_{x'} + y'\boldsymbol{e}_{y'} + z'\boldsymbol{e}_{z'})]\} \tag{97-7}$$

となるから，

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}' + (2\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + (\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})] \tag{98}$$

を得る。なお，式(97)-2から(97)-3および式(97)-3から(97)-4，さらに(97)-4から(97)-5への変形には式(92)を用いた。式(98)から回転座標系での力 $m\boldsymbol{a}'$ を作ると，

$$\boxed{m\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{F} + (-2m\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}') + (-m\dot{\boldsymbol{\omega}} \times \boldsymbol{r}) + [-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})]} \tag{99}$$

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」とよばれ，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るとよい。角速度一定であれば，互いに逆向きの Coriolis 力($-2m\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{v}'$)と遠心力($-m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r})$)がはたらく(図7)。この Coriolis 力(大きさ $2m\omega v' = 2mr\omega^2$)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 v'の運動物体に求心力が働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 $\boldsymbol{A}$ の時間微分がどうなるか見ておく。$\boldsymbol{A}$ は回転座標系での成分により

$$\boldsymbol{A} = A_{x'}\boldsymbol{e}_{x'} + A_{y'}\boldsymbol{e}_{y'} + A_{z'}\boldsymbol{e}_{z'} \tag{100}$$

[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。

と表される。これを，時間で微分すると，

$$\dot{\boldsymbol{A}} = (\dot{A}_{x'}\boldsymbol{e}_{x'} + \dot{A}_{y'}\boldsymbol{e}_{y'} + \dot{A}_{z'}\boldsymbol{e}_{z'}) + (A_{x'}\dot{\boldsymbol{e}}_{x'} + A_{y'}\dot{\boldsymbol{e}}_{y'} + A_{z'}\dot{\boldsymbol{e}}_{z'}) \tag{101}$$

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

$$\dot{\boldsymbol{A}} = (\dot{A}_{x'}\boldsymbol{e}_{x'} + \dot{A}_{y'}\boldsymbol{e}_{y'} + \dot{A}_{z'}\boldsymbol{e}_{z'}) + \boldsymbol{\omega} \times (A_{x'}\boldsymbol{e}_{x'} + A_{y'}\boldsymbol{e}_{y'} + A_{z'}\boldsymbol{e}_{z'}) \tag{102-1}$$

$$= (\dot{A}_{x'}\boldsymbol{e}_{x'} + \dot{A}_{y'}\boldsymbol{e}_{y'} + \dot{A}_{z'}\boldsymbol{e}_{z'}) + (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{A}) \tag{102-2}$$

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。ここで注意するべきことは，これから考えるのは「固定点まわりの回転」であって「固定軸まわりの回転」ではないということである。固定軸まわりの回転では，物体がそれを貫く一本の直線を軸として回転する。その場合，角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$はその直線(回転軸)に沿うベクトルとして現れ，また角運動量もその軸まわりの慣性モーメント(I)を角速度($\boldsymbol{\omega}$)にかけたベクトルとして同じ軸上に形成される($\boldsymbol{L} = I\boldsymbol{\omega}$, $\boldsymbol{L} \parallel \boldsymbol{\omega}$)。トルクが働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，各軸方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$ 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。

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_1\boldsymbol{e}_1 + \omega_2\boldsymbol{e}_2 + \omega_3\boldsymbol{e}_3 \tag{103}$$

一方，全角運動量 $\boldsymbol{L}$ は，

$$\boldsymbol{L} = L_1\boldsymbol{e}_1 + L_2\boldsymbol{e}_2 + L_3\boldsymbol{e}_3 \tag{104-1}$$

$$= I_1\omega_1\boldsymbol{e}_1 + I_2\omega_2\boldsymbol{e}_2 + I_3\omega_3\boldsymbol{e}_3 \tag{104-2}$$

で表される。$\boldsymbol{\omega}$と $\boldsymbol{L}$ の式からわかるように，角運動量は各角速度成分ベクトルに各慣性モーメントという“重み”をかけて和をとったものであるから，<u>全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$と全角運動量 $\boldsymbol{L}$ の方向は一致しない</u>[1]。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

[1] このことが $\boldsymbol{L}$ と$\boldsymbol{\omega}$の向きが常に一致する固定軸まわりの回転との最大の相違点であるので，日常的に慣れ親し

クがゼロであれば変化しないから，空間の一定方向を向いたまま不変であるが，角速度ベクトル(つまり回転軸)は角運動量とは異なる方向を向き，その成分である，ω_1，ω_2，ω_3に時間依存性があれば，その方向も時間にともなって変化することになる。これが，$\boldsymbol{\omega}$が瞬間回転軸(instantaneous axis of rotation)とよばれる理由である。

式(104)を時間微分すると，任意のベクトル$\boldsymbol{A}$に対する結果(式(102))を参考にして，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{L}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}L_1}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_1 + \frac{\mathrm{d}L_2}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_2 + \frac{\mathrm{d}L_3}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_3\right) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) \tag{105-1}$$

$$= \left(I_1\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_1 + I_2\frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_2 + I_3\frac{\mathrm{d}\omega_3}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_3\right) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) \tag{105-2}$$

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

$$\boldsymbol{N} = N_1\boldsymbol{e}_1 + N_2\boldsymbol{e}_2 + N_3\boldsymbol{e}_3 \tag{106}$$

と書けるから，

$$\left(I_1\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_1 + I_2\frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_2 + I_3\frac{\mathrm{d}\omega_3}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_3\right) + (\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L}) = N_1\boldsymbol{e}_1 + N_2\boldsymbol{e}_2 + N_3\boldsymbol{e}_3 \tag{107}$$

