

第19章 スピン

物質を構成する基本的粒子（素粒子）は粒子に固有のスピンをもち、その大きさは $\frac{1}{2}$ である。身近な粒子では、原子を構成する電子、原子核を構成する陽子や中性子も大きさが $\frac{1}{2}$ のスピンをもち、さらに、陽子や中性子を構成するクォークも $\frac{1}{2}$ のスピンをもつ。スピンは角運動量であるが、軌道運動とは異なる内部自由度である。

19.1 電子・原子のスピン

19.1.1 ナトリウムの D 線の分岐

アルカリ金属であるナトリウム原子が放射する光の中に D 線と呼ばれる強い遷移がある。この D 線は2本の線からなっており、波長の長いほうを D_1 線、短いほうを D_2 線と呼ぶ。波長は、それぞれ、

$$\begin{aligned} D_1 \quad \lambda_1 &= 589.6 \text{ nm} \\ D_2 \quad \lambda_2 &= 589.0 \text{ nm} \end{aligned} \quad (19.1)$$

である。エネルギーにすると

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_2} - \frac{hc}{\lambda_1} = 2 \times 10^{-3} \text{ eV} \quad (19.2)$$

と小さな差になる。これは、図 19.1 に示すように考えられる。ナトリウム原子が基底状態にあるとき、最外殻電子は軌道角運動量が $\ell = 0$ の s 状態にあり、原子が励起するとこの電子がエネルギーがより高いエネルギー準位に励起する。光はこの電子が再び s 状態に遷移するとき放出される。励起したエネルギー準位が $\ell = 1$ の p 状態であって、何らかの理由でエネルギーがわずかに違う2つの状態（2重項）からなっていると考えれば、D 線の分岐が説明できる。

p 状態にある電子は原子核を中心（座標原点）として軌道角運動量 $\ell = 1$ をもつ。このとき、軌道角運動量の z 成分は

$$\ell = 1 \quad m = +1, 0, -1 \quad (19.3)$$

の3つの状態がある。従って、もし、何らかの相互作用によってエネルギーが分岐するので

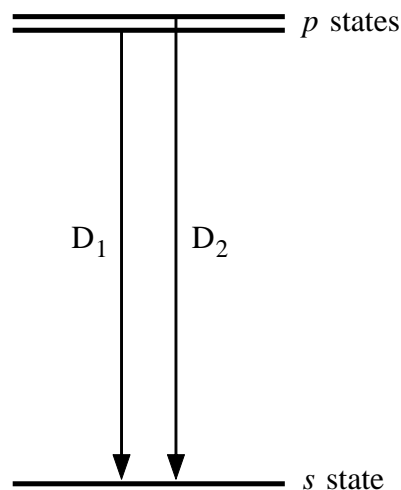


図 19.1: ナトリウムの D 線

あれば、エネルギーがわずかつ異なる 3 つの状態が現れ、 s 状態への遷移によって放射される光も 3 つの少しずつエネルギーの異なる線に分岐することが予想される。さらに、 d 状態 ($\ell = 2$) や f 状態 ($\ell = 3$) からの遷移に伴う光も 2 つのわずかに異なるエネルギーに分岐している。この実験事実は、電子が軌道角運動量以外に、2 つの状態しか存在しない何らかの自由度を持っていることを示唆している。

19.1.2 シュテルン-ゲルラッハの実験

1922 年、シュテルン (Otto Stern) とゲルラッハ (Walther Gerlach) は、銀の原子ビームを不均質な磁場に通過させる実験を行った。不均質な磁場を発生させる装置の断面を模式的に図 19.2 に示す。磁極 N をくさび型にし、磁極 S を平らにする。磁力線は N 極ではくさびの先端に集中し、S 極では広がるので、磁場は N 極の近くで強く、S 極に向かうほど弱くなる。

銀の原子を紙面に垂直に磁場の中へ打ち込んだところ、装置を通過した後、銀の原子は 2 つのグループに分かれた。一方は N 極の向きに、他方は S 極の向きに押しやられたのである。

