

スピン軌道結合とスピン軌道相互作用と Bi の電子構造

播磨尚朝, 十時泰明

神戸大理

用語の混乱が概念の不透明さを引き起こしているようだ。スピン軌道結合もスピン軌道相互作用も、元々は原子内の相対論効果（中心力場の Dirac 方程式からの帰結）に関するものを指していたはずだが、最近では結晶中でスピン自由度による分裂の原因となる相互作用も同じ様に呼ばれている。前者が無ければ後者は出てこないの、両者は全くの独立ではないが、素性は異なるものなので違う用語を用いて呼ばなければ意味不明となる。そもそも結晶内を拡がって運動している電子に座標中心が必要な軌道角運動量が定義できる訳もないだろう。相対論効果であるからと言って、結晶内の電子は光に近い速さで運動していると言う戯言は以ての外である。

そこで、原子内でスピンと軌道が不可分になることを「スピン軌道結合」と呼んで、それに起因してスピン自由度が顕に現われる現象の原因を「スピン軌道相互作用」と呼ぶべきではないかと思ひ至る。すると、自身でも混同した用語を使っていた[1]のに気がつく（文献[1]の表題は 2 番目の「相互作用」を「結合」とすべき）。こうなると、世に出回っている解説などは全く信用が置けない。

そもそも、原子内スピン軌道結合についての誤解が蔓延している。教科書に「スピン軌道結合の大きさは、 Z^2 (Z は原子番号) に比例して大きくなるので、原子番号の大きな原子で大きくなる」と書いてあるのが定番であるが、これは特定の一電子軌道 ($3d$ なら $3d$) についての話である。 ${}_{27}\text{Co-}3d$ に対するスピン軌道結合は、 ${}_{40}\text{Zr-}4d$ よりも大きい。 ${}_{27}\text{Co-}3d$ の下の ${}_{45}\text{Rh-}4d$ では大きくなるにはなるが、ほぼ Z^2 で大きくなるのは ${}_{45}\text{Rh-}3d$ であって、我々の関心がある ${}_{45}\text{Rh-}4d$ と ${}_{27}\text{Co-}3d$ や ${}_{45}\text{Rh-}3d$ に何か特別な関係がある訳でもない。原子内のスピン軌道結合は、波動関数の最初のピークの内側でその大きさが決まっているので、外場によって変えようがない[2]。さらに、原点近傍の波動関数の振る舞いから、軌道角運動量の小さな p 電子の方が大きな d/f 電子よりもスピン軌道結合は大きい。ただし、 ${}_{83}\text{Bi-}6p$ のスピン軌道結合はとても大きい。角運動量が小さな電子ほど原点により近づいているのでより大きな相対論の効果が現れる、と言ってもあながち誤りではない。具体的な数値は文献[1]に詳しい。

原点近傍の強いポテンシャルの影響でスピン軌道結合した電子は空間的には拡がっていて、時間反転対称性があれば少なくとも二重に縮退している。原子の原点が空間反転対称性を持っていれば、この二重に縮退した電子が隣接原子に伝わって行くだけである。空間反転対称性がなければパリティの異なる電子の線形結合が固有状態となって、異なるパリティの軌道間でスピンに依存した伝播が可能になりスピン自由度に関する縮退が解ける。この時に働いているように見えるのがスピン軌道相互作用である。成程、平面波を用いても Rashba 型の相互作用でスピン分裂は出て来るが定量性が追いつかない。それは、平面波近似で強磁性を論じるに似ている。

講演では、Bi の電子状態とネスティングについても簡単に触れる[4]。

参考文献

[1] 「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その 1）孤立原子におけるスピン軌道相互作用の定量的評価」柳瀬陽一・播磨尚朝、固体物理 Vol.46 No.5 (2011) 229-239.

[2] T. Kawai, H. Muranaka, T. Endo, N.D. Dung, Y. Doi, S. Ikeda, T.D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn.77 (2008) 064717.

[3] 「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その 2）空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用」柳瀬陽一・播磨尚朝、固体物理 Vol.46 No.6 (2011) 283-292.

[4] 十時泰明: 「三方晶 Bi の構造安定性と電子状態」神戸大学卒業論文(2017).