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

$$\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{L} = (\omega_2L_3 - \omega_3L_2)\boldsymbol{e}_1 + (\omega_3L_1 - \omega_1L_3)\boldsymbol{e}_2 + (\omega_1L_2 - \omega_2L_1)\boldsymbol{e}_3 \tag{108-1}$$

$$= (\omega_2\omega_3I_3 - \omega_2\omega_3I_2)\boldsymbol{e}_1 + (\omega_1\omega_3I_1 - \omega_1\omega_3I_3)\boldsymbol{e}_2 + (\omega_1\omega_2I_2 - \omega_1\omega_2I_1)\boldsymbol{e}_3 \tag{108-2}$$

$$= (I_3 - I_2)\omega_2\omega_3\boldsymbol{e}_1 + (I_1 - I_3)\omega_1\omega_3\boldsymbol{e}_2 + (I_2 - I_1)\omega_1\omega_2\boldsymbol{e}_3 \tag{108-3}$$

となり，式(107)を各軸成分ごとに分けると以下の3式になる。

$$I_1\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}t} - (I_2 - I_3)\omega_2\omega_3 = N_1 \tag{109-1}$$

$$I_2\frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}t} - (I_3 - I_1)\omega_1\omega_3 = N_2 \tag{109-2}$$

$$I_3\frac{\mathrm{d}\omega_3}{\mathrm{d}t} - (I_1 - I_2)\omega_1\omega_2 = N_3 \tag{109-3}$$

これが，「Euler(オイラー)の運動方程式」[1]とよばれるものであり，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

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。

[1] 別のシンプルな導出法は付録4参照。

方程式である[1]。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。分子分光学で扱う偏長対称こま(prolate top; $I_A < I_B = I_C$)または扁平対称こま(oblate top; $I_A = I_B < I_C$)は，それぞれ$I_3 = I_A$または$I_3 = I_C$の場合として考えればよい。ここで，トルクが働いていない自由回転を考えると，$N_1 = N_2 = N_3 = 0$であるから，Euler の方程式は次のようになる。

$$I_1\dot{\omega}_1 = (I_1 - I_3)\omega_2\omega_3 \tag{110}$$

$$I_1\dot{\omega}_2 = (I_3 - I_1)\omega_1\omega_3 \tag{111}$$

$$I_3\dot{\omega}_3 = 0 \tag{112}$$

まず，最も簡単な式(112)から

$$\dot{\omega}_3 = 0 \quad \text{つまり，} \quad \omega_3 = \omega_0(\text{定数}) \tag{113}$$

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(113)を式(110)に代入し，

$$\dot{\omega}_1 = -\frac{I_3 - I_1}{I_1}\omega_0\omega_2 \tag{114}$$

の両辺の微分をとると，

$$\ddot{\omega}_1 = -\frac{I_3 - I_1}{I_1}\omega_0\dot{\omega}_2 \tag{115}$$

これに，式(111)から得られる

$$\dot{\omega}_2 = \frac{I_3 - I_1}{I_1}\omega_1\omega_0 \tag{116}$$

を代入するとω_1に関する微分方程式

$$\ddot{\omega}_1 = -\left(\frac{I_3 - I_1}{I_1}\right)^2\omega_0^2\omega_1 \tag{117}$$

が得られる。これは2階の常微分方程式であり，

$$\beta \equiv \frac{I_3 - I_1}{I_1}\omega_0 = \left(\frac{I_3}{I_1} - 1\right)\omega_0 \tag{118}$$

---

[1] 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，$\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$方向の角速度の大きさを表すから正値も負値もとる。

とおいた特性方程式

$$D^2 = -\beta^2 \tag{119}$$

の解が虚根

$$D = \pm \mathrm{i}\,\beta \tag{120}$$

であるから，式(117)の解を次の形に書くことができる[1]。

$$\omega_1 = C\cos(\beta\, t + \delta) \tag{121}$$

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，<u>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</u>ことである。これは，固定軸まわりの回転ではあり得ないことである[2]。ω_2は，上で得られたω_1を，式(114)

$$\dot{\omega}_1 = -\frac{I_3 - I_1}{I_1}\omega_0\omega_2 \equiv -\beta\ \omega_2 \tag{122}$$

に代入し，次式により与えられる。

$$\omega_2 = -\frac{1}{\beta}\dot{\omega}_1 = C\sin(\beta\, t + \delta) \tag{123}$$

ω_1と同様に<u>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</u>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$\boldsymbol{\omega}$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β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$\boldsymbol{\omega}$

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_1\boldsymbol{e}_1 + \omega_2\boldsymbol{e}_2 + \omega_3\boldsymbol{e}_3 \tag{124}$$

の大きさωは，

$$\omega = |\boldsymbol{\omega}| = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_0^2} = \sqrt{C^2 + \omega_0^2} \tag{125}$$

であることがわかる。ω_3が一定値(ω_0)であるから，<u>全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$は，x_3軸に対して一定の角度(α)を保ちながら x_3軸のまわりを角速度βで回転(歳差運動)する</u>。その角度αは，図8からわかるように

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) \tag{126}$$

---

[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。

である。歳差運動の角速度βは式(118)で与えられた

$$\boxed{\beta = \left(\frac{I_3}{I_1} - 1\right)\omega_0} \qquad (127)$$

である。ここで，I_1と I_3の大小関係によって$\boldsymbol{\omega}_3$の方向と，$\boldsymbol{\omega}$の$\boldsymbol{\omega}_3$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。$I_1 < I_3$の場合には，βと ω_0 の符号は同じ，つまり，$\boldsymbol{\omega}_3$の方向と$\boldsymbol{\omega}_3$まわりの$\boldsymbol{\omega}$の歳差運動の方向は同じである(これは$I_3 = I_C$に相当し, oblate top に対応する)。一方，$I_1 > I_3$の場合には，βはω_0 とは逆の符号，つまり，$\boldsymbol{\omega}_3$の方向と$\boldsymbol{\omega}_3$まわりの$\boldsymbol{\omega}$の歳差運動の方向は逆向きとなる(これは $I_3 = I_A$ に相当し，prolate top に対応する)。

