

新しい量子力学的自由度：スピン

スピン角運動量の起源は最初、電子には有限の大きさがあり、したがって自転運動が伴い、その自転が電子の中心における磁気双極子能率を生じているということで説明されようとした。しかし電子が、自転するような大きさをもったものでない事を我々はすでに知っている。実際には、ディラックによる電子の従う方程式（ディラック方程式）によって初めて説明されるのである。シュレディンガー方程式は相対論の要求する「ローレンツ変換に対する不変性」を満たさないが、ディラック方程式はローレンツ変換に不変な式として初めて導出されたものである。この例は、物理的に要求される「対称性」がいかに重要な働きをして新しい発見に導くかという良い例である。

スペクトルの多重項

ナトリウム (Na) 原子を炉で熱し蒸発させ、それを小さなスリットを通過させて原子線とし、電磁石の間を通してガラス板の上に蒸着させる。ガラス板上のナトリウム原子は2つのグループに分かれ、その間の距離は磁場の強さに比例している。磁場に比例し原子線の飛行方向に垂直な力が一方には正に、他方には負に働きそのためナトリウム原子線が2つのグループに分かれたものと考えられる。実際のところ電磁石間の磁場は一様でなく、磁場方向を z として、磁場の変化率 ($\partial B/\partial z$) に比例した（正負の）力が働いたのだと考えられる。しかしナトリウム原子の最外殻電子は $3s$ 電子1個（その内側は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ で完全に閉じて、不活性気体ネオンと同じである。）であって軌道角運動量は持たず、それだけでは磁場と相互作用はしない。

ナトリウムの最外殻 $3s$ ($\ell = 0$) 状態にある電子については、軌道角運動量と磁場とは相互作用しない。

磁束密度 B が z 方向を向いているとして $(0, 0, B)$ とし、 $A = (1/2)B \times$

r と選べばハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - (-e)\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{(-e)}{2m}(-yp_x + xp_y)B + \frac{e^2}{2m}\frac{B^2}{4}(x^2 + y^2) \end{aligned} \quad (1a)$$

となる。 B の 1 次の項に現れたのは軌道角運動量 $\ell_z = xp_y - yp_x$ である。

$\mathbf{A} = (B/2)(-y, x, 0)$ であるから、 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ が成り立つことを用いた。

したがってハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{(-e)}{2m}\ell_z B + \frac{e^2 B^2}{8m}(x^2 + y^2) \quad (1b)$$

となり、(1b) の第 3 項をゼーマン項、第 4 項を反磁性項という。ゼーマン項は軌道角運動量と一様磁場の相互作用を表し、このために電子エネルギー準位は磁場によって分裂する。これを (正常) ゼーマン効果という。

このように一般には電子の軌道運動は外部磁場と相互作用する。しかしナトリウム原子の場合は最外殻電子は $3s$ 軌道に 1 個だけであり、その電子の軌道角運動量は $\ell = 0$ であるから (1) の第 3 項は零となり寄与しないのである。一方 (1) は $\ell = 0$ の電子の軌道運動を 2 つの組に区別しない。しかし実際に観測するとナトリウム原子は磁場によって 2 つに分裂し、その磁気双極子モーメントは $\pm\mu_0(-e)\hbar/2m$ である。このように正常ゼーマン効果として説明できない磁場による準位の分裂を異常ゼーマン効果という。歴史的に最初の実験はシュテルンとゲルラッハによって銀の原子線で行われ、このような分裂を生じる原因として電子のスピンが考えられた。

スペクトル線の 2 重構造 (多重項という。) は磁場をかけないときにも多くの場合に知られている。それは、スピン角運動量と軌道角運動量の間相互作用があるからである。それをスピン軌道相互作用という。電子に固定した座標で考えると原子核が電子の周りを回る運動をしていることになり、したがって原子核が作る電流が電子の位置に磁場を作り、その磁

