

ゼーマン効果

水素型原子に一定の磁場を外部から作用させたときの電子のエネルギーを求めます。
後半では「角運動量の合成」での関係を使っています。

水素型原子があり、そこに微小な磁場が作用しているとして、ハミルトニアン演算子を作ります。原子核は固定されていて、電子だけが動いているとします。

まず、電磁場中の荷電粒子のハミルトニアンから見ていきます。このときのハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{Q}{\beta_b} \mathbf{A})^2 + Q\Phi \quad (1)$$

Φ はスカラーポテンシャル、 $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャル、 Q は電荷、 β_b は磁場の比例定数です。展開すると

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{Q}{2\beta_b m}\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} - \frac{Q}{2\beta_b m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{Q}{2\beta_b m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{Q^2}{2\beta_b^2 m}\mathbf{A}^2 + Q\Phi \\ &= \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{Q}{2\beta_b m}\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} - \frac{Q}{\beta_b m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{Q^2}{2\beta_b^2 m}\mathbf{A}^2 + Q\Phi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + i\hbar\frac{Q}{2\beta_b m}\nabla \cdot \mathbf{A} + i\hbar\frac{Q}{\beta_b m}\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{Q^2}{2\beta_b^2 m}\mathbf{A}^2 + Q\Phi \end{aligned}$$

$\hat{H}\psi$ として $\hat{\mathbf{p}}$ を作用させています。これをまともには扱わずに近似的な形にします。ここでは水素型原子に外部から磁場が作用しているとするので、クーロンポテンシャルによる

$$V_0(r) = -\alpha_e \frac{Ze^2}{r} \quad (r = |\mathbf{x}|)$$

を主な寄与として ($\mathbf{x}$ は電子の位置、 Z は原子番号、 α_e は電場の比例定数)、スカラーポテンシャルを

$$-e\Phi = V_0 - e\Phi'$$

とし、 Φ' を外部からの寄与とします。このとき近似なしのハミルトニアンを

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0$$

と設定し、これに外部からの電磁場の作用を加えます。

外部の電磁場の寄与の形を与えます。電磁場はマクスウェル方程式に従い、スカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルの形で書くと

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \Phi \right) &= -4\pi\alpha_e \rho \\ \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} + \frac{\beta_b \beta_m}{\alpha_e} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \Phi \right) &= 4\pi\beta_b \beta_m \mathbf{j} \end{aligned}$$

ρ は電荷密度、 j は電流密度です。単位系が SI なら比例定数は

$$\alpha_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad \beta_m = \frac{1}{4\pi\mu_0}, \quad \beta_b = 1, \quad \frac{\alpha_e}{\beta_m} = c^2$$

c は光速です。電磁場のゲージ変換による自由度をなくするためにクーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を使うと

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi &= -4\pi\alpha\rho \\ -\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{\beta_b\beta_m}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \Phi \right) &= 4\pi\beta \mathbf{j} \end{aligned}$$

Φ はポアソン方程式に従い、解は

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \int d^3x' \frac{\rho(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

と与えられます。このため、電磁場の発生源となる電荷分布を含まない領域では $\Phi = 0$ にできます。今は外部からの電磁場とするために原子の領域内に発生源を含む必要がないので、 $\Phi = 0$ にします。

というわけで、ここで使う電磁場は $\Phi' = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ として、粒子は電子なので $Q = -e$ とします。このときのハミルトニアン演算子は

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{\beta_b} \mathbf{A} \right)^2 + V_0 - e\Phi' \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_0 - i\hbar \frac{e}{2\beta_b m_e} \nabla \cdot \mathbf{A} - i\hbar \frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\beta_b^2 m_e} \mathbf{A}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} - i\hbar \frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\beta_b^2 m_e} \mathbf{A}^2 \\ &= \hat{H}_c - i\hbar \frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\beta_b^2 m_e} \mathbf{A}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$\hat{H}_c$ はクーロンポテンシャルを含むハミルトニアン演算子、 m_e は電子の質量です。さらに、外部の電磁場は原子内のクーロン力より弱いとして $\mathbf{A}^2$ の項は無視して (下の補足 1 参照)

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

さらに、これを一定 (一様) な磁場の場合にします。

「スピン」で示したように磁場 B が一定のとき

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A})$$

と与えられ、これによって

$$\frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} \frac{e}{\beta_b m_e} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})$$

となるので

$$\hat{H}_l = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

L は電子の角運動量です。磁場は z 軸方向のみに作用しているとして $B = Be_z$ とすれば

$$\hat{H}_l = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{2\beta_b m_e} B \hat{L}_z = \hat{H}_c + \hat{H}_l \quad (3)$$

と与えられます。この固有状態は簡単に分かります。クーロンポテンシャルを含むシュレーディンガー方程式での解は (「水素型原子」参照)

$$\hat{H}_c |n, l, m\rangle = E_n^{(c)} |n, l, m\rangle \quad (E_n^{(c)} = -\alpha_e^2 \frac{Z^2 e^4 m_e}{2\hbar^2 n^2})$$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