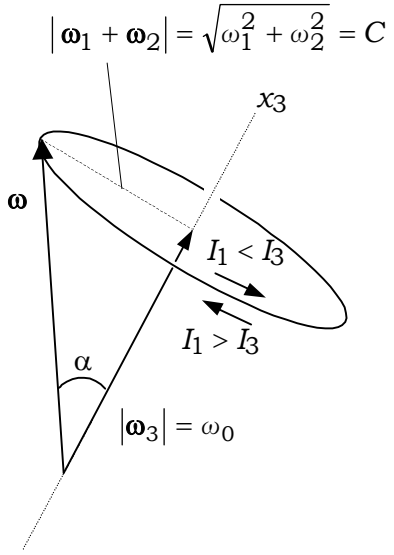

図8. 全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の分子軸(x_3 軸)まわりの歳差運動

§5 分子軸の全角運動量まわりの歳差運動

前節で，分子の全角速度ベクトル(瞬間回転軸)$\boldsymbol{\omega}$の，x_3軸(分子軸)に対する動きが明らかになったので，次に，空間に対する分子軸の運動を考える。つまり，空間の一定の方向を向いている全角運動量 $\boldsymbol{L}$ に対する分子軸の運動を考える。以前にも述べたように，固定点まわりの回転の場合，全角速度ベクトル$\boldsymbol{\omega}$と全角運動量ベクトル $\boldsymbol{L}$ は同じ向きを向いていない(式(103), (104)参照)。しかし，トルクがかからない限り角運動量ベクトルは変化しない。したがって，空間の一定の方を向いたままで大きさも不変である全角運動量 $\boldsymbol{L}$ に対して全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ や分子軸(x_3軸)がその向きを変えて運動をすることになる(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(125)および式(113)))。以下の議論では，空間の一定方向を向いている全角運動量 $\boldsymbol{L}$ の向きを空間固定の$+z$ 軸にとる(このように設定することで議論の厳密さが失われることはない)。

ここで，Euler 角による，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)が必要になるので以下に示しておく。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\theta\cos\chi - \sin\phi\sin\chi & -\cos\phi\cos\theta\sin\chi - \sin\phi\cos\chi & \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\cos\theta\cos\chi + \cos\phi\sin\chi & -\sin\phi\cos\theta\sin\chi + \cos\phi\cos\chi & \sin\phi\sin\theta \\ -\sin\theta\cos\chi & \sin\theta\sin\chi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \qquad (128)$$

こ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。最終目標は，分子軸(分子固定 x_3軸)が空間に対して(すなわち全角運動量 $\boldsymbol{L}$ に対して)どういう運動をしているかを明らかにすることであるが，そのためには，まず各分子固定座標軸まわりの回転(角速度)が Euler 角とどういう関係にあるかを知らなくてはならない。そこでまず，3つの Euler 角がどういう回転に対応しているのかをまとめておくことにする。

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 軸とよぶ)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)

分子固定 x_1軸まわりの回転については，x_1軸が x_3軸と直交しているので χ の変化(微係数)とは無関係である。x_1軸と z 軸とは直交しておらず方向余弦が存在し，$-\sin\theta\cos\chi$ (上記行列式3行1列成分)であるから，x_1軸は z 軸まわりの角速度($\dot{\phi}$)から $-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi$ の寄与を受ける。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 $-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi$ の大きさの正味の角速度が生じるということである。このことは，Foucault(フーコー)の振り子の原理を思い出すと理解しやすい。Foucault の振り子は北極では1日で360°回転し，赤道ではまったく回転しない。その中間域の北緯35°の日本(北極から測った角度で55°)では1日に360° × cos55° = 206.5°回転する。言い換えると，人が地面にじっと1日中立っているだけでも($\dot{\chi}=0$)，地球の自転軸に対してある角度をもって立っていれば，その角度に応じていくらか自転したことになることと同じ意味である。Foucault の振り子同様に，日本の緯度(北緯35°)で1日立っていると0.57回転の自転をすることになる[1]。また，x_1軸と N 軸とのなす角は $\pi/2-\chi$ であり，この角度の方向余弦による N 軸まわりの回転($\dot{\theta}$)からも x_1軸は寄与 $\dot{\theta}\cos(\pi/2-\chi)=\dot{\theta}\sin\chi$ を受ける。まとめると，x_1軸まわりの回転(角速度) ω_1 は，Euler 角を用いて

$$\omega_1 = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi + \dot{\theta}\sin\chi \tag{129}$$

と表される。次に，x_2軸に関しては，x_2軸と z 軸との方向余弦が $\sin\theta\sin\chi$，x_2軸と N 軸とのなす角が χ であることから(x_2軸は x_1軸同様 x_3軸に垂直なので $\dot{\chi}$ とは無関係)，

$$\omega_2 = \dot{\phi}\sin\theta\sin\chi + \dot{\theta}\cos\chi \tag{130}$$

x_3軸に関しては，自分自身の回転による $\dot{\chi}$ そのものと，$\cos\theta$ の方向余弦をもつ z 軸からの寄与があり(N 軸は x_3軸に垂直なので，$\dot{\theta}$ とは無関係)，

$$\omega_3 = \dot{\phi}\cos\theta + \dot{\chi} \tag{131}$$

となる。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) $\omega_3 = \dot{\chi}$ ではないことに注目する必要がある。式(131)は，<u>x_3軸方向の角運動量を生み出す角速度 ω_3は，純粋に x_3軸を軸とする回転の角速度 $\dot{\chi}$ (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(第1項)も含んでいる</u>ことを意味している。したがって，x_3軸自身の純粋な回転周波数は $\dot{\chi}/2\pi$ であり，$\omega_3/2\pi$ 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とは異なるのである。このことが，最初に述べた，(Herzberg の本にある)分子軸まわりの回転周波数が $|\boldsymbol{P}_z|/(2\pi I_\mathrm{A})$ ではなく，