場とスピン角運動量が相互作用をしているという事で説明される。後で詳しく述べる。

スピン角運動量

スピン角運動量は、軌道角運動量と同じような角運動量としての性質を持ち2つの値をとる。スピン角運動量は軌道角運動量との間に足し算ができ、それが実験的にも合成角運動として観測できることから、スピンが角運動量としての性質を持っていると判断できる。あるいはまた磁場を空間的に回転してそれに伴う電子状態の変化の結果からスピンの角運動量としての性質を持つと結論する事ができる。スピン角運動量が2つの値をとることは、例えば初めに述べた一様磁場中のナトリウム原子の振る舞いからわかる。角運動量の大きさが $\hbar\ell$ である軌道角運動量の場合には $2\ell + 1$ 個の準位に分かれている。このことから考えて2つの順位からなるスピン角運動量の場合にはちょうど大きさが $(1/2)\hbar$ の角運動量であると考えればよい。スピン角運動量演算子を s と書くことにしよう。 s はベクトルの演算子で、角運動量であるからその成分は軌道角運動量と同じ交換関係

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z, \quad [s_y, s_z] = i\hbar s_x, \quad [s_z, s_x] = i\hbar s_y, \quad (2)$$

$$[s_x, s_x] = [s_y, s_y] = [s_z, s_z] = 0 \quad (3)$$

を満足しなくてはならない。またスピン角運動量演算子 s^2 の固有関数は同時に s_z の固有関数であるように選ぶことができ、 s_z の固有値 $\pm\hbar/2$ に対応して2つの固有状態が存在する。 $(s = \hbar/2)$

したがって電子の波動関数は、その空間座標 x, y, z およびスピン変数 σ (シグマ)の関数であることが分かる。スピン変数(あるいはスピン座標) σ とは、たとえば s_z の固有値 m_s が $+\hbar/2$ の時 $\sigma = 1$ 、 m_s が $-\hbar/2$ の時 $\sigma = -1$ であるような変数を考えればよい。つまりスピン座標は連続な値をとらず異なる2つの値のみをとる変数である。波動関数のうちスピン角

運動量を表す部分 (スピン波動関数) は、 $\sigma = 1$ のとき 1 を $\sigma = -1$ のとき 0 をとるもの (これを $\alpha(\sigma)$ とかく。 α はギリシア文字でアルファ) と $\sigma = -1$ のとき 1 を $\sigma = 1$ のとき 0 をとるもの (これを $\beta(\sigma)$ とかく。 β はギリシア文字でベータ) とを考えればよい:

$$\alpha(\sigma) = \begin{cases} 1: & \sigma = 1 \\ 0: & \sigma = -1 \end{cases}, \quad \beta(\sigma) = \begin{cases} 0: & \sigma = 1 \\ 1: & \sigma = -1 \end{cases} \quad (4)$$

(4) によって正規直交関係

$$\sum_{\sigma=\pm 1} |\alpha(\sigma)|^2 = \sum_{\sigma=\pm 1} |\beta(\sigma)|^2 = 1, \quad \sum_{\sigma=\pm 1} \alpha(\sigma)\beta(\sigma) = 0 \quad (5)$$

が満足されていることも分かる。 s_z をスピン波動関数 $\alpha(\sigma), \beta(\sigma)$ に演算すると

$$s_z \alpha(\sigma) = \frac{\hbar}{2} \alpha(\sigma), \quad s_z \beta(\sigma) = -\frac{\hbar}{2} \beta(\sigma) \quad (6)$$

が成立しなくてはならない。

電子のスピン状態は 2 つしか無いのだから、2 成分のベクトル (2 次元複素ベクトル) として表すことができる。この角運動量の固有関数としての性質を持った 2 次元複素ベクトルをスピノルと呼ぶ。これから実際にスピン演算子の行列による表示を構成してみよう。 s_z の固有値 $m_s = \hbar/2$ に対応する状態 (スピン波動関数 $\alpha(\sigma)$) を

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7a)$$

$m_s = -\hbar/2$ に対応する状態 (スピン波動関数 $\beta(\sigma)$) を

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7b)$$

と書こう。すると定義 (6) は

$$s_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad s_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