表記が紛らわしいですが、 m_e は電子の質量で、以降で出てくる m_e 以外の m は整数か半整数です。この固有状態 $|n, l, m\rangle$ は $\hat{L}_z$ の固有状態でもあります

$$\hat{L}_z |n, l, m\rangle = \hbar m |n, l, m\rangle$$

よって

$$\begin{aligned} \hat{H}_l |n, l, m\rangle &= \hat{H}_c |n, l, m\rangle + \hat{H}_l |n, l, m\rangle \\ &= (E_n^{(c)} + \frac{e\hbar B}{2\beta_b m_e} m) |n, l, m\rangle \\ &= (E_n^{(c)} + \hbar\omega_L m) |n, l, m\rangle \quad (\omega_L = \frac{eB}{2\beta_b m_e}) \end{aligned}$$

として、エネルギー (固有値) が求まります。 ω_L はラーモア振動数 (Larmor frequency) と呼ばれます。もしくは、ボア磁子 μ_B を使って

$$E_n(l) = E_n^{(c)} + \hbar\omega_L m = E_n^{(c)} + \mu_B B m \quad (\mu_B = \frac{e\hbar}{2\beta_b m_e}) \quad (4)$$

とも書けます。 m は $2l+1$ 個あるので、1 つの n に対して $2l+1$ 個の異なるエネルギーになり、各エネルギーの差は

$$\mu_B B \simeq 9.27 \times 10^{-24} B [\frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot \text{T}] \simeq 5.79 \times 10^{-5} B [\frac{\text{eV}}{\text{T}} \cdot \text{T}] \quad (1[\text{eV}] = 1.602 \times 10^{-19} [\text{J}])$$

J はジュール、T はテスラ、eV は電子ボルトです。Z = 1 での $E_1^{(c)}$ の値が $-13.6[\text{eV}]$ なので、 $B \simeq 10[\text{T}]$ 程度の実験においてはかなり小さな値です。

エネルギーに対応する各固有状態がどのようなになるのかは単純で、分離した各固有状態が $\mu_B B$ の間隔で $2l + 1$ 個に並ぶだけです。いくつか具体的にしておきます。固有状態は n, l, m で指定できるので、どの状態かを (n, l, m) と書きます。 $n = 1$ では $l = m = 0$ しか取れないので磁場があっても $(n, l, m) = (1, 0, 0)$ のエネルギーは $E_1^{(c)}$ のままです。 $n = 2$ では $l = 0, 1$ が取れ、磁場がないと $(2, 0, 0), (2, 1, \pm 1), (2, 1, 0)$ は同じエネルギー $E_2^{(c)}$ です (縮退している)。磁場があるときは今の結果から

$$\begin{aligned} l = 0 & \quad (2, 0, 0) : E_2^{(c)} \\ l = 1 & \quad (2, 1, 1) : E_2^{(c)} + \mu_B B \\ & \quad (2, 1, 0) : E_2^{(c)} \\ & \quad (2, 1, -1) : E_2^{(c)} - \mu_B B \end{aligned}$$

として、 $l \neq 0$ において m で区別される状態が、異なるエネルギーを持ちます。このように、磁場がないときは $n = 2$ に対して $l = 0, 1$ で指定される状態はどの m でも同じエネルギー $E_2^{(c)}$ だったのが、 m によって区別されるエネルギーになっています。 $n = 3$ では $l = 0, 1, 2$ が取れ、それぞれの状態は

$$\begin{aligned} l = 0 & \quad (3, 0, 0) : E_3^{(c)} \\ l = 1 & \quad (3, 1, 1) : E_3^{(c)} + \mu_B B \\ & \quad (3, 1, 0) : E_3^{(c)} \\ & \quad (3, 1, -1) : E_3^{(c)} - \mu_B B \\ l = 2 & \quad (3, 2, 2) : E_3^{(c)} + 2\mu_B B \\ & \quad (3, 2, 1) : E_3^{(c)} + \mu_B B \\ & \quad (3, 2, 0) : E_3^{(c)} \\ & \quad (3, 2, -1) : E_3^{(c)} - \mu_B B \\ & \quad (3, 2, -2) : E_3^{(c)} - 2\mu_B B \end{aligned}$$

として、 m の区別に対して $l = 2$ では 5 個のエネルギーに分離します。同じエネルギーを持っている状態で並べれば

$$\begin{aligned} E_3^{(c)} + 2\mu_B B & : (3, 2, 2) \\ E_3^{(c)} + \mu_B B & : (3, 1, 1), (3, 2, 1) \\ E_3^{(c)} & : (3, 0, 0), (3, 1, 0), (3, 2, 0) \\ E_3^{(c)} - \mu_B B & : (3, 1, -1), (3, 2, -1) \\ E_3^{(c)} - 2\mu_B B & : (3, 2, -2) \end{aligned}$$

これを見ると、 $(3, l, m)$ と $(3, l', m)$ が同じエネルギーを持っているのが分かります。これは (4) から、 m の値のみで $E_n^{(c)}$ からのズレを与えているので、 l が異なっても m が同じなら同じズレを与えるためです。なので、これは一般的な性質で、 $(n, l, m), (n, l', m)$ ($l \neq l'$) に対して同じエネルギーになります。