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}}-\frac{1}{I_\mathrm{B}}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{132}$$

であることに関係している(導出は後述)。

全角運動量 $\boldsymbol{L}$ (空間の+z 軸方向に向いているとした)の各分子軸方向の成分は，全角運動量

[1] 一見，自転しているようには見えないであろう。

の大きさを L とし，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，

$$L_1 = I_1\omega_1 = -L\sin\theta\cos\chi \tag{133}$$

$$L_2 = I_1\omega_2 = L\sin\theta\sin\chi \tag{134}$$

$$L_3 = I_3\omega_3 = L\cos\theta \tag{135}$$

と書ける[1]。式(135)より，

$$\boxed{\cos\theta = \frac{L_3}{L} = \frac{I_3\omega_3}{L} = \frac{I_3\omega_0}{L}} \quad \text{つまり}, \theta = \cos^{-1}\left(\frac{I_3\omega_0}{L}\right) \tag{136}$$

あるいは，

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}}{L_3} = \frac{\sqrt{I_1^2\omega_1^2 + I_1^2\omega_2^2}}{I_3\omega_0} = \frac{I_1\sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}}{I_3\omega_0} = \frac{I_1 C}{I_3\omega_0} \tag{137}$$

が得られる。これらの式から θ が時間に依存しないことがわかる。言い換えると，分子軸(x_3軸)と全角運動量 $\boldsymbol{L}$ がなす角度は常に θ である。

以上で Herzberg の本に関する疑問を解決する準備が整った(式(129)~(131)および式(133)~(135)の6本の式が出揃った)ので，まず，分子軸(x_3軸)の全角運動量 $\boldsymbol{L}$(z 軸)まわりの歳差運動の角速度 $\dot{\phi}$ を求めてみよう[2]。θ は時間に依存しないので($\dot{\theta} = 0$)，式(129)は

$$\omega_1 = -\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi \tag{138}$$

となり，これを式(133)に代入すると

$$-I_1\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi = -L\sin\theta\cos\chi \tag{139}$$

であるから，

$$\boxed{\dot{\phi} = \frac{L}{I_1}} \tag{140}$$

が得られる。これは，<u>分子軸(x_3軸)が全角運動量 $\boldsymbol{L}$(z 軸)のまわりを L/I_1の角速度で回転(最差運動)している</u>ことを意味している。式(140)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まわりの歳差運動の周波数

---

[1] 対称コマ分子を考えているから $I_1 = I_2$ としている。

[2] §4の冒頭で示した疑問点2)に対する解答となる。

が$|\boldsymbol{P}|/(2\pi I_{\mathrm{B}})$に等しいという記述と完璧に一致する！

式(131)と式(140)から

$$\dot{\chi} = \omega_3 - \frac{L}{I_1}\cos\theta \tag{141}$$

が得られ，これに式(135)を適用すると，

$$\dot{\chi} = \omega_3 - \frac{I_3}{I_1}\omega_3 = \left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right)\omega_3 \tag{142}$$

となり，$\omega_3 = \omega_0$ (式(113))および式(127)より

$$\boxed{\dot{\chi} = \left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right)\omega_0 = -\beta} \tag{143}$$

となる。この角速度は<u>分子軸(x_3軸)自身の純粋な回転の角速度である</u>[1]。また，式(143)は，この角速度が，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β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(式(127)参照)。また，分子軸の純粋な回転と全角運動量まわりの分子軸の歳差運動の回転方向が，$I_1 < I_3$ (oblate top)の場合には逆方向であり，$I_1 > I_3$ (prolate top)の場合には同方向となる。式(143)は，式(131)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$(I_3/I_1)\omega_0$で表されることを示している。

次に，式(143)が，先に疑問として示した Herzberg の本の式と同じものであることを示そう[2]。式(143)の分母分子に x_3軸まわりの慣性モーメント I_3をかけると

$$\dot{\chi} = \left(1 - \frac{I_3}{I_1}\right)\frac{\omega_0 I_3}{I_3} = \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)\omega_0 I_3 = \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)L_3 \tag{144}$$

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

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)\boldsymbol{P}_z \tag{145}$$

と完全に一致する！

式(145)は I_{A} 軸がもつ角運動量から I_{A} 軸の全角運動量まわりの歳差運動にもとづく寄与分を差し引いたものである。I_{A} 軸の全角運動量まわりの歳差運動の角速度は$|\boldsymbol{P}|/I_{\mathrm{B}}$ であるが，この歳差運動によって I_{A} 軸に生じる角速度は，全角運動量ベクトルと I_{A} 軸のなす角 θ の方向余弦分の角速度$(|\boldsymbol{P}|/I_{\mathrm{B}})\cos\theta$である。$\cos\theta$は$|\boldsymbol{P}_z|/|\boldsymbol{P}|$で表されるから歳差運動による角

---

[1] “純粋”は「自分自身を回転の軸とする」という意味である。

[2] §4の冒頭で示した疑問点1)に対する解答となる。

速度の寄与は,

$$\frac{|\boldsymbol{P}|}{I_{\mathrm{B}}}\cos\theta = \frac{|\boldsymbol{P}|}{I_{\mathrm{B}}}\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{P}|} = \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_{\mathrm{B}}} \tag{146}$$

となる。I_A 軸の角速度の総量は$|\boldsymbol{P}_z|/I_{\mathrm{A}}$ であるから，I_{A} の純粋な回転角速度は，$|\boldsymbol{P}_z|/I_{\mathrm{A}}$ から歳差運動の寄与(式(146))を差し引いて,

$$\frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_{\mathrm{A}}} - \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{I_{\mathrm{B}}} = \left(\frac{1}{I_{\mathrm{A}}} - \frac{1}{I_{\mathrm{B}}}\right)|\boldsymbol{P}_z| \tag{147}$$