であるから s_z も 2×2 の行列として書き下すことができ、

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

となる。 s_x, s_y も同様に 2×2 の行列で書いてみることにする。スピン角運動量の上昇および下降演算子を

$$s_+ = s_x + is_y, \quad s_- = s_x - is_y \quad (10)$$

と定義し、

$$\begin{aligned} s_+ \alpha(\sigma) = 0, \quad s_+ \beta(\sigma) &= \hbar \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)} \alpha(\sigma) = \hbar \alpha(\sigma), \\ s_- \beta(\sigma) = 0, \quad s_- \alpha(\sigma) &= \hbar \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)} \beta(\sigma) = \hbar \beta(\sigma) \end{aligned} \quad (11)$$

とする。あるいは (7) を用いて

$$\begin{aligned} s_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad s_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ s_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0, \quad s_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

とする。 s_+, s_- の行列は (11) より

$$s_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1^* & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

と書ける。これから s_x, s_y の行列にもどしてやると

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{1}{2}(s_+ + s_-) \\ s_y &= \frac{1}{2i}(s_+ - s_-) \end{aligned} \quad (14)$$

によってスピン角運動量演算子の行列表示が

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

と定められる。これから直接、スピン角運動量 s の行列

$$\begin{aligned} s^2 &= s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (16a)$$

および交換関係

$$[s_x, s^2] = [s_y, s^2] = [s_z, s^2] = 0 \quad (16b)$$

も示される。

行列 s_x, s_y, s_z の代わりに、しばしば Pauli (パウリ) 行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

が用いられる。スピン座標 σ と同じくギリシャ文字 σ (シグマ) を用いるが混乱はないであろう。2行2列で行列式が ± 1 となるエルミート行列は $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ および単位行列の4つしかない事は、行列成分に独立なものが4つある事からすぐに理解できる。

スピン軌道相互作用

先にスピン角運動量と軌道角運動量の間相互作用が存在することを述べた。スピン角運動量とそれに伴う磁気双極子能率の存在を認めれば、その相互作用は次の様にして導くことができる。 r と v は原子核を原点とした電子の座標と速度とする。電子に固定した座標系で見ると、原子核は $-r$ のところを $-v$ の速度で運動している。運動する原子核は電荷 Ze を持っているのだから、電子のまわりに電流 $(-v)Ze$ があることになり、これが作る有効磁場 H は、電子の位置で (ビオ・サバルの法則により)

$$\mathbf{H} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{Ze(-\mathbf{v}) \times (+\mathbf{r})}{r^3} = \frac{1}{4\pi} \frac{Ze(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{r^3} = \frac{1}{4\pi m} \cdot \frac{Ze}{r^3} \hat{\ell} \quad (18)$$

である。電子スピン s に伴って生じる磁気双極子能率は

$$\mathbf{m}_s = -\mu_0 \frac{e}{m} \mathbf{s} \quad (19)$$

である。このことは軌道角運動量の場合と比較して注意を要する。軌道角運動量 $\hat{\ell}$ の場合には

$$\mathbf{m} = -\frac{1}{2}\mu_0 \frac{e}{m} \hat{\ell}$$

だからである。スピン磁気能率の場合、比例定数が 1 となるということは、磁場を用いた実験の結果から定められた、というべきであろう。(相対論的電子論-ディラック方程式-からは、再びこれが自然な形で導かれる事を注意しておこう。) 電子の場合、磁気双極子能率 m , m_s はそれぞれの角運動量ベクトルと逆向きになる。電子の電荷が負 ($-e$) であるためである。(18) と (19) から電子から見た原子核の作る磁場と電子のスピン磁気能率の相互作用エネルギーは

$$H_{so} = -\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{H} = \frac{Ze^2\mu_0}{4\pi m^2} \frac{1}{r^3} \hat{\ell} \cdot \mathbf{s}$$

となる。しかし電子を中心に原子核を見るときに、回転座標系における複雑な相対論的補正をしてやらなくてはならず、(ディラック方程式ではそのような面倒な事はやらないで自然な形で導かれる。その意味でもディラック方程式を学ぶ事を勧めたい。) その結果は因子 $1/2$ (トーマス因子という) が余分に付き、

$$H_{so} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze^2}{2m^2} \frac{1}{r^3} \hat{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad (20a)$$