求められたように、水素型原子に外部から一様な磁場を加えると、 n, l, m で指定される電子の状態のエネルギーは $E_n^{(c)}$ からズレます。縮退で言えば、磁場がないときは l と m に対して縮退していた固有状態が、磁場があると m に対する縮退がなくなり異なるエネルギー固有値を持った固有状態へ分離するということです。このように磁場を加えることでエネルギー（原子から放出される光のエネルギー、原子のスペクトル）が分離することをゼーマン効果 (Zeeman effect) と言い、今のようにスピンを考慮しない場合を正常ゼーマン効果 (normal Zeeman effect)、次に見るようにスピンを考慮した場合を異常ゼーマン効果 (anomalous Zeeman effect) と言います。

異常という単語がついていますが、歴史的な理由でしかありません。ゼーマン効果はスピンが理解される以前から実験で確認されていた現象で (ゼーマンによる発見が 1896 年)、正常ゼーマン効果は古典的な軌道角運動量の類推で説明できます。しかし、スピンの寄与が現われる異常ゼーマン効果にはスピンの考えが必要になるために、当時は説明ができませんでした (原子内のスピンの寄与が打ち消しあわない原子での実験で正常と異常の違いが現れる)。このため正常と異常として区別され、現在でもその呼び名が使われています。

異常ゼーマン効果を求めるために、電子のスピン $1/2$ の寄与をハミルトニアン演算子に加えます。「スピン」で触れたように、スピンと磁場の相互作用による項は角運動量演算子の項をスピン演算子に変えれば作れます。 $\hat{L}$ をスピン s による固有値を持つスピン演算子 $\hat{S}$ に置き換え、係数 g をつけて

$$\frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \Rightarrow \frac{e}{2\beta_b m_e} g \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

g は g 因子で、電子では $g = 2$ です。これを (3) にくっつけて

$$\hat{H}_{l+s} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$$

磁場は z 方向のみとして

$$\hat{H}_{l+s} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \alpha_e \frac{Ze^2}{r} + \frac{eB}{2\beta_b m_e} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = \hat{H}_c + \hat{I}_{l+s} \quad (5)$$

これがスピンを加えた場合になります。

スピンは軌道角運動量のようにユークリッド空間で与えられる量ではないので、スピン演算子はユークリッド空間の量に対応する演算子とは交換させます (スピン演算子はスピンの状態によるベクトル空間にのみ作用する)。そうすると、 $\hat{S}_z$ と $\hat{H}_c, \hat{L}_z$ は交換し、 $\hat{H}_0, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ は同時固有状態を持つので、それを

$$|l, m_l, m_s\rangle = |l, m_l\rangle \otimes \left|\frac{1}{2}, m_s\right\rangle$$

とします。 $-l \leq m_l \leq l$, $m_s = \pm 1/2$ です。全部書くなら $|l, 1/2, m_l, m_s\rangle$ ですが、表記を簡単にするために $1/2$ を省いています。この状態は、それぞれの演算子に対して

$$\begin{aligned} \hat{L}_z |l, m_l, m_s\rangle &= \hbar m_l |l, m_l, m_s\rangle, \quad \hat{L}^2 |l, m_l, m_s\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |l, m_l, m_s\rangle &= \hbar m_s |l, m_l, m_s\rangle, \quad \hat{S}^2 |l, m_l, m_s\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |l, m_l, m_s\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |l, m_l, m_s\rangle \end{aligned}$$

$\hat{H}_c$ でのエネルギーの区別を表す n を加えることで (角運動量演算子の作用は n とは無関係)

$$\hat{H}_c|n, l, m_l, m_s\rangle = E_n^{(c)}|n, l, m_l, m_s\rangle$$

よって

$$\begin{aligned}\hat{H}_{l+s}|n, l, m_l, m_s\rangle &= \hat{H}_c|n, l, m_l, m_s\rangle + \hat{I}_{l+s}|n, l, m_l, m_s\rangle \\ &= \hat{H}_c|n, l, m_l, m_s\rangle + (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)|n, l, m_l, m_s\rangle \\ &= (E_n^{(c)} + \frac{e\hbar B}{2\beta_b m_e}(m_l + 2m_s))|n, l, m_l, m_s\rangle \\ &= (E_n^{(c)} + \mu_B B(m_l + 2m_s))|n, l, m_l, m_s\rangle\end{aligned}\tag{6}$$

となり、 m_l と m_s によって $E_n^{(c)}$ からズレます。

今のエネルギーのズレは $m_s = \pm 1/2$ から

$$m_l + 2m_s = m_l \pm 1$$

による間隔で与えられます。例えば、 $n = 1$ では $l = 0, m_l = 0$ から、 (n, l, m_l, m_s) として

$$\begin{aligned}(1, 0, 0, \frac{1}{2}) &: E_1^{(c)} + \mu_B B \\ (1, 0, 0, -\frac{1}{2}) &: E_1^{(c)} - \mu_B B\end{aligned}$$