となっているのである(式(147)は角速度であるから，2π で割ると式(145)と同じ周波数となる)。

これまでに得られた式から，α ($\boldsymbol{\omega}$と x_3軸の間の角)と θ ($\boldsymbol{L}$ と x_3軸の間の角)の関係を導くことができる[1]。α に関しては，式(126)より

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{\omega_0}\right) \quad \text{つまり}, \tan\alpha = \frac{C}{\omega_0} \tag{148}$$

であるから，式(137)の $\tan\theta$ より,

$$\boxed{\tan\theta = \frac{I_1}{I_3}\tan\alpha} \tag{149}$$

が得られる。これは，Herzberg Vol. II, p. 23に書かれている図に対する式,

$$\tan\phi = \frac{I_A}{I_B}\tan\theta \tag{150}$$

と完全に一致している！(ただし，文字の対応に注意。)

$\boldsymbol{L}$ 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，$\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, x_3軸の3つは常に同一平面内にある。しかも，上で見てきたように，$\boldsymbol{\omega}$と x_3軸の間の角 α と $\boldsymbol{L}$ と x_3軸の間の角 θ が一定であるから，$\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, x_3軸が作る平面内で $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, x_3軸相互の角度は不変である。

$\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{\omega}$, x_3軸を含む面が x_1軸も含んだ瞬間には，x_2軸方向の角速度(したがって角運動量も)ゼロとなり,

$$\omega_1 = \omega\sin\alpha, \quad \omega_2 = 0, \quad \omega_3 = \omega\cos\alpha \tag{151}$$

[1] §4の冒頭で示した疑問点3)に対する解答となる。

つまり

$$L_1 = I_1\omega_1 = I_1\omega\sin\alpha,\quad L_2 = 0,\quad L_3 = I_3\omega_3 = I_3\omega\cos\alpha \tag{152}$$

が成立する。ただし，直前に得られた θ と α の関係式からわかるように，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，$\boldsymbol{L}$ 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 $\boldsymbol{L}$ と x_3 軸の間にくる。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(図9参照)。$\boldsymbol{\omega}$ が x_3 軸のまわりを回っていることで形成される錐面は「ポルホード錘(polhode)」または「Body Cone」，$\boldsymbol{\omega}$ が空間(つまり $\boldsymbol{L}$)に対して描く錐面は「ハーポルホード錘(herpolhode)」または「Space Cone」とよばれる。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]。

これまで議論してきた様々な歳差運動の周波数(振動数)は Hund's case を議論する際に極めて重要になる。まず，分子軸が全角運動量 $\boldsymbol{J}$ のまわりを歳差運動する周波数(振動数)は，これまでの議論での

$$\frac{\dot{\phi}}{2\pi} = \frac{L}{2\pi I_1} \tag{153}$$

に相当しており，

$$\frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} \tag{154}$$

と書くことができる[2]。これに $|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ を代入して，

$$\frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} = \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{2\pi I_B} = \frac{h\sqrt{J(J+1)}}{4\pi^2 I_B} = 2c\left(\frac{h}{8\pi^2 c I_B}\right)\sqrt{J(J+1)} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \tag{155}$$

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)。Bingel の本で波数表記により $B(2J+1)$ つまり，周波数単位(s^{-1})で $cB(2J+1)$. と書かれているのは，

$$\sqrt{J(J+1)} \approx \sqrt{J^2 + J + \frac{1}{4}} = \sqrt{\left(J + \frac{1}{2}\right)^2} = J + \frac{1}{2} \tag{156}$$

という近似が加えられた結果である(J が大きいところではよい近似である)。

---

[1] R. N. Zare, “Angular Momentum”, John Wiley & Sons, New York (1988), pp. 261–262の図6.2および6.3を参考にしている。