となる。より一般的に、中心力ポテンシャル $V(r)$ の中で電子が運動している時には ((8.20a) で $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$)

$$H_{so} = \epsilon_0\mu_0 \frac{1}{2m^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}\right) \hat{\ell} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}\right) \hat{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad (20b)$$

と書くことができる。($\epsilon_0\mu_0 c^2 = 1$ に注意しよう。) これがスピン軌道相互作用である。

電子の運動を記述するハミルトニアンは、スピン軌道相互作用 H_{so} を含めて

$$H = -\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(r) + H_{so} \quad (21)$$

と書くことができる。今のところ電子は1個しか考えないことにする。この系ではどのような量が保存されるであろう。スピン軌道相互作用がなければ、 $\hat{\ell}^2$ および $\hat{\ell}_z$ が全ハミルトニアンと交換することは、既に何度も述べてきた。したがってその場合には電子の状態を $\hat{\ell}^2$ および $\hat{\ell}_z$ の固有値で指定することができた。

スピン軌道相互作用 H_{so} が存在しても

$$[\hat{\ell}_x, \hat{\ell}^2] = 0, \quad [\hat{s}_x, s^2] = 0$$

等が成立するから、ハミルトニアン H と $\hat{\ell}^2, s^2$ は交換する。 ($[\hat{\ell}_x \hat{s}_x, A] = \hat{\ell}_x [\hat{s}_x, A] + [\hat{\ell}_x, A] \hat{s}_x$ である。)

$$[H, \hat{\ell}^2] = 0, \quad [H, s^2] = 0. \quad (22)$$

したがって、軌道角運動量 $\hbar\ell$ やスピン角運動量 $\hbar/2$ は保存し、それによって状態を指定することができる。しかし、軌道角運動量、スピン角運動量の z 成分 $\hat{\ell}_z, \hat{s}_z$ は H_{so} と交換しない。実際、たとえば

$$\begin{aligned} [H_{so}, \hat{\ell}_z] &= \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) [\hat{\ell} \cdot \mathbf{s}, \hat{\ell}_z] = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) [\hat{\ell}, \hat{\ell}_z] \cdot \mathbf{s} \\ &= \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (-i\hbar\hat{\ell}_y \hat{s}_x + i\hbar\hat{\ell}_x \hat{s}_y) \end{aligned} \quad (23a)$$

となる。同様に

$$[H_{so}, \hat{s}_z] = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (-i\hbar\hat{\ell}_x \hat{s}_y + i\hbar\hat{\ell}_y \hat{s}_x) \quad (23b)$$

である。この事は、スピン軌道相互作用が存在すれば、もはや $\hat{\ell}_z, \hat{s}_z$ の固有値によって状態を指定し得ないことを示している。それでは、他に状態を指定する量 (保存量) は存在しないのだろうか。系はもちろん孤立系であるから系の全エネルギーは保存量となっている。

スピン軌道相互作用は、軌道角運動量 $\hat{\ell}$ とスピン角運動量 s のスカラー積の形をしているが、ここを少し書き直してみよう。2つの角運動量の和を

$$\mathbf{j} = \hat{\ell} + \mathbf{s} \quad (24)$$

と書くことにする。この合成角運動量 j の各成分 $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ は、

$$\hat{j}_x = \hat{\ell}_x + \hat{s}_x, \quad \hat{j}_y = \hat{\ell}_y + \hat{s}_y, \quad \hat{j}_z = \hat{\ell}_z + \hat{s}_z \quad (25)$$