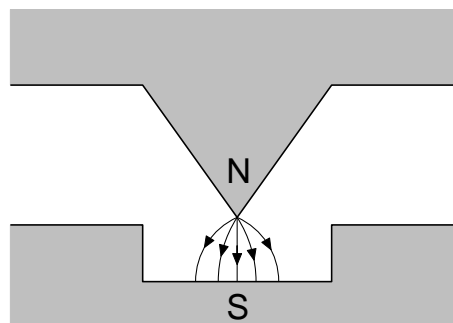


図 19.2: シュテルン-ゲルラッハの実験

粒子と磁場との相互作用して考えられるのは、まず、運動する荷電粒子に作用するローレンツ力である。しかし、この実験の場合、銀の原子は電気的に中性である。その上、たとえ銀の原子が電荷をもっていた (イオンになっていた) としても、ローレンツ力は磁場に垂直に、また、速度に垂直に作用するので、電荷をもった原子は N 極の向き (上向き) や S 極の向き (下向き) ではなく、入射方向に対して横向きに速度の向きを変えるはずである。従って、上に示した実験結果、すなわち、磁場を通り抜けた原子が縦方向の速度成分を得たのは、銀の原子が電荷をもっていたためとは考えられない。

粒子と磁場との相互作用してもう一つ考えられるのは、粒子がもつ磁気モーメント (磁気双極子モーメント) が磁場から作用を受ける場合である。磁気双極子モーメントの古典的な例は、図 19.3 の左図に示す小さな磁石である。このとき、磁極の強さと両極の距離の積が磁気モーメントになる。また、これと等価なのが図 19.3 の右図に示す小さな円電流である。この場合、磁気モーメントは円の半径と電流の大きさの積に比例する。

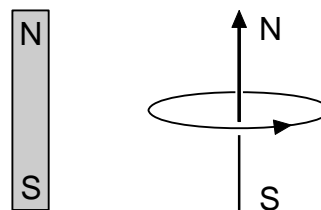


図 19.3: 磁気モーメント

磁気モーメント μ と磁束密度 B との相互作用は次の式で与えられる：

$$V_{\text{int}} = -\mu \cdot B. \quad (19.4)$$

磁場の向きが z 軸方向であるとき, $V_{\text{int}} = -\mu_z B_z$ であり, さらに, シュテルン-ゲルラッハの実験のように z 軸方向に磁場の強さが変化するとき, 位置が z と $z + dz$ における位置エネルギーの差は

$$dV = -\mu_z \frac{dB_z}{dz} dz \quad (19.5)$$

になり, 磁気モーメントには磁場から

$$F = \mu_z \frac{dB_z}{dz} \quad (19.6)$$

だけの力が z 軸方向にはたらくことになる。磁気モーメントの z 成分 μ_z が古典的に連続的な値をとるならば, それに作用する力の大きさ・向きも連続的に変化して, シュテルン-ゲルラッハの装置を通り抜けた原子は z 軸方向に, 力の大きさ・向きに応じた速度 (z 成分) の変化を受けているはずである。しかし, 実際の実験結果が示す事実は, 磁気モーメントの z 成分が正負の 2 つの値だけを取ると考えれば説明できる。

19.1.3 粒子固有のスピン角運動量

シュテルン-ゲルラッハの実験は, 銀 ($Z = 47$) の原子の他, 水素 ($Z = 1$) やナトリウム ($Z = 11$) の原子を用いても行われ, いずれの場合も, 磁気双極子モーメントが 2 つの成分をもち, それぞれ

$$\mu_z = \pm \mu_B \quad (19.7)$$

であることが確かめられた。 μ_B は ボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ばれ

$$\mu_B = \frac{eh}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} [\text{J T}^{-1}] \quad (19.8)$$

である。ここに, m は電子の質量である。この事実は, 電子が磁気モーメントをもつことを示しており, さらに, 磁気モーメントが (19.7) で表されるように 2 つの成分だけをもつことを示している。

電子の磁気モーメントは電子に固有のものであり, 電子の軌道運動に付随する軌道角運動量 l に起因する磁気モーメントではない。すなわち, 電子は固有のスピン角運動量 s をもち, 磁気モーメントはスピン角運動量に比例し

$$\boldsymbol{\mu} = g \boldsymbol{s}, \quad (19.9)$$

スピン角運動量は量子化されて, z 成分は 2 つの値だけをとると考えられる。角運動量の章で見たように, 座標軸の回転から導かれる角運動量は \hbar を単位として ($J\hbar$) $J = 0, 1, 2, \dots$ だけでなく, $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ と半奇数の大きさをとることも可能である。また, 角運動量の大きさが J であるとき, その z 成分は, 同様に \hbar を単位として ($M\hbar$), $M = J, J-1, \dots, -J$ の $2J+1$ 個の値をとり得る。これより, 電子はスピン角運動量 $J = \frac{1}{2}$ をもち, その z 成分は $M = \pm \frac{1}{2}$ の 2 つの値だけを取り得るのだと考えられる。