$n = 2$ では

$$\begin{aligned}l = 0 \quad (2, 0, 0, \frac{1}{2}) &: E_1^{(c)} + \mu_B B \\ (2, 0, 0, -\frac{1}{2}) &: E_1^{(c)} - \mu_B B \\ l = 1 \quad |2, 1, 1, \frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} + 2\mu_B B \\ (2, 1, 0, \frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} + \mu_B B \\ (2, 1, -1, \frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} \\ (2, 1, 1, -\frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} \\ (2, 1, 0, -\frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} - \mu_B B \\ (2, 1, -1, -\frac{1}{2}) &: E_2^{(c)} - 2\mu_B B\end{aligned}$$

同じエネルギーを持った状態で並べれば

$$\begin{aligned}
E_2^{(c)} + 2\mu_B B &: (2, 1, 1, \frac{1}{2}) \\
E_2^{(c)} + \mu_B B &: (2, 0, 0, \frac{1}{2}), (2, 1, 0, \frac{1}{2}) \\
E_2^{(c)} &: (2, 1, -1, \frac{1}{2}), (2, 1, 1, -\frac{1}{2}) \\
E_2^{(c)} - \mu_B B &: (2, 0, 0, -\frac{1}{2}), (2, 1, 0, -\frac{1}{2}) \\
E_2^{(c)} - 2\mu_B B &: (2, 1, -1, -\frac{1}{2})
\end{aligned}$$

となっています。

軌道角運動量との類推からだけを見るとスピンの寄与はここまでですが、特殊相対性理論（もしくは実験結果）を考慮するとスピンの寄与がもう 1 つ出てきます。それを見るために、微細構造 (fine structure) について簡単に触れます。

量子力学でのシュレーディンガー方程式にはスピンの含まれていませんが、特殊相対性理論を考慮すると自然とスピンが入ってきます。そのときのシュレーディンガー方程式をディラック方程式と言います。そして、特殊相対性理論は粒子の速度が光速より十分遅いとしたとき（非相対論的近似、非相対論的極限）、力学に対応します。なので、クーロンポテンシャルを含むディラック方程式でも同じ近似を行うことで、非相対論的な領域での水素型原子の電子のハミルトニアン演算子に対応したものが求まるはずですが。この近似において電子の速度 v 、光速 c による v^2/c^2 までは残したとき（微小量の 2 次までを無視しない）、クーロンポテンシャルを含むディラック方程式のハミルトニアン演算子は

$$\hat{H}_{\text{rel}} \simeq \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_0 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3c^2} + \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2c^2}\alpha_e Z e^2 \delta^3(\mathbf{r}) + \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_0}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

となります。 V_0 はクーロンポテンシャルです。第 3 項以降が相対論的な寄与として新しく出てくる項で、第 3 項は運動エネルギーへの寄与、第 4 項はダーウィン項 (Darwin term) と呼ばれるクーロンポテンシャルへの寄与になっています。

ここでの話で必要なのは第 5 項で、軌道角運動量とスピンの内積になっているので、この項は軌道角運動量とスピンの相互作用によってエネルギーが生じていることを表しています。このため、スピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction) と呼ばれ、外部の磁場がなくても発生するスピンによる寄与です。ちなみに、原子において電子が静止していて原子核が動いているとしても同じ形を導出できます。しかし、特殊相対性理論を考慮しないと $1/2$ だけ異なった式になります。この影響をトーマス歳差 (Thomas precession) と言い、トーマスはディラック方程式が出てくる前の 1925 年にこの結果を示しました。

3 つの項による寄与は $E_n^{(c)}$ からのズレを作り（磁場なしでズレを作る）、そのことを微細構造と呼んでいます。微細構造定数はこのときの係数として出てくるために、そう呼ばれています。

というわけで、スピン軌道相互作用まで考慮した場合を見ていきます。他の相対論的な項は無視して、ハミルトニアン演算子を

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \frac{e}{2\beta_b m_e} B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (\xi(r) = \frac{\alpha_e}{2m_e^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3})$$

と与えます。ここで問題になるのが第 3 項が内積になっていることです。内積には z 成分以外が含まれているために、解として角運動量演算子の z 成分の固有状態が使えなくなります。なので、摂動論による近似計算を行います。摂動論は主要部分に小さな寄与が加わっているとするので、第 2 項と第 3 項の大小関係がどうなっている

かで場合分けが必要になります。大小関係は外部の磁場の強さで決まるので、磁場が強い場合と弱い場合として求めます。

スピン軌道相互作用が無視できるほどに磁場が強ければ (5) になるだけなので、スピン軌道相互作用を完全に無視できない程度に磁場が強いとします (強さの関係は下の補足 2 参照)。なので、 $\hat{H}_c + \hat{I}_{l+s}$ にスピン軌道相互作用が摂動として加わっているとして、1 次近似を求めます。