と定義される。合成角運動量が一般の角運動量と同じ交換関係を満足することは次のように示すことができる。

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [\hat{\ell}_x + \hat{s}_x, \hat{\ell}_y + \hat{s}_y] = [\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y] + [\hat{s}_x, \hat{s}_y] \\ &= i\hbar(\hat{\ell}_z + \hat{s}_z) = i\hbar\hat{j}_z, \end{aligned} \quad (26a)$$

$$\begin{aligned} [\hat{j}_y, \hat{j}_z] &= i\hbar\hat{j}_x, \quad [\hat{j}_z, \hat{j}_x] = i\hbar\hat{j}_y, \\ [\hat{j}_x, \hat{j}_x] &= [\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_x] + [\hat{s}_x, \hat{s}_x] = 0, \end{aligned} \quad (26b)$$

$$\begin{aligned} [\hat{j}_y, \hat{j}_y] &= [\hat{j}_z, \hat{j}_z] = 0, \\ [\hat{j}_x, \hat{j}^2] &= [\hat{j}_x, \hat{j}_x^2] + [\hat{j}_x, \hat{j}_y^2] + [\hat{j}_x, \hat{j}_z^2] \\ &= 0 + \{[\hat{j}_x, \hat{j}_y]\hat{j}_y + \hat{j}_y[\hat{j}_x, \hat{j}_y]\} + \{[\hat{j}_x, \hat{j}_z]\hat{j}_z + \hat{j}_z[\hat{j}_x, \hat{j}_z]\} \\ &= i\hbar\{\hat{j}_z\hat{j}_y + \hat{j}_y\hat{j}_z - \hat{j}_y\hat{j}_z - \hat{j}_z\hat{j}_y\} = 0, \end{aligned} \quad (26c)$$

$$[\hat{j}_y, \hat{j}^2] = [\hat{j}_z, \hat{j}^2] = 0.$$

ところで \hat{j}^2 を作ってみると

$$\hat{j}^2 = \hat{\ell}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{\ell} \cdot \hat{s} \quad (27)$$

である。逆に

$$\hat{\ell} \cdot \hat{s} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{\ell}^2 - \hat{s}^2) \quad (28)$$

と書けるからスピン軌道相互作用は

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{\ell}^2 - \hat{s}^2) \quad (29)$$

と書きなおすことができる。 $\hat{\ell}^2, \hat{s}^2, \hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z, \hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ は $H - H_{so}$ と交換するから、 $\hat{j}^2, \hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ は同様に $H - H_{so}$ と交換する。 \hat{j}^2, \hat{j}_z と H_{so} との交換関係を調べよう。(22),(27) および $[\hat{j} \cdot \hat{s}, \hat{j} \cdot \hat{s}] = 0$ により

$$[H_{so}, \hat{j}^2] = 0 \quad (30)$$

であることが分る。さらに (23a ~ b) を用いると

$$[H_{so}, \hat{j}_z] = [H_{so}, \hat{\ell}_z] + [H_{so}, s_z] = 0 \quad (31)$$

であることも分る。(22)(30)(31) から、スピン軌道相互作用が加わった系のハミルトニアン (21) は、 $\hat{\ell}^2, s^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ と交換することがわかった。したがって

中心力ポテンシャルにスピン軌道相互作用を含む系の固有状態は、 $\hat{\ell}^2, s^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ の固有状態に選ぶことができる。

もう少し具体的にスピン軌道相互作用の期待値を、これらの固有状態について調べてみることにしよう。まず簡単のためにスピン軌道相互作用ハミルトニアンを

$$H_{so} = \zeta(r) \hat{\ell} \cdot s = \frac{\zeta(r)}{2} (\hat{j}^2 - \hat{\ell}^2 - s^2), \quad \zeta(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (33)$$

と書くことにしよう。 $\zeta(r)$ は電子の動径座標 r のみの関数であることに注意しよう。考える電子の状態をエネルギー E 、および軌道角運動量 $\hbar\ell$ 、スピン角運動量 $\hbar s = \hbar/2$ 、合成角運動量 $\hbar j$ とその z 成分 $\hbar m_j$ で指定して、

$$|E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle \quad (34)$$

と書くことにする。すると

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle \\ \hat{j}_z |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle &= \hbar m_j |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle \\ \hat{\ell}^2 |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle &= \hbar\ell(\ell+1) |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle \\ s^2 |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle &= \hbar\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) |E; \ell, s = \frac{1}{2}; j, m_j\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