19.2 スピン角運動量

19.2.1 スピン波動関数

粒子固有のスピンを表す波動関数は，スピンが内部自由度であるので，座標や運動量などには依存しない。スピンの大きさは $\frac{1}{2}\hbar$ と決まっており，その z 成分は (\hbar を単位として) $m_S = \pm\frac{1}{2}$ の2つの値だけをとる。そのスピン波動関数を

$$\chi_{m_S}, \quad m_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (19.10)$$

と表すことにする。また， z 成分は2つの値をとるだけであるので，たとえば， $m_S = +\frac{1}{2}$ と $m_S = -\frac{1}{2}$ の状態を，それぞれ，列ベクトルで

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (19.11)$$

と表すと便利である。一般の場合は

$$\begin{aligned} \chi &= v(+\frac{1}{2})\chi_+ + v(-\frac{1}{2})\chi_- \\ &= v(+\frac{1}{2}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + v(-\frac{1}{2}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v(+\frac{1}{2}) \\ v(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (19.12)$$

である。すなわち， χ_+ と χ_- はスピン波動関数を表す際の基底（基底関数）になっている。

スピン角運動量の大きさが $\frac{1}{2}$ である電子の波動関数は，座標・時間に依存する波動関数 $\psi(\mathbf{x}, t)$ と合わせて

$$\psi(\mathbf{x}, t)\chi \quad (19.13)$$

と表せる。スピン波動関数 χ は2成分をもつが， $\psi(\mathbf{x}, t)$ は電子の空間・時間依存性を表す波動関数であり， $\psi(\mathbf{x}, t)$ が2つの成分を持つわけではない。

波動関数の規格化は

$$\langle \psi(\mathbf{x}, t)\chi | \psi(\mathbf{x}, t)\chi \rangle = \langle \psi(\mathbf{x}, t) | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle \langle \chi | \chi \rangle = 1 \quad (19.14)$$

と表せる。通常の座標に依存する波動関数 $\psi(\mathbf{x}, t)$ に対して，その規格化は

$$\langle \psi(\mathbf{x}, t) | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle = \int d\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) = 1 \quad (19.15)$$

を要請する。スピン波動関数 χ に対しては，

$$\langle \chi | \chi \rangle = \left(v^*(+\frac{1}{2}) \ v^*(-\frac{1}{2}) \right) \begin{pmatrix} v(+\frac{1}{2}) \\ v(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} = v^*(+\frac{1}{2})v(+\frac{1}{2}) + v^*(-\frac{1}{2})v(-\frac{1}{2}) \quad (19.16)$$

をスピン波動関数のノルムの2乗と呼ぶ。基底関数 χ_+ と χ_- に対しては

$$\begin{aligned} \langle \chi_+ | \chi_+ \rangle &= (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, & \langle \chi_- | \chi_- \rangle &= (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1, \\ \langle \chi_+ | \chi_- \rangle &= (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (19.17)$$

となり、互いに直交し、それぞれは 1 に規格化されている。スピン波動関数 χ の規格化は、(19.16) より、

$$\langle \chi | \chi \rangle = \left| v(+\frac{1}{2}) \right|^2 + \left| v(-\frac{1}{2}) \right|^2 = 1 \quad (19.18)$$

である。すなわち、電子のスピンが状態 $|\chi\rangle$ にあり、スピンの向きを測定したとき、 $m_S = \frac{1}{2}$ の状態 $|\chi_+\rangle$ に見出される確率は $|v(+\frac{1}{2})|^2$ であり、 $m_S = -\frac{1}{2}$ の状態 $|\chi_-\rangle$ に見出される確率は $|v(-\frac{1}{2})|^2$ である。

シュテルン-ゲルラッハの実験は、この 2 つの状態への移り変わりを観測しているのである。原子を構成する電子のうち、偶数個の電子は角運動量 0 を組んでいて、最後の電子がスピン $s = \frac{1}{2}$ である。電子のスピンは様々な向きをもっているが、実験装置を通過した後、確率 $|v(+\frac{1}{2})|^2$ で N 極の方へ偏向を受け、確率 $|v(-\frac{1}{2})|^2$ で S 極の方へ偏向を受けるのである。個々の電子のスピンの向きは様々であるが、平均すれば、N 極の方へ偏向を受ける電子の数と S 極の方へ偏向を受ける電子の数はほぼ等しい。