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

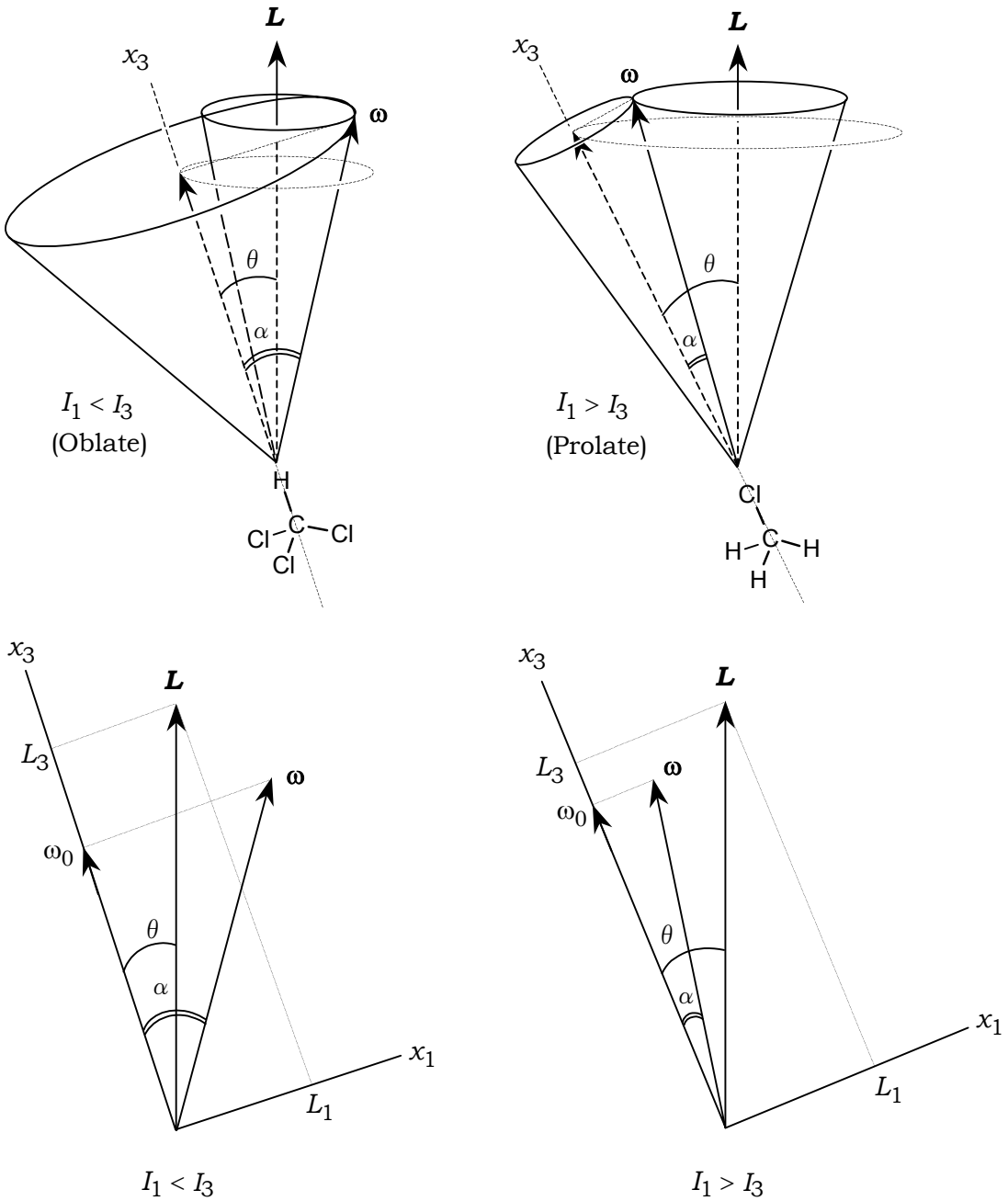

図9. 偏平対称こま(oblate)および偏長対称こま(prolate)の全角運動量 $\boldsymbol{J}$, 全角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$, 分子軸方向の角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}_0$ の関係
(上部2図 : R. N. Zare, “Angular Momentum”, John Wiley & Sons, New York (1988), pp. 261 ~ 262, 図6.2および図6.3を参考に作成。下部2図 : 後藤憲一, 山本邦夫, 神吉 健, 「詳解 力学演習」(共立出版, 1977), p. 283, 図16·14 より許諾を得て改変。)

$$2cB\sqrt{J(J+1)} \approx 2cB\left(J+\frac{1}{2}\right) = cB(2J+1) \tag{157}$$

したがって，3つの歳差運動，1)電子軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ の分子軸まわりの歳差運動，2)電子スピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動，3)分子軸の全角運動量まわりの歳差運動，の各周波数をまとめると表2のようになる。

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

これらの振動数の間に

$$\nu_L >> \nu_S >> \nu_J \tag{158}$$

の関係が成立すると，Hund's case(a)となる。多くの場合，Jが小さい間は Hund's case(a)としての挙動をするが，分子回転が速くなると Hund's case(b)へ移行する。これは，分子回転が速くなり Jが増加し，$\nu_S >> \nu_J$という条件が破れ($\boldsymbol{S}$ の分子軸まわりの歳差運動が分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの運動よりも十分速いとはいえなくなる)，$\boldsymbol{L}$ 由来のΛ方向への量子化の準位間隔が小さくなり case(b)化していくことを意味している。

具体的に分子の電子状態を考えてみる。たとえば，$^1\Pi$状態はΛ = 1であるから，$|\boldsymbol{P}_z| = L_3 = \Lambda\hbar = \hbar$ である。また，$|\boldsymbol{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$であるから，回転準位 J = 1, 2, 3, 4, 5 に対して，分子軸と全角運動量のなす角 θ を計算すると，式(136)

$$\cos\theta = \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{J}|} = \frac{1}{\sqrt{J(J+1)}} \tag{159}$$

より，45.0°(J = 1), 65.9°(J = 2), 73.2°(J = 3), 77.1°(J = 4), 79.5°(J = 5)と徐々に90°に接近していくことがわかる。

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

$$\cos\theta = \frac{|\boldsymbol{P}_z|}{|\boldsymbol{J}|} = \frac{3/2}{\sqrt{J(J+1)}} \tag{160}$$

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

表3. 2原子分子の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ と分子軸のなす角および分子軸の歳差運動

J	$\boldsymbol{J}$ と分子軸のなす角	分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動(OH)
3/2(= 1.5)	39.2°	71.8 cm^{-1} = 2.15 × 10^{12} s^{-1} = 464 fs
5/2(= 2.5)	59.5°	109.7 cm^{-1} = 3.29 × 10^{12} s^{-1} = 304 fs
7/2(= 3.5)	67.8°	147.2 cm^{-1} = 4.41 × 10^{12} s^{-1} = 227 fs
9/2(= 4.5)	72.5°	184.5 cm^{-1} = 5.53 × 10^{12} s^{-1} = 181 fs
11/2(= 5.5)	75.5°	221.8 cm^{-1} = 6.65 × 10^{12} s^{-1} = 150 fs

になる。$\boldsymbol{P}_z$ が先の $^1\Pi$ よりやや大きくなった分，90°への漸近がやや遅いことがわかる。全角運動量の大きさと分子軸の歳差運動の様子を図10に示した。また，分子軸が全角運動量 $\boldsymbol{J}$ のまわりを差運動する周波数は，波数(cm^{-1})単位で，

$$\frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi\, cI_B} = 2B\sqrt{J(J+1)} \tag{161}$$