であるから、 H_{so} の非対角要素はすべてゼロとなり、対角要素は

$$\begin{aligned} \langle E; \ell, s = \frac{1}{2}, j, m_j | H_{so} | E; \ell, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle \\ = \zeta_\ell \frac{1}{2} \hbar^2 \left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\} \end{aligned} \quad (36)$$

と計算できる。ここで ζ_ℓ は

$$\zeta_\ell = \langle E; \ell, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \zeta(r) | E; \ell, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle \quad (37)$$

であり、1 電子のスピン軌道相互作用の強さをあらわす。一般に原子の問題では (20a) から分かるように、 $\zeta(r) > 0$ であったから $\zeta_\ell > 0$ である。また $\zeta(r)$ は原子番号に比例するから、重い原子ほどスピン軌道相互作用の強さ ζ_ℓ は大きくなるのが一般である。 r_ℓ を電子の軌道半径の大きさとして、この大きさを荒っぽく見積もると

$$\zeta_\ell \simeq \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_\ell^3}$$

となる。これから、このエネルギーの大きさが電子と原子核間のクーロン相互作用エネルギーに比べはるかに小さい事がわかる。

合成角運動量 (j, m_j) の固有関数

スピン軌道相互作用が存在する時、中心力場中では 1 電子固有状態を (34) のように指定できることを述べてきた。それではその固有状態を $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$ の固有状態で書くと、どのように書けるのだろうか。

$\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ は (26a ~ c) のように、軌道角運動量 $\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z$ と同じ交換関係を満足するのだから、それと同様にして次のことが分かる。

「 j_z の固有値 $\hbar m_j$ の m_j には上限と下限があり、それらは各々 $+j$ と $-j$ である。」つまり m_j は

$$m_j = j, j - 1, \dots, -j + 1, -j \quad (38)$$

の $2j + 1$ 通りの値をとる。それでは、 j はどのような値をとるのだろう。 j の値は m_j の最大値であるが、それは (25) $\hat{j}_z = \hat{\ell}_z + \hat{s}_z$ から $m_\ell + m_s$ の最大値、 $\ell + 1/2$ であることがすぐに理解できよう。これは古典的には j と s が同じ方向を向いて平行に結合していることを意味する。一方 j の最

小値は、2つの角運動量が古典的には逆向きに結合している時に対応し、 $|\ell - 1/2|$ である。こうして

$$\text{「} j \text{は } j = \ell + 1/2, \quad j = |\ell - 1/2| \text{ の 2 つの値をとる」} \quad (39)$$

ことが分かる。実際、軌道各運動量が $\hbar\ell$ でスピン角運動量が $\hbar/2$ の状態は全部で

$$2(2\ell + 1)$$

個、存在するが、一方 $j = \ell \pm 1/2$ ($\ell = 0$ の時は $j = s = 1/2$ のみ) の状態数は合わせて

$$\begin{cases} 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2(2\ell + 1) & : \quad \ell = 0 \\ \{2(\ell + \frac{1}{2}) + 1\} + \{2(\ell - \frac{1}{2}) + 1\} = 2(2\ell + 1) & : \quad \ell \neq 0 \end{cases}$$

個存在し、ちょうど全状態数は一致してつじつまが揃っている。合成角運動量についての上昇・下降演算子

$$\begin{aligned} \hat{j}_{\pm} &= \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y = (\hat{\ell}_x + \hat{s}_x) \pm i(\hat{\ell}_y + \hat{s}_y) \\ &= (\hat{\ell}_x \pm i\hat{\ell}_y) + (\hat{s}_x \pm i\hat{s}_y) = \hat{\ell}_{\pm} + \hat{s}_{\pm} \end{aligned} \quad (40)$$

を定義すると、それらについては、一般に交換関係 (26a ~ c) が成立しているのだから軌道角運動量の行列要素が交換関係だけから示されたのと同様にして

$$\hat{j}_{\pm}|l, s; j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{(j \mp m_j)(j \pm m_j + 1)}|l, s; j, m_j \pm 1\rangle \quad (41)$$

が成立する。

j^2 と \hat{j}_z の固有状態を、簡単な場合に具体的に作ってみる事にして、 $\ell = 1, s = 1/2$ (p-電子軌道) を考えよう。この時、基底を $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z, s^2, \hat{s}_z$ の固