19.2.2 スピン演算子

粒子固有のスピンは、粒子の運動とは別の内部自由度であるので、その演算子は座標や運動量を用いて表すことはできない。しかし、角運動量であるので、3 つの成分があり、それを s_x, s_y, s_z とすると、角運動量の交換関係 (18.12) を満たす：

$$[s_i, s_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} s_k. \quad (19.19)$$

この交換関係は、軌道角運動量の場合と同様に次のように表されることもある：

$$\mathbf{s} \times \mathbf{s} = i\hbar \mathbf{s}. \quad (19.20)$$

また、

$$[\mathbf{s}^2, s_i] = 0 \quad (19.21)$$

が成り立ち、通常、 s^2 と s_z の同時固有関数を用いて、スピン波動関数を表すことができる。

スピン波動関数を (19.11) のように 2 成分の列ベクトルで表したとき、これに作用するスピン演算子は、 $\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma}/2$ として、(19.22) に示した 2 行 2 列の行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (19.22)$$

と表される。これをパウリ行列 (Pauli matrix) と呼ぶ。パウリ行列の交換関係は、(19.19) と (19.20) より、

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (19.23)$$

及び、

$$\boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2i\boldsymbol{\sigma} \quad (19.24)$$

となる。パウリ行列の積を計算しても、この交換関係が得られることが確かめられる。実際、たとえば、 $[\sigma_x, \sigma_y]$ は

$$\begin{aligned} [\sigma_x, \sigma_y] &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = 2i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = 2i \sigma_z \end{aligned} \quad (19.25)$$

と $2i\sigma_z$ になる。また、パウリ行列の2乗は

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19.26)$$

と2行2列の単位行列になることが簡単に確かめられる。なお、パウリ行列は、角運動量演算子 J の2次元表現である。

スピン波動関数 χ_+ と χ_- は、 s^2 と s_z の同時固有関数である。実際、

$$\begin{aligned} \sigma_z \chi_+ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z \chi_- &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (19.27)$$

となり、 χ_+ と χ_- が σ_z の固有関数になっており、その固有値が、それぞれ、 $+1$ と -1 であることがわかる。

19.3 スピン-軌道相互作用

19.3.1 スピン角運動量と軌道角運動量

水素型原子の中の電子は、固有のスピン角運動量 s と軌道運動に伴う軌道角運動量 l をもつ。電子に作用するポテンシャルは原子核の正電荷との相互作用を表すクーロンポテンシャルが主であるが、小さいながらもスピンと軌道角運動量に依存する $l \cdot s$ 型のスピン-軌道相互作用が存在する— 原子の中の電子は、正しくは相対論的な運動方程式（ディラック方程式）に従う。その非相対論的展開から、スピン-軌道相互作用が生じる—。従って、電子に対するハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad (19.28)$$

であり、ポテンシャル V は

$$V = V_C(r) + V_{LS}(r) l \cdot s \quad (19.29)$$

と表すことができる。ここに、 $V_C(r)$ と $V_{LS}(r)$ は共に座標原点からの距離だけの関数である。また、

$$l \cdot s = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z \quad (19.30)$$

である。

保存する量子数

スピン-軌道相互作用がある場合に保存する量子数を考える。保存する量子数は、ハミルトニアン H と可換であり、また、互いに交換する演算子の固有値である。まず、

$$[p^2, l^2] = [p^2, s^2] = [l^2, s^2] = [l^2, l \cdot s] = [s^2, l \cdot s] = 0 \quad (19.31)$$

が成り立つ。最初の交換関係は、軌道角運動量を座標と運動量で表せば、0 になることが容易に示せる。スピン演算子は、座標演算子や運動量演算子が作用する波動関数とは別の波動関数（スピン波動関数）に作用するので、2 番目と 3 番目の交換関係が 0 になることは直ちにわかる。残る 2 つの交換関係は、 $[l^2, l_i] = 0$ ($i = x, y, z$) と $[s^2, s_i] = 0$ ($i = x, y, z$) が成り立つので、0 になることがわかる。よって、軌道角運動量の大きさ l とスピン角運動量の大きさ $s = \frac{1}{2}$ は保存する。