ハミルトニアン演算子が $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ となっていて、 $\hat{H}_0$ の固有値 $E_n^{(0)}$ と固有状態 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ が分かっているとき、 $\hat{H}$ の固有値 E_n の 1 次近似は

$$E_n \simeq E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

と与えられます。今の $E_n^{(0)}$ は (6)、 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ は $|n, l, m_l, m_s\rangle$ なので、エネルギーは

$$\begin{aligned} E_n^{(strong)} &\simeq \langle n, l, m_l, m_s | (\hat{H}_c + \hat{I}_{l+s}) | n, l, m_l, m_s \rangle + \langle n, l, m_l, m_s | \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= E_n^{(c)} + \mu_B B (m_l + 2m_s) + E_n^{(1)} \end{aligned}$$

と近似されます。

$E_n^{(1)}$ を求めます。動径方向はクーロン力のみときと変わらないので、位置 $\mathbf{x}$ の固有状態を挟んで動径方向の波動関数 $R_{nl}(r)$ ($r = |\mathbf{x}|$) にすれば

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \int d^3x \langle n, l, m_l, m_s | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) |R_{nl}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \langle l, m_l, m_s | \theta, \phi \rangle \langle \theta, \phi | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | l, m_l, m_s \rangle \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) |R_{nl}(r)|^2 \langle l, m_l, m_s | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | l, m_l, m_s \rangle \end{aligned}$$

r 積分だけを取り出したかったので、角度部分はいじらずに戻しています。角運動量演算子の x, y 成分の z 成分の固有状態による期待値は 0 で (「角運動量演算子」参照)、 $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ は $|l, m_l, m_s\rangle$ に対して個別に作用するので

$$\langle l, m_l, m_s | \hat{L}_x \hat{S}_x | l, m_l, m_s \rangle = \langle l, m_l | \hat{L}_x | l, m_l \rangle \langle \frac{1}{2}, m_s | \hat{S}_x | \frac{1}{2}, m_s \rangle = 0$$

このため

$$\begin{aligned} \langle l, m_l, m_s | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | l, m_l, m_s \rangle &= \langle l, m_l, m_s | (\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z) | l, m_l, m_s \rangle \\ &= \langle l, m_l, m_s | \hat{L}_z \hat{S}_z | l, m_l, m_s \rangle \\ &= \hbar^2 m_l m_s \end{aligned}$$

r 積分は、「水素型原子での位置の期待値」で求めてるように

$$\begin{aligned}\eta_{nl} &= \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) |R_{nl}(r)|^2 = \frac{\alpha_e Z e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty dr \frac{1}{r} |R_{nl}(r)|^2 = \frac{\alpha_e Z e^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \\ &= \frac{\alpha_e Z e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{2Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3 l(l+1)(2l+1)}\end{aligned}\quad (7)$$

a_0 はボーア半径です。 α を微細構造定数とすると

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\alpha_e e^2}{\hbar c}, \quad a_0 = \frac{1}{\alpha_e} \frac{\hbar^2}{e^2 m_e} \\ \alpha &= \frac{\hbar}{m_e c} \frac{\alpha_e e^2 m_e}{\hbar^2} = \frac{\hbar}{m_e c a_0} \\ \frac{\alpha_e e^2}{a_0} &= \alpha_e e^2 \frac{\alpha_e e^2 m_e}{\hbar^2} = \frac{\alpha_e^2 e^4}{\hbar^2} m_e = \frac{\alpha_e^2 e^4}{c^2 \hbar^2} m_e c^2 = \alpha^2 m_e c^2\end{aligned}$$

となっているので

$$\frac{\alpha_e Z e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{2Z^3}{a_0^3} = Z^4 \frac{\alpha_e e^2}{a_0} \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 a_0^2} \frac{1}{\hbar^2} = Z^4 \alpha^2 m_e c^2 \frac{\alpha^2}{\hbar^2} = \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{\hbar^2}$$

もしくは、 $E^{(c)}$ を使って

$$\frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{\hbar^2} \frac{1}{2n^2} = \left(\frac{Z\alpha}{\hbar}\right)^2 \frac{Z^2 \alpha_e^2 e^4}{\hbar^2 c^2} \frac{m_e c^2}{2n^2} = \left(\frac{Z\alpha}{\hbar}\right)^2 \frac{Z^2 \alpha_e^2 e^4}{\hbar^2} \frac{m_e}{2n^2} = -\left(\frac{Z\alpha}{\hbar}\right)^2 E_n^{(c)}$$

と書くこともできるので

$$\eta_{nl} = \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^3} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)} = -2 \left(\frac{Z\alpha}{\hbar}\right)^2 E_n^{(c)} \frac{1}{n} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)}$$

よって

$$\begin{aligned}E_n^{(1)} &= \eta_{nl} \langle l, m_l, m_s | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | l, m_l, m_s \rangle = \hbar^2 \eta_{nl} m_l m_s = \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{n^3} \frac{m_l m_s}{l(l+1)(2l+1)} \\ &= -\frac{2(Z\alpha)^2 E_n^{(c)}}{n} \frac{m_l m_s}{l(l+1)(2l+1)}\end{aligned}$$

となり

$$E_n^{(strong)} \simeq E_n^{(c)} + \mu_B B(m_l + 2m_s) + \hbar^2 \eta_{nl} m_l m_s$$