であるから，具体的に OH($^2\Pi_{3/2}$)の B_0 = 18.55 cm^{-1}を用いて計算すると表3に示したよう

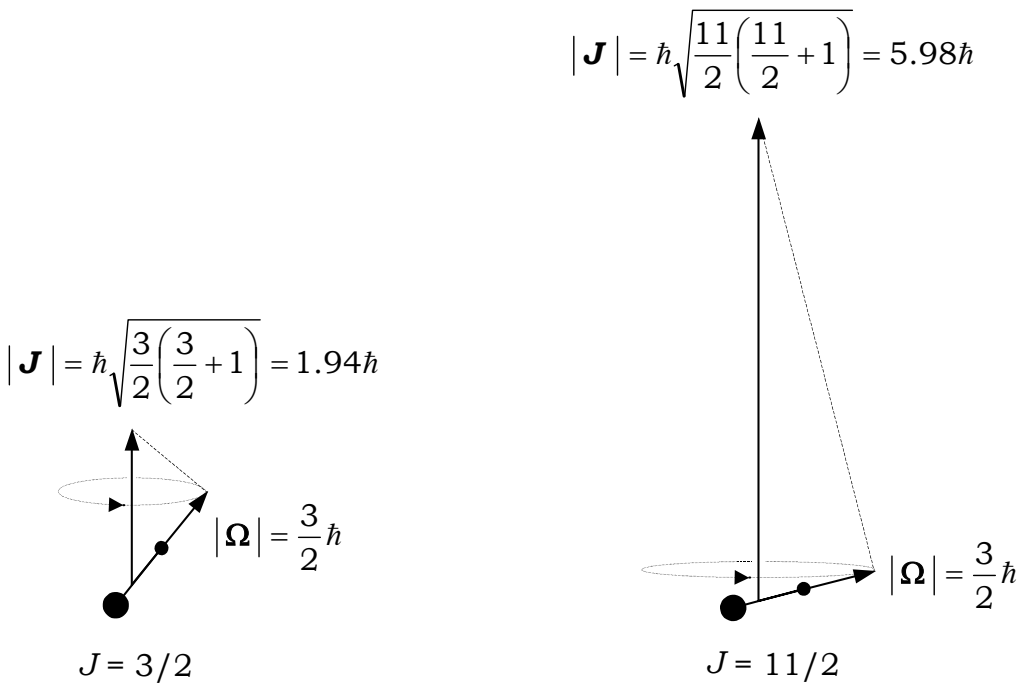

図10. 2原子分子の $^2\Pi_{3/2}$ 電子状態での分子軸の全角運動量まわりの歳差運動
(回転準位 J = 3/2および J = 11/2)

になる。OH の場合，スピン–軌道相互作用定数 A は $\upsilon = 0$で$-139.21\ \mathrm{cm}^{-1}$であるから，電子スピン $\boldsymbol{S}$の分子軸まわりの歳差運動の周波数(波数表示)は $A\Lambda = 139.21\ \mathrm{cm}^{-1} = 239\ \mathrm{fs}$ となり，$J = 7/2$あたりから Hund's case(a)としての記述($\nu_S >> \nu_J$)が適切ではなくなるために Hund's case(b)へ移行することがわかる。OH は2原子分子であるので，x_3軸方向自身の回転は電子(の軌道とスピン)が担っており，電子の x_3軸まわりの回転角速度はきわめて速いが，分子(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原子核自身の x_3軸まわりの回転は議論できない。そこで最後に，3原子分子の例を考えてみる。ここでは NH_3を扱う。NH_3の A, B, C 回転定数は，$A_\mathrm{e} = B_\mathrm{e} = 9.4443\ \mathrm{cm}^{-1}$, $C_\mathrm{e} = 6.196\ \mathrm{cm}^{-1}$(ここでは簡単のために $A_\mathrm{e}, B_\mathrm{e}, C_\mathrm{e}$ を用いる)である。これらを慣性モーメントに変換しておくと，$I_A = I_B = 2.964 \times 10^{-40}\ \mathrm{g\ cm}^2$, $I_C = 4.518 \times 10^{-40}\ \mathrm{g\ cm}^2$である。分子軸(oblate なので c 軸)が $\boldsymbol{J}$ となす角，

$$\theta = \cos^{-1}(L_3/L) = \cos^{-1}\left(\frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}\right) \tag{162}$$

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

$$\frac{|\boldsymbol{J}|}{2\pi I_B} = 2cB\sqrt{J(J+1)} \tag{163}$$

および，分子軸自身の回転の周波数を計算すると，

$$\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}} - \frac{1}{I_\mathrm{C}}\right)\boldsymbol{P}_z = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}} - \frac{1}{I_\mathrm{C}}\right)K\hbar = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_\mathrm{A}} - \frac{1}{I_\mathrm{C}}\right)K \tag{164}$$

より，表4のような数値関係となる。K および J の値によって $\boldsymbol{J}$ と分子軸の間の角度は大きく変化し(当然ながら K が大きいと，分子軸は $\boldsymbol{J}$ に近づく)，分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動の速度と分子軸自身の回転の速度の大小関係も K, J の値によって変わることがわかる。

表4. NH_3の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ と分子軸のなす角，分子軸の歳差運動および分子軸自身の回転

K, J	$\boldsymbol{J}$ と分子軸のなす角 θ	分子軸の $\boldsymbol{J}$ まわりの歳差運動	分子軸自身の回転
$K = 1, J = 1$	45.0°	$8.0 \times 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$ (1.3 ps)	$1.9 \times 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$ (5.3 ps)
$K = 1, J = 5$	79.5°	$3.1 \times 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$ (0.3 ps)	$1.9 \times 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$ (5.3 ps)
$K = 5, J = 5$	24.1°	$3.1 \times 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$ (0.3 ps)	$9.7 \times 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$ (1.0 ps)

【付録1】

$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq \boldsymbol{0}$ および $[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \neq \boldsymbol{0}$ の証明

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

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

したがって,

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] &= [(L_x\boldsymbol{e}_x + L_y\boldsymbol{e}_y + L_z\boldsymbol{e}_z), \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \\ &= ([L_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}], [L_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}], [L_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}])\end{aligned}$$

x 成分について,

$$\begin{aligned}&[L_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \\ &= L_xL_xS_x + L_xL_yS_y + L_xL_zS_z - (L_xS_xL_x + L_yS_yL_x + L_zS_zL_x) \\ &= L_xL_yS_y + L_xL_zS_z - (L_yS_yL_x + L_zS_zL_x) \\ &= S_y(L_xL_y - L_yL_x) - S_z(L_zL_x - L_xL_z) \\ &= S_y[L_x, L_y] - S_z[L_z, L_x] \\ &= iS_yL_z - iS_zL_y \\ &= i(\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L})_x\end{aligned}$$