有状態

$$\begin{aligned}
 |\ell = 1, m_\ell = 1; s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle &\equiv |1; \frac{1}{2}\rangle, \\
 |\ell = 1, m_\ell = 1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle &\equiv |1; -\frac{1}{2}\rangle, \\
 |\ell = 1, m_\ell = 0; s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle &\equiv |0; \frac{1}{2}\rangle, \\
 |\ell = 1, m_\ell = 0; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle &\equiv |0; -\frac{1}{2}\rangle, \\
 |\ell = 1, m_\ell = -1; s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle &\equiv |-1; \frac{1}{2}\rangle, \\
 |\ell = 1, m_\ell = -1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle &\equiv |-1; -\frac{1}{2}\rangle
 \end{aligned} \tag{42}$$

と選ぶ事にしよう。ここでは ℓ および s の大きさは決まっているので m_ℓ および m_s の値のみを用いて $|m_\ell; m_s\rangle$ と書くことにする。状態は全部で $2 \times (2 \times 1 + 1) = 6$ つある。上の各々の状態は $m_j = m_\ell + m_s = 3/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -3/2$ に対応している。これらは \hat{j}_z の固有状態ではあるが、 j^2 の固有状態ではない。 $m_j = \pm 3/2$ の状態は $j = 1 + 1/2 = 3/2$ の状態であるが、 $m_j = \pm 1/2$ の状態は $j = 1 + 1/2 = 3/2$ の状態と $j = 1/2$ の状態との両方が有り得る。一意的に定まる状態

$$\begin{aligned}
 |\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2}\rangle &= \\
 |\ell = 1, m_\ell = 1; s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle &= |1; \frac{1}{2}\rangle
 \end{aligned} \tag{43a}$$

に \hat{j}_- を演算すると、

$$\begin{aligned}
 \hat{j}_- |\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2}\rangle &= (\hat{\ell}_- + \hat{s}_-) |1; \frac{1}{2}\rangle \\
 &= \hbar\sqrt{3} |\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{2} |0; \frac{1}{2}\rangle + \hbar\sqrt{1} |1; -\frac{1}{2}\rangle
 \end{aligned}$$

となる。整理すれば、

$$|\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |0; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1; -\frac{1}{2}\rangle \tag{43b}$$

と書き表される。さらに \hat{j}_- を演算する事により

$$|\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |-1; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |0; -\frac{1}{2}\rangle \tag{43c}$$

$$|\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{3}{2}\rangle = |-1; -\frac{1}{2}\rangle \quad (43d)$$

が定められる。(43a ~ d) によって、 $j = 3/2$ の状態が $2j + 1 = 4$ つすべて定められた。

残りは $j = 1/2$ の状態 $2 \times (1/2) + 1 = 2$ つである。 $m_j = 1/2$ の状態は既に見たように

$$|1; -\frac{1}{2}\rangle, \quad |0; \frac{1}{2}\rangle$$

の2つであった。このうちの1つが、 $j = 3/2, m_j = 1/2$ である線形結合(43b)であるから、もう1つの状態 $j = 1/2, m_j = 1/2$ の状態は(43b)に直交した状態として

$$|\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}}|0; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|1; -\frac{1}{2}\rangle \quad (44a)$$

であることがすぐに理解できよう。もちろん直交条件からは係数の比しか決まらないが、絶対値は規格化条件によって定められる。これにさらに \hat{j}_- を演算する事によって

$$\begin{aligned} & \hat{j}_- |\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle \\ &= \hbar\sqrt{1} |\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}\rangle \\ &= (\hat{\ell}_- + \hat{s}_-) [-\sqrt{\frac{1}{3}}|0; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|1; -\frac{1}{2}\rangle] \\ &= -\sqrt{\frac{1}{3}} [\hbar\sqrt{1 \times 2} |-1; \frac{1}{2}\rangle + \hbar\sqrt{1 \times 1} |0; -\frac{1}{2}\rangle] + \sqrt{\frac{2}{3}} \hbar\sqrt{2 \times 1} |0; -\frac{1}{2}\rangle \\ &= -\hbar\sqrt{\frac{2}{3}} |-1; \frac{1}{2}\rangle + \hbar\sqrt{\frac{1}{3}} |0; -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