このように、スピン軌道相互作用を無視したり十分小さいとしたときでのエネルギーのズレをパッシェン・バック効果 (Paschen-Back effect) と呼びます。

今度は $\hat{I}_{l+s}$ を摂動として扱う程に磁場が弱い場合を求めます。このときでは $\hat{H}_c + \hat{I}_{ls}$ が主要部分になるので、これの固有状態が必要になります。なんとなく予想できるように、それは $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ とした $\hat{J}_z$ での固有状態 $|(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle$ です。この状態は角運動量演算子 $\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ に対して

$$\hat{J}_z |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle = \hbar m_j |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle$$

$$\hat{J}^2 |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle$$

$$\hat{L}^2 |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle, \quad \hat{S}^2 |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |(l, \frac{1}{2})j, m_j\rangle$$

となっていますが、 $\hat{L}_z, \hat{S}_z$ の固有状態にはなっていません。 j, m_j は

$$j = l \pm \frac{1}{2}, \quad -j \leq m_j \leq j$$

スピン軌道相互作用は

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$$

$$= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$$

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

と変形できるので、固有状態になっています。

$\hat{H}_c$ のエネルギーの n をくっつけて $|n, j, m_j\rangle$ (省いてますが j に含まれる l の依存性もあることに注意) と書くことにして、1 次近似でのエネルギーは

$$\begin{aligned} E_n^{(weak)} &\simeq \langle n, j, m_j | (\hat{H}_c + \hat{I}_{ls}) | n, j, m_j \rangle + \langle n, j, m_j | \hat{I}_{l+s} | n, j, m_j \rangle \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \langle n, j, m_j | (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | n, j, m_j \rangle \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \langle n, j, m_j | (\hat{J}_z + \hat{S}_z) | n, j, m_j \rangle \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \hbar m_j + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \langle n, j, m_j | \hat{S}_z | n, j, m_j \rangle \end{aligned}$$

$E_{n,j}^{(ls)}$ は下の補足 2 で求めています

$$E_{n,j}^{(ls)} = \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} = -\frac{(Z\alpha)^2}{n} E_n^{(c)} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \quad (l \neq 0)$$

となっています。 $l=0$ では 0 です。

$\hat{S}_z$ の項はウィグナー・エッカルトの定理での射影定理を使って求められます。射影定理はベクトル演算子 $\hat{T}_q$ ($q = \pm 1, 0$) と角運動量演算子 $\hat{A}$ によって

$$\langle j', m' | \hat{T}_q | j, m \rangle = \frac{\langle j, m | \hat{A} \cdot \hat{T} | j, m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j', m' | \hat{A}_q | j, m \rangle$$

$|j, m\rangle$ は $\hat{A}_z$ の固有状態です。ベクトル演算子の基底は spherical basis になっています。これを今の場合に当てはめれば、 $\hat{T}_0 = \hat{T}_z$ なので

$$\langle n, j, m_j | \hat{S}_z | m, j, m_j \rangle = \frac{\langle n, j, m_j | \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} | n, j, m_j \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle n, j, m_j | \hat{J}_z | n, j, m_j \rangle = \frac{\langle n, j, m_j | \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} | n, j, m_j \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \hbar m_j$$

内積は

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}^2 + \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{S}}^2 + \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{J}}^2 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{S}}^2$$

なので

$$\begin{aligned} \langle n, j, m_j | \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{J}} | n, j, m_j \rangle &= \frac{1}{2} \langle n, j, m_j | (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2) | n, j, m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}) \end{aligned}$$

となり

$$\langle n, j, m_j | \hat{S}_z | m, j, m_j \rangle = \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} \hbar m_j$$

よって、1 次近似は

$$\begin{aligned} E_n^{(weak)} &\simeq E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \hbar m_j + \frac{eB}{2\beta_b m_e} \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} \hbar m_j \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{e\hbar B}{2\beta_b m_e} (1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)}) m_j \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \frac{e\hbar B}{2\beta_b m_e} g_j m_j \\ &= E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \mu_B B g_j m_j \end{aligned} \tag{8}$$

g_j は補正が入った g 因子です。 $l = 0$ なら

$$g_j(l=0) = 1 + 1 = 2$$

となり、電子の g 因子になります。

$E_{n,j}^{(ls)}$ は m_j を含まないので、 m_j でのエネルギーのズレを見るときは関係しません。なので、 m_j によるエネルギーの差は $\mu_B B g_j$ です。 m_j で区別すると $2j+1$ 個に分離しますが、今は $j = l \pm 1/2$ として 2 つの j が取れます。つまり、スピンの寄与として、 $j = l + 1/2$ での固有状態、 $j = l - 1/2$ での固有状態として分離し、それぞれが $2j+1 = 2l \pm 1 + 1$ 個のエネルギーに分離します。

$j = l + 1/2$ では、 m_j が $-l - 1/2$ から $l + 1/2$ の範囲なので、 (n, j, m_j) として

$$(n, l + \frac{1}{2}, m_j) \Rightarrow (n, l + \frac{1}{2}, -l - \frac{1}{2}), (n, l + \frac{1}{2}, -l + \frac{1}{2}), \dots, (n, l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}), (n, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2})$$