途中の変形で L と S が可換であることを利用している。また, y 成分, z 成分についても同様に,

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

となり,

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] = i\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L}$$

が得られる。一方,

$$\begin{aligned}[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] &= [(S_x\boldsymbol{e}_x + S_y\boldsymbol{e}_y + S_z\boldsymbol{e}_z), \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \\ &= ([S_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}], [S_y, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}], [S_z, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}])\end{aligned}$$

この x 成分について,

$$\begin{aligned}&[S_x, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \\ &= S_xL_xS_x + S_xL_yS_y + S_xL_zS_z - (L_xS_xS_x + L_yS_yS_x + L_zS_zS_x)\end{aligned}$$

$$= S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_y S_y S_x + L_z S_z S_x)$$

$$= L_y (S_x S_y - S_y S_x) - L_z (S_z S_x - S_x S_z)$$

$$= L_y [S_x, S_y] - L_z [S_z, S_x]$$

$$= i L_y S_z - i L_z S_y$$

$$= i(\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{S})_x$$

したがって，$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}]$ の場合と同様に，

$$[\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}] = i\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{S}$$

【付録2】

付録1で得られた結果から，

$$
\begin{aligned}
[\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] &= [\boldsymbol{L}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] + [\boldsymbol{S}, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] \\
&= i\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L} + i\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{S} \\
&= i\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L} - i\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{L} = 0
\end{aligned}
$$

が得られる。

【付録3】

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

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

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

$$\begin{aligned}
[L_x^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] &= L_x^2 L_x S_x + L_x^2 L_y S_y + L_x^2 L_z S_z - (L_x S_x L_x^2 + L_y S_y L_x^2 + L_z S_z L_x^2) \\
&= S_x(L_x^2 L_x - L_x L_x^2) + S_y(L_x^2 L_y - L_y L_x^2) + S_z(L_x^2 L_z - L_z L_x^2) \\
&= S_x[L_x^2, L_x] + S_y[L_x^2, L_y] + S_z[L_x^2, L_z]
\end{aligned}$$

同様に，

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

および

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

したがって，

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

が得られる。また，

$$\begin{aligned}
[S_x^2, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}] &= S_x^2 L_x S_x + S_x^2 L_y S_y + S_x^2 L_z S_z - (L_x S_x S_x^2 + L_y S_y S_x^2 + L_z S_z S_x^2) \\
&= L_x(S_x^2 S_x - S_x S_x^2) + L_y(S_x^2 S_y - S_y S_x^2) + L_z(S_x^2 S_z - S_z S_x^2) \\
&= L_x[S_x^2, S_x] + L_y[S_x^2, S_y] + L_z[S_x^2, S_z]
\end{aligned}$$

したがって，

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

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

【付録4】

「Euler の運動方程式」別導出法[1]

解析力学における Lagrange の方程式

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

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

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

で与えられる。角速度ω_1，ω_2，ω_3は Euler 角 θ，ϕ，χを用いて，

$$\omega_1=-\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi+\dot{\theta}\sin\chi$$

$$\omega_2=\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi+\dot{\theta}\cos\chi$$

$$\omega_3=\dot{\phi}\,cos\,\theta+\dot{\chi}$$

と与えられるから，広義の座標としてχをとると，

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}}=\frac{\partial T}{\partial \omega_3}\frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\chi}}=I_3\omega_3$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial \chi}&=\frac{\partial T}{\partial \omega_1}\frac{\partial \omega_1}{\partial \chi}+\frac{\partial T}{\partial \omega_2}\frac{\partial \omega_2}{\partial \chi}\\&=I_1\omega_1(\dot{\phi}\sin\theta\sin\chi+\dot{\theta}\cos\chi)+I_2\omega_2(\dot{\phi}\sin\theta\cos\chi-\dot{\theta}\sin\chi)\\&=I_1\omega_1\omega_2+I_2\omega_2(-\omega_1)\\&=(I_1-I_2)\omega_1\omega_2\end{aligned}$$

また，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 の方程式は以下の形になる。

$$\frac{\mathrm{d}(I_3\omega_3)}{\mathrm{d}t}-(I_1-I_2)\omega_1\omega_2=N_3$$

慣性モーメントが時間とともに変化しなければ,

$$I_3\frac{\mathrm{d}\,\omega_3}{\mathrm{d}t}-(I_1-I_2)\omega_1\omega_2=N_3$$

[1] 後藤憲一，山本邦夫，神吉 健,「詳解 力学演習」(共立出版，1977)，p. 304，問題{3・3} を参考にしている。

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，χ，ϕ 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

$$I_1 \frac{\mathrm{d}\,\omega_1}{\mathrm{d}t} - (I_2 - I_3)\omega_2\omega_2 = N_1$$

$$I_2 \frac{\mathrm{d}\,\omega_2}{\mathrm{d}t} - (I_3 - I_1)\omega_3\omega_1 = N_2$$

が得られる。

【付録5】

対称こま($I_1 = I_2 \neq I_3$)の回転のエネルギーを求めておくと，

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_2^2 + \frac{1}{2}I_3\omega_3^2$$

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

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

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

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

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

これに，式(140), (135), (143)

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

を代入して変形すると，

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

となり，

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

を代入して

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_1}J(J+1) + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_3} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_1}\right)K^2$$

Term と回転定数で表すと，

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

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

となる。

はしがき

本書では，磁気モーメントの議論を ***E–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 ***E–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
2012年　9月　9日　第9版第5刷

著者 山﨑 勝義
監修 藤村 陽
発行 漁火書店

検印 山﨑

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス