4.2.3 スピン–軌道相互作用

原子内においては電子の内部自由度としてのスピン角運動量と軌道角運動量の間にわずかな相互作用が存在する。これをスピン–軌道相互作用と呼ぶ。この相互作用の存在のために、スピンと軌道角運動量のそれぞれはハミルトニアンと交換せず、運動の恒量にはならない。つまり対称性の低下が起こる。このような問題の取扱いには角運動量の合成という考え方が役に立つ。この問題を対称性の利用という立場から考えてみよう。

原子においては外部から磁場をかけなくても、ゼーマン効果と同様な相互作用が存在する。原子核の周りを運動する電子を考えると、電子を止めて考えた場合、原子核の電荷が電子の周りを運動すると考えられる。つまり電子の周りに電流が流れ、そのために磁場が発生する。この磁場中のスピン磁気モーメントの向きによってエネルギーに違いが生ずる。このような効果によってスピンと軌道角運動量の間に次のように表されるスピン–軌道相互作用が生ずる。

$$H_1 = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \tag{46}$$

この相互作用がないとした場合の非摂動ハミルトニアン H_0 は、これらの粒子の軌道角運動量 $\mathbf{l}$ とスピン角運動量 $\mathbf{s}$ のそれぞれの成分と交換する。つまり、次のような交換関係が成り立つ。

$$[\ell^\alpha, H_0] = [s^\alpha, H_0] = 0, \qquad (\alpha = x, y, z) \tag{47}$$

これらの角運動量の大きさが ℓ, s である状態のエネルギー準位の縮重は $(2\ell+1)(2s+1)$ で与えられる。摂動項 (46) が存在すると (47) の交換関係はもはや成り立たない。エネルギー準位の縮退が分裂すると期待される。前のゼーマン効果の例のときに述べたように、対称性が低下しても依然として残る対称性を積極的に利用することが問題をやさしくするのに大いに役立つ。いまの場合はそれが次の全角運動量演算子 $\mathbf{j}$ である。

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

このそれぞれの角運動量成分とハミルトニアンが交換関係を満たすことを示すことができる。球対称性をもつ系でハミルトニアンと交換するのは一般に全角運動量である。スピン–軌道相互作用の存在する系の固有値問題を考えるには、状態を合成した全角運動量の大きさ j とその成分 j_z の固有値によって分類するのが便利である。つまり、角運動量の合成という考えが必要となる。全角運動量の大きさが j の値をもつ状態には $2j+1$ 重の縮退があることについてはすでに説明した。対称性が低下すると、結局残るのはこの j についての縮重だけになる。

具体的な問題として、$\ell = 1,\ s = 1/2$ の場合について考えてみよう。相互作用のない場合は $(2\ell+1)(2s+1) = 3 \times 2 = 6$ 重の縮退が存在する。この２つの角運動量の合成から、$j = 3/2, 1/2$ の２つの全角運動量の大きさが得られる。これらはそれぞれ $2j+1 = 4, 2$ 個のエネルギー準位の縮重をもつ。したがって、スピン軌道相互作用によって 6 重の縮重が 4 重と２重の縮重をもつ２つの順位に分裂することが期待される。一般に ℓ_1, ℓ_2 の２つの角運動量の合成によって、$j = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \cdots, |\ell_1 - \ell_2|$ の合成した角運動量が得られるが、状態の縮重度に関して次の関係が成り立つ。

$$(2\ell_1+1)(2\ell_2+1) = \sum_{j=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} (2j+1)$$

スピン–軌道相互作用による固有エネルギーの分裂の大きさは次のように求めることができる。(46) は、$\mathbf{j}^2$, $\mathbf{l}^2$, $\mathbf{s}^2$ のいずれとも交換するので、これらを用いて表されると想像できる。実際、次のように表すことができる。

$$\mathbf{l}\cdot\mathbf{s} = \frac{1}{2}(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) = \frac{1}{2}\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\right] \tag{48}$$

j, ℓ, s の値を代入することによってエネルギー固有値に対する補正は次のように求められる。

$$H_1 = \lambda\mathbf{l}\cdot\mathbf{s} = \begin{cases} \lambda/2, & j = 3/2 \\ -\lambda, & j = 1/2 \end{cases}$$

原子の s 状態については $\ell = 0$ であり、$j = s$ が成り立つのでこの効果は存在しない。したがって、原子の s 状態と p 状態間の光の吸収、または発光スペクトルは、この相互作用の存在のため２本に分裂することが予想される。

ここで再びゼーマン効果について考えてみよう。スピン–軌道相互作用が存在する場合には全角運動量が保存されるので磁気モーメントは $\mathbf{j}$ に比例すると考えられる。

$$\mu = -\mu_B(\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) = -g\mu_B\mathbf{j}$$