これらに対応するエネルギーは

$$g_{l+1/2} = 1 + \frac{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})} = 1 + \frac{l + \frac{3}{2}}{2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})} = 1 + \frac{1}{2l+1} = \frac{2l+2}{2l+1}$$

から、エネルギーの差を

$$\mu_B B \frac{2l+2}{2l+1}$$

としながら並んでいて

$$\begin{aligned} m_j = l + \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \mu_B B \frac{2l+2}{2l+1} (l + \frac{1}{2}) \\ m_j = l - \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \mu_B B \frac{2l+2}{2l+1} (l - \frac{1}{2}) \\ \vdots \\ m_j = -l + \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} - \mu_B B \frac{2l+2}{2l+1} (l - \frac{1}{2}) \\ m_j = -l - \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} - \mu_B B \frac{2l+2}{2l+1} (l + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

$j = l - 1/2$ では

$$g_{l-1/2} = 1 + \frac{(l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})} = 1 - \frac{1}{2l+1} = \frac{2l}{2l+1}$$

となるので

$$\begin{aligned} m_j = l - \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \mu_B B \frac{2l}{2l+1} (l - \frac{1}{2}) \\ m_j = l - \frac{3}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} + \mu_B B \frac{2l}{2l+1} (l - \frac{3}{2}) \\ \vdots \\ m_j = -l + \frac{3}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} - \mu_B B \frac{2l}{2l+1} (l - \frac{3}{2}) \\ m_j = -l + \frac{1}{2} : E_n^{(c)} + E_{n,j}^{(ls)} - \mu_B B \frac{2l}{2l+1} (l - \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

となり、エネルギーの差は

$$\mu_B B \frac{2l}{2l+1}$$

として並んでいます。

・補足 1

ハミルトニアン演算子 (2) での A^2 の項の大きさを比較します。定数の磁場のとき $A = B \times r/2$ なので

$$\begin{aligned} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla &= (B_y z - B_z y) \frac{\partial}{\partial x} + (B_z x - B_x z) \frac{\partial}{\partial y} + (B_x y - B_y x) \frac{\partial}{\partial z} \\ &= B_x (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) + B_y (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) + B_z (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \\ &= \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) \end{aligned}$$

を使うと、ベクトル計算の関係から

$$\frac{e^2}{2\beta_b^2 m_e} A^2 = \frac{e^2}{8\beta_b^2 m_e} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = \frac{e^2}{8\beta_b^2 m_e} (\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2)$$

よって、ハミルトニアン演算子は

$$\hat{H}_0 - i\hbar \frac{e}{\beta_b m_e} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\beta_b^2 m_e} A^2 = \hat{H}_0 - \frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{e^2}{8\beta_b^2 m_e} (\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2) = \hat{H}_0 + \hat{I}_1 + \hat{I}_2$$

$\hat{I}_1$ と $\hat{I}_2$ の大きさを比較します。角運動量演算子 $\hat{L}^2$ の固有値は $\hbar^2$ に比例するので A の項の $\hat{L}$ は $\hbar$ とし、 A^2 の項での位置はボーア半径 a_0 になっているとして

$$\begin{aligned} \hat{I}_1 &= \frac{e}{2\beta_b m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \simeq \frac{e\hbar}{2\beta_b m_e} |\mathbf{B}| \\ \hat{I}_2 &= \frac{e^2}{8\beta_b^2 m_e} (\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2) \simeq \frac{e^2}{8\beta_b^2 m_e} \mathbf{B}^2 a_0^2 \end{aligned}$$

そうすると

$$\frac{\hat{I}_2}{\hat{I}_1} \simeq \frac{ea_0^2}{4\hbar\beta_b} |\mathbf{B}|$$

単位系を SI にすれば

$$\beta_b = 1$$

$$a_0 \simeq 5.3 \times 10^{-11} [\text{m}]$$

$$\hbar \simeq 1.05 \times 10^{-34} [\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$e \simeq 1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$$

なので

$$\hat{I}_2 = \frac{ea_0^2}{4\hbar\beta_b} |\mathbf{B}| \hat{I}_1 \simeq \frac{1.6 \times 28 \times 10^{-41}}{4.2 \times 10^{-34}} |\mathbf{B}| \hat{I}_1 \simeq \hat{I}_1 |\mathbf{B}| \times 10^{-6}$$

磁場の単位はテスラ $[T] = [kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}]$ です。外部の磁場が $10^6 [T]$ 程度だと A の項に比べて A^2 の項は無視できませんが、実験で使う磁場はそんなとんでもない大きさではないので、十分無視できます (医療機器の MRI は $5 [T]$ 前後、現在の実験技術で作れる最大が $1000 [T]$ 程度)。

・補足 2

スピン軌道相互作用のエネルギー $E_{n,j}^{(ls)}$ を求めます。 $E_{n,j}^{(ls)}$ は

$$\begin{aligned} E_{n,j}^{(ls)} &= \langle n, j, m_j | \hat{I}_{rs} | n, j, m_j \rangle \\ &= \langle n, j, m_j | \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, j, m_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle n, j, m_j | \xi(r) (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) | n, j, m_j \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \langle n, j, m_j | \xi(r) | n, j, m_j \rangle \end{aligned}$$