スピン-軌道結合を表す演算子 $l \cdot s$ は軌道角運動量演算子の 2 乗 l^2 とスピン演算子の 2 乗 s^2 とは可換であるが、軌道角運動量の各成分、スピン角運動量の各成分とは可換ではない：

$$[l \cdot s, l_i] \neq 0, \quad [l \cdot s, s_i] \neq 0. \quad (19.32)$$

通常、角運動量演算子の z 成分の固有状態を用いるが、スピン-軌道結合 $l \cdot s$ があるとき、 l_z の固有値 m_l と s_z の固有値 m_s は保存する量子数ではない。しかし、

$$[l \cdot s, l_i + s_i] = 0 \quad (i = x, y, z) \quad (19.33)$$

は成り立つ。ここに, $\ell_i + s_i$ は, 軌道角運動量とスピン角運動量の和として定義される

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\ell} + \mathbf{s} \quad (19.34)$$

の i 成分である。これもまた角運動量演算子であるから,

$$[\mathbf{j}^2, j_i] = 0 \quad (i = x, y, z) \quad (19.35)$$

が成り立つ。 j_z の固有値は

$$m = m_\ell + m_s \quad (19.36)$$

である。また, この演算子の2乗をつくると

$$\mathbf{j}^2 = \boldsymbol{\ell}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad (19.37)$$

であるので, 次の交換関係が成り立つ:

$$[\mathbf{p}^2, \mathbf{j}^2] = [\boldsymbol{\ell}^2, \mathbf{j}^2] = [\mathbf{s}^2, \mathbf{j}^2] = 0. \quad (19.38)$$

以上より, ハミルトニアン H と可換であり, かつ互いに可換な演算子は

$$\boldsymbol{\ell}^2, \mathbf{s}^2, \mathbf{j}^2, j_z \quad (19.39)$$

であることがわかる。それぞれの固有値から, 保存する量子数は

$$\ell, s = \frac{1}{2}, j, m = m_\ell + m_s \quad (19.40)$$

である。なお, パリティは $(-1)^\ell$ であるので, パリティも保存する量子数であると言える。

スピンと軌道角運動量の合成

スピン角運動量と軌道角運動量の和 (19.34) に対応して, j をよい量子数としてもつ波動関数は, 軌道部分の波動関数とスピン波動関数から構成される:

$$\psi_{jm} = \sum_{m_\ell m_s} \langle \ell m_\ell \frac{1}{2} m_s | jm \rangle u_{\ell m_\ell}(\mathbf{x}) \chi_{m_s}. \quad (19.41)$$

ここに, $\langle \ell m_\ell \frac{1}{2} m_s | jm \rangle$ は角運動量の和を表すクレブシュ-ゴルダン係数 (Clebsch-Gordan coefficients) であり, $m_\ell + m_s = m$ でないときは0になる。あるいは, ブラベクトルの形で簡単に

$$|\ell \frac{1}{2}; jm\rangle = \sum_{m_\ell m_s} \langle \ell m_\ell \frac{1}{2} m_s | jm \rangle |\ell m_\ell\rangle |\chi_{m_s}\rangle \quad (19.42)$$

と表すことができる。なお, $|\ell \frac{1}{2}; jm\rangle$ は j が ℓ と $\frac{1}{2}$ から合成されたことを陽に表したものである。1粒子状態 (19.42) は次のような固有値をもつ:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^2 |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle &= j(j+1) |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle, \\ j_z |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle &= m |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle, \\ \boldsymbol{\ell}^2 |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle &= \ell(\ell+1) |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle, \\ \mathbf{s}^2 |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle. \end{aligned} \quad (19.43)$$

スピン角運動量の大きさは $\frac{1}{2}$ であるので, ℓ が与えられたとき, j として取り得る値は, 角運動量の合成の規則

$$|\ell - \frac{1}{2}| \leq j \leq \ell + \frac{1}{2} \quad (19.44)$$

より, 一般に,

$$j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (19.45)$$

の2通りだけである。ただし, $\ell = 0$ の場合は $j = \frac{1}{2}$ のみである。なお, クレプシュ-ゴルダン係数については, 次章で詳しく説明する。

19.3.2 電子の1粒子状態

1粒子ハミルトニアン (19.28) の固有状態は (19.42) であり, 軌道部分の波動関数を陽に書くと

$$|\ell \frac{1}{2}; jm\rangle = \sum_{m_\ell m_s} \langle \ell m_\ell \frac{1}{2} m_s | jm \rangle R_{\ell j}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) |\chi_{m_s}\rangle \quad (19.46)$$

の形に表せる。動径波動関数 $R_{\ell j}(r)$ は軌道角運動量 ℓ だけでなく, 一般に j にも依存する。ただし, 同じ ℓ をもち $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ である2つの動径波動関数は, 通常, よく似ている。違いはスピン-軌道相互作用 $V_{LS}(r) \ell \cdot s$ の強さに依存する。

波動関数 (19.46) は $\ell \cdot s$ の固有関数である。演算子 $\ell \cdot s$ は (19.37) より

$$\ell \cdot s = \frac{1}{2} (j^2 - \ell^2 - s^2) \quad (19.47)$$

と書けるので, (19.43) より,

$$\ell \cdot s |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle = f_{\ell j} |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle = \frac{1}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}) |\ell \frac{1}{2}; jm\rangle \quad (19.48)$$

が成り立つ。すなわち, $\ell \cdot s$ の固有値 $f_{\ell j}$ は, より具体的に

$$f_{\ell j} = \begin{cases} +\frac{\ell}{2} & j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\frac{\ell+1}{2} & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (19.49)$$

である。スピン-軌道相互作用には動径波動関数に作用するポテンシャル $V_{LS}(r)$ もあるので, 行列要素は

$$\langle \ell \frac{1}{2}; jm | V_{LS}(r) \ell \cdot s | \ell \frac{1}{2}; jm \rangle = f_{\ell j} \langle V_{LS} \rangle_{\ell j} \quad (19.50)$$

であり, ここに, $\langle V_{LS} \rangle_{\ell j}$ は動径波動関数についての積分

$$\langle V_{LS} \rangle_{\ell j} = \int_0^\infty r^2 dr (R_{\ell j}(r))^* V_{LS}(r) R_{\ell j}(r) = \int_0^\infty r^2 dr V_{LS}(r) |R_{\ell j}(r)|^2 \quad (19.51)$$

である。一般に, $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ の動径波動関数は良く似ているので, この動径積分は j にはあまり依存しない。また, 運動エネルギー項, 及び, 中心力ポテンシャル項の期待値も j にあま

り依存しない。よって、(19.49) より、 $\langle V_{LS} \rangle_{\ell j}$ が正であれば、 $j = \ell + \frac{1}{2}$ の状態が $j = \ell - \frac{1}{2}$ の状態よりも大きなエネルギーをもつ。動径積分が負であれば逆になる。

このように、スピン-軌道相互作用があると、 $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ の2つの状態のエネルギーが分岐する。 s 状態の場合は $\ell = 0$ であるので、 $j = \frac{1}{2}$ だけである。 p 状態の場合は $\ell = 1$ であるので、 $j = \frac{1}{2}$ と $j = \frac{3}{2}$ が現れる。同様に、 d 状態 ($\ell = 2$) の場合は $j = \frac{3}{2}$ と $j = \frac{5}{2}$ が、 f 状態 ($\ell = 3$) の場合は $j = \frac{5}{2}$ と $j = \frac{7}{2}$ が現れる。これらの状態を、それぞれ、

$$s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}, \dots \quad (19.52)$$

と表す。ナトリウムのD線を放出する p 状態は $\ell = 1$ であり、スピン角運動量との合成より、 $p_{1/2}$ と $p_{3/2}$ の状態が得られ、スピン-軌道相互作用により、わずかに異なるエネルギー準位に分岐していると考えられる。

なお、相対論的運動方程式 (ディラック方程式) を解いて得られる、水素原子における電子のエネルギー固有値は (電子の静止質量 mc^2 も加えて)

$$\begin{aligned} E_{nj} &= mc^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{\left((n-j-\frac{1}{2}) + (j+\frac{1}{2}) \sqrt{1-\alpha^2/(j+\frac{1}{2})^2} \right)^2} \right]^{1/2} \\ &= mc^2 - \frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} + \frac{mc^2\alpha^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (19.53)$$

となる。右辺2行目の第1項が静止質量、第2項が非相対論的なシュレディンガー方程式の解、第3項以降が相対論的補正になる。この式からも明らかのように、エネルギー固有値は主量子数 n だけでなく、全角運動量 j にも依存する。すなわち、非相対論的な扱いでは縮退していた状態の縮退 (たとえば、 $2p_{1/2}$ 状態と $2p_{3/2}$ 状態) が相対論的效果によって解ける。すなわち、異なるエネルギー固有値をもつ。しかし、同じ n と j の組をもつ状態の縮退 (たとえば、 $2s_{1/2}$ 状態と $2p_{1/2}$ 状態) は解けない。現実の水素原子においては、この縮退も解けていて、このエネルギーのずれはラムシフト (Lamb shift) と呼ばれ、電磁場を量子化 (量子電気力学) することによって始めて説明できる。