比例係数 g は磁気回転比（または、g 因子）と呼ばれる。この式を用いて、磁気モーメントと $\mathbf{j}$ との内積は次のように与えられる。

$$\mu\cdot\mathbf{j} = -g\mu_B j(j+1)$$

一方、内積の値は (48) の結果を用いて次のように表すこともできる。

$$\begin{aligned} \mu\cdot\mathbf{j} &= -\mu_B(\mathbf{l}+2\mathbf{s})\cdot\mathbf{j} = -\mu_B[j(j+1) + \mathbf{s}\cdot\mathbf{j}] \\ &= -\mu_B[j(j+1) + s(s+1) + \mathbf{l}\cdot\mathbf{s}] \\ &= -\mu_B\left\{\frac{3}{2}j(j+1) - \frac{1}{2}[\ell(\ell+1) - s(s+1)]\right\} \end{aligned}$$

これら２つの結果が等しいと置けば、g 因子が次のように求まる。

$$g = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{\ell(\ell+1) - s(s+1)}{j(j+1)}$$

$\ell = 0$、または $s = 0$ の場合には g 因子はそれぞれ g$= 2, 1$ の値となるが、一般に両方の角運動量の値が有限の値をもつ場合にはいろいろな値を取り得る。例えば、上で考えた $\ell = 1$, $s = 1/2$ のときには j の値に応じて g は次の値となる。

$$g = \begin{cases} 4/3, & j = 3/2 \text{ のとき} \\ 2/3, & j = 1/2 \text{ のとき} \end{cases}$$

j の値によって、g 因子の値がいろいろな値をもつということは、磁場をかけたときのエネルギー準位の分裂のしかたが状態によって異なることを意味する。原子の発光、吸収スペクトルにおよぼすこの影響についてさらに詳しく調べてみよう。

外部から原子に z 軸方向に大きさ B の磁場をかけたとする。$\varepsilon = \mu_B B$ とおくと、s 状態は $g = 2$ の値をもつので、2 重に縮退した状態は、j_z の固有値 $m = \pm 1/2$ に応じて元の準位から $\pm\varepsilon$ だけ分裂する。一方、スピン–軌道相互作用によって分裂した $j = 1/2, 3/2$ の状態は磁場によって次のように分裂する。

$$\Delta E_B = \begin{cases} 2\varepsilon m'/3, & (j = 1/2) \\ 4\varepsilon m'/3, & (j = 3/2) \end{cases}$$

m' は、p 状態から派生してできた j_z の固有値を表すものとする。参考のため $\lambda > 0$ の場合の準位の分裂の様子を図 4 に示した。磁場の存在によってエネルギー準位の分裂した s 状態と p 状態との間の遷移に関するスペクトルは、これらの結果を利用すると次のようになると予想される。

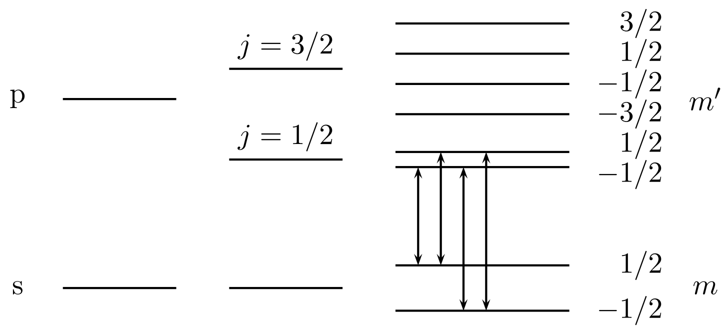

図 4: エネルギー準位の分裂

$j = 1/2$ の p 状態との間の遷移に関するスペクトルは、それぞれの状態間の遷移に対応し、4 本に分離する（図 4 を参照)。

$$\Delta E = \begin{cases} 4\varepsilon/3, & (m' = 1/2, m = -1/2) \\ 2\varepsilon/3, & (m' = -1/2, m = -1/2) \\ -2\varepsilon/3, & (m' = 1/2, m = 1/2) \\ -4\varepsilon/3, & (m' = -1/2, m = 1/2) \end{cases}$$

同様に s 状態と $j = 3/2$ の p 状態との間の遷移に関するスペクトルは、次のように 6 本に分離する。

$$\Delta E = \begin{cases} 5\varepsilon/3, & (m' = 1/2, m = -1/2) \\ \varepsilon, & (m' = 3/2, m = 1/2) \\ \varepsilon/3, & (m' = -1/2, m = -1/2) \\ -\varepsilon/3, & (m' = 1/2, m = 1/2) \\ -\varepsilon, & (m' = -3/2, m = -1/2) \\ -5\varepsilon/3, & (m' = -1/2, m = 1/2) \end{cases}$$

電子のスピンが存在するために磁場をかけることによってスペクトル線がこのような複雑な分裂を示すことを異常ゼーマン効果という。電子のスピンの存在が知られていなかったため、当初は異常と考えられた。スピンの存在がわかってしまえばもちろん「異常」ということにはならない。