となる。整理すれば

$$|\ell = 1, s = \frac{1}{2}; j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} |-1; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |0; -\frac{1}{2}\rangle \quad (44b)$$

である。こうして $j = 1/2$ の状態が $2 \times (1/2) + 1 = 2$ つ定められた。

(43a ~ d) (44a ~ b) に現れてきた係数

$$\langle \ell = 1, m_\ell; s = \frac{1}{2}, m_s | \ell = 1, s = \frac{1}{2}; j, m_j \rangle \quad (45)$$

を一般に

$$\langle \ell, m_\ell; s, m_s | j, m_j \rangle \quad (46)$$

と書いてウイグナ - 係数あるいはクレプシュ・ゴードン係数という。これらは、表の形で利用することができる。その値の決め方は上で行った操作をもう少し一般的に実行すればよい。

以上の軌道角運動量とスピン角運動量の合成 $j = \hat{\ell} + s$ の規則は一般の角運動量 j_1 と j_2 の合成についても成立し

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_2} |j_1 m - m_2; j_2 m_2\rangle \langle j_1, m - m_2; j_2 m_2 | j m \rangle \quad (47)$$

というように表される。ここでもちろん

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (48)$$

$$m = j, j - 1, \dots, -j \quad (49)$$

である。このような角運動量の合成は多電子系におけるクーロン相互作用の計算等で有用である。

スピン軌道相互作用による準位の分裂

以上で見たように合成角運動量 j は $\ell \pm 1/2$ の値をとるのだから、(36) で与えられるエネルギー準位は

$$\langle H_{so} \rangle = \begin{cases} \hbar^2 \zeta_\ell \cdot \frac{\ell}{2} : & j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\hbar^2 \zeta_\ell \cdot \frac{\ell + 1}{2} : & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (50)$$

に分裂する事になる。この時 $j = \ell + 1/2$ の準位は $2j + 1 = 2(\ell + 1)$ 重に、 $j = \ell - 1/2$ の準位は 2ℓ 重に縮重しているから、 $(\ell/2) \times 2(\ell + 1) +$

$(-1)(\ell + 1)/2 \times 2\ell = 0$ となり全体としてのエネルギーの重心はスピン軌道相互作用によっては移動しない事に注意してほしい。スピン軌道相互作用は内力だからである。

異常ゼーマン効果

このポイントの最後に、磁場とスピン磁気双極子能率との相互作用にふれておこう。スピン磁気双極子能率 (18) と磁束密度 B の相互作用エネルギーは

$$H_{sZ} = -m_s \cdot \mathbf{H} = \frac{e}{m} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (51)$$

である。これは軌道角運動量に由来する正常ゼーマン効果に対して異常ゼーマン効果と呼ばれる。正常ゼーマン効果 (8.2b) と異常ゼーマン効果の項を足し合わせると

$$+ \frac{eB}{2m} \cdot (\hat{\ell} + 2s) \quad (52)$$

と書くことができる。磁場によるエネルギー - 準位の分裂が加わると、全体のエネルギーはさらに複雑になる。(52) からすぐにわかることは、この項は $j^2 = (\hat{\ell} + s)^2, \hat{j}_z$ と交換しない事である。

磁場の強さが充分強く、スピン軌道相互作用の大きさを無視し得るほどになれば、状態は $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z, s^2, \hat{s}_z$ の固有関数で指定した方が便利である。図に磁場の大きさを変化させたときに、 $B = 0$ の j, m_j で指定された準位から $B = \infty$ の m_ℓ, m_s で決まるエネルギー - 準位への移り変わりの振る舞いを示そう。 $B =$ 有限の領域では、 $\hat{\ell}^2, s^2$ のみが状態を指定する量であり、同じ ℓ, s を持った電子の状態は全て混じり合うこととなる。

////////////////////////////////////
 //////////////////////////////////////
 //////////////////////////////////////