$l=0$ では $j=1/2$ なので、スピン軌道相互作用による寄与は 0 になります。このため、 $l \neq 0$ とします。 $j = l \pm 1/2$ を入れれば

$$\begin{aligned} l + \frac{1}{2} : j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} &= (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} = l \\ l - \frac{1}{2} : j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} &= (l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} = -l - 1 \end{aligned}$$

後は残っている $\xi(r)$ の期待値を求めればいいです。

$|n, j, m_j\rangle$ での角度部分は軌道角運動量 l とスピン $1/2$ による角運動量演算子 $\hat{\mathbf{J}}$ の固有状態なので、極座標の角度 θ, ϕ によって

$$\begin{aligned} \psi(\theta, \phi; j = l \pm \frac{1}{2}, m_j) &= \langle \theta, \phi | j, m_j \rangle \\ &= \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m_j+1/2}(\theta, \phi) \begin{vmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{vmatrix} \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m_j-1/2}(\theta, \phi) \begin{vmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Y は球面調和関数、 $|1/2, \pm 1/2\rangle$ は $\hat{S}_z$ の固有状態です (「正の整数と $1/2$ によるクレブシュ・ゴルダン係数」参照)。動径方向の n は何も変更されていないので、動径方向の波動関数 $R_{n,l}$ がそのまま使えて

$$\Psi(r, \theta, \phi; n, j = l \pm \frac{1}{2}, m_j) = \langle r, \theta, \phi | n, j, m_j \rangle = R_{n,l}(r) \psi(\theta, \phi; j = l \pm \frac{1}{2}, m_j)$$

そうすると、3次元の位置 $\mathbf{x}$ の状態を挟んで

$$\begin{aligned} \langle n, j, m_j | \xi(r) | n, j, m_j \rangle &= \int d^3x \langle n, j, m_j | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \xi(r) | n, j, m_j \rangle \quad (r = |\mathbf{x}|) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) |R_{n,l}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi(\theta, \phi; j = l \pm \frac{1}{2}, m_j)|^2 \\ &= \eta_{nl} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi(\theta, \phi; j = l \pm \frac{1}{2}, m_j)|^2 \end{aligned}$$

η_{ml} は (7) から

$$\eta_{ml} = \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^3} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)} = -2 \left(\frac{Z\alpha}{\hbar} \right)^2 E_n^{(c)} \frac{1}{n} \frac{1}{l(l+1)(2l+1)}$$

となっています。球面調和関数の直交関係は

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi (Y_{l',m'}(\theta, \phi))^* Y_{l,m}(\theta, \phi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm'}$$

となっており、 $|1/2, \pm 1/2\rangle$ も

$$\langle \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} | \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \rangle = 1, \quad \langle \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} | \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \rangle = 0$$

となっているので

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi(\theta, \phi; j = l \pm \frac{1}{2}, m_j)|^2 = \frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1} + \frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1} = 1$$

よって、1 次近似におけるスピン軌道相互作用による寄与は、 $l \neq 0$ として

$$\begin{aligned} E_{n,j}^{(ls)} &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \langle n, j, m_j | \xi(r) | n, j, m_j \rangle \\ &= \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \\ &= - \frac{(Z\alpha)^2}{n} E_n^{(c)} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \end{aligned}$$

$j = l \pm 1/2$ とすれば

$$\begin{aligned} E_{n,l+1/2}^{(ls)} &= \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{2n^3} \frac{l}{l(l+1)(2l+1)} = - \frac{(Z\alpha)^2}{n} E_n^{(c)} \frac{l}{l(l+1)(2l+1)} \\ E_{n,l-1/2}^{(ls)} &= \frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{2n^3} \frac{-l-1}{l(l+1)(2l+1)} = - \frac{(Z\alpha)^2}{n} E_n^{(c)} \frac{-l-1}{l(l+1)(2l+1)} \end{aligned}$$

と書けます。この結果から、スピン軌道相互作用による $E_n^{(c)}$ からのズレは n の増加で減り、 Z の増加で増加するのが分かります。

今の結果から、磁場とスピン軌道相互作用項の大きさを見積れます。 l を含まない部分を $n = 2$ ($l = 0$ では $E_{n,j}^{(ls)} = 0$ だから) にして、単位系は SI(磁場の単位はテスラ T) で計算してみると

$$\frac{(Z\alpha)^4 m_e c^2}{2n^3} \simeq \frac{Z^4}{16} \left(\frac{1}{137} \right)^4 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2 [\text{J}] \simeq 1.5 \times 10^{-23} Z^4 [\text{J}]$$

軌道角運動量と磁場の項は大雑把には

$$\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \simeq 9.3 \times 10^{-24} \frac{\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{\hbar} \Rightarrow 9.3 \times 10^{-24} B [\text{J}]$$

なので、 $B \gg Z^4 [\text{T}]$ であれば、スピン軌道相互作用を無視できる磁場の大きさになっていると言えます。