6/6 第10回 201810869 永井るい

スピンとパウリ行列

角運動量の固有状態として j が整数のものは前節の球面調和関数として具体化されたが、$j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots$（半奇整数という）の系列のものは現れなかった。これに対応する角運動量は、スピンとよばれる内部座標に対応すると考えられる。歴史的には原子のスペクトルの解釈のためにパウリにより最初に現象論的に導入され、後にディラックにより、相対論（特殊相対論）と整合的な波動方程式（ディラック方程式）を導入することで理論としても満足な形でその存在が理解された。ここでは角運動量の量子化則を満たす角運動量として議論する。
特にここでは $j=s=1/2$ である最も単純でかつ最も重要なスピン $s=1/2$ とよばれる角運動量に限り具体的に議論する。ここでは $\mathbb{J}=\mathbb{S}$ と書く。

$$\mathbb{S}^2|s,m\rangle = s(s+1)|s,m\rangle,\quad s=1/2$$

$$S_z|s,+\tfrac{1}{2}\rangle = +\hbar\tfrac{1}{2}|s,+\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$S_z|s,-\tfrac{1}{2}\rangle = -\hbar\tfrac{1}{2}|s,-\tfrac{1}{2}\rangle \qquad \psi = (|+\rangle, |-\rangle) \qquad |s,\pm s\rangle = |\pm\rangle$$

ここで

$$\mathbb{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma},\quad \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} \text{ とすれば } \begin{matrix} \langle +|\hat{\sigma}_z|+\rangle = 1 \\ \langle -|\hat{\sigma}_z|-\rangle = -1 \end{matrix}$$

$$\psi = (|+\rangle, |-\rangle),\quad \psi^\dagger = \begin{pmatrix} \langle +| \\ \langle -| \end{pmatrix} \text{ として}$$

$$\psi^\dagger\hat{\sigma}_z\psi = \begin{pmatrix} \langle +|\hat{\sigma}_z|+\rangle & \langle +|\hat{\sigma}_z|-\rangle \\ \langle -|\hat{\sigma}_z|+\rangle & \langle -|\hat{\sigma}_z|-\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \sigma_z$$

上昇、下降演算子の行列要素は

$$\langle s,+\tfrac{1}{2}|S_+|s,-\tfrac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{(\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2})(\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}+1)} = \hbar$$

$$\langle s,-\tfrac{1}{2}|S_-|s,+\tfrac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{(\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2})(\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}+1)} = \hbar$$

$$\psi^\dagger = \begin{pmatrix} \langle +| \\ \langle -| \end{pmatrix} \qquad \psi = (|+\rangle, |-\rangle)$$

$(\hat{\sigma}_\pm = \hat{\sigma}_x \pm i\hat{\sigma}_y)$ として

$$\langle -|\hat{\sigma}_-|+\rangle = 2 \qquad \langle +|\hat{\sigma}_+|+\rangle = \langle -|\hat{\sigma}_+|-\rangle = 0 \qquad \psi^\dagger\hat{\sigma}_+\psi = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle +|\hat{\sigma}_+|-\rangle = 2 \qquad \langle +|\hat{\sigma}_-|+\rangle = \langle -|\hat{\sigma}_-|-\rangle = 0 \qquad \psi^\dagger\hat{\sigma}_-\psi = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\psi^\dagger\hat{\sigma}_x\psi = \frac{1}{2}(\psi^\dagger\hat{\sigma}_+\psi + \psi^\dagger\hat{\sigma}_-\psi) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_x$$

$$\psi^\dagger\hat{\sigma}_y\psi = \frac{1}{2i}(\psi^\dagger\hat{\sigma}_+\psi - \psi^\dagger\hat{\sigma}_-\psi) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_y$$

パウリ行列

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

パウリ行列とその性質

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

$$\mathrm{Tr}\,\sigma_i = 0$$

$$\sigma_i \sigma_j = \begin{cases} \sigma_0 & i = j \\ i\epsilon_{ijk}\sigma_k & i \neq j \end{cases} \qquad \sigma_0 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

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

$$\sigma_i^2 = \sigma_0$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0, \quad i \neq j \qquad \{a_i, a_j\} = 2\delta_{ij}\sigma_0$$

★一般に 2×2 行列 A は次のように展開できる

$$A = \sum_{i=0}^{3} A_i \sigma_i, \quad A_i = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\,A\sigma_i$$

★2つの3次元ベクトル $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$ に対して

$$(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v})\sigma_0 + i(\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{\sigma}$$

$$\because (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = u_i\sigma_i v_i\sigma_j = \left(\sum_{i=j} + \sum_{i\neq j}\right) u_i v_j \sigma_i \sigma_j$$

$$= \sum_i u_i v_i \sigma_i^2 + \sum_{i\neq j} u_i v_j \sigma_i \sigma_j = (\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v})\sigma_0 + i\sum_{ijk} u_i v_j \epsilon_{ijk}\sigma_k$$

例えば $H = -\mu\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}$ としたとき

$$\mathrm{Tr}H = -\mu\boldsymbol{B}\cdot\mathrm{Tr}\boldsymbol{S} = 0$$

であるからそのエネルギーを E_1, E_2 としたとき、$E_1 + E_2 = 0$ であり、$E_1 = -E_2 = E$ とすれば

$$H^2 = E^2 = \mu^2\hbar^2 B^2/4$$

よって固有値は $E_\pm = \pm\mu\hbar|\boldsymbol{B}|/2$ となる。

スピン軌道関数

この内部自由度を考えると原子内の電子の波動関数は次のようにスピノルとよばれる2成分の量となる。

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi(\mathbb{r},+) \\ \psi(\mathbb{r},-) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} |\psi(+)\rangle \\ |\psi(-)\rangle \end{pmatrix}$$

ここで $\tau = (\mathbb{r}, \sigma)$, $\sigma = \pm$ とまとめて書いて

$$\psi(\tau) = \psi(\mathbb{r}, \sigma)$$

なおスピン軌道関数の内積は

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_\sigma \int d\mathbb{r}\, \psi^*(\mathbb{r},\sigma)\phi(\mathbb{r},\sigma) = \sum_\sigma \langle \psi(\sigma) | \phi(\sigma) \rangle$$

規格直交化されたスピン軌道関数 $\psi_J(\tau)$ は

$$\langle \psi_J | \psi_{J'} \rangle = \sum_\sigma \int d\mathbb{r}\, \psi_J^*(\mathbb{r},\sigma)\psi_{J'}(\mathbb{r},\sigma) = \delta_{JJ'}$$

$$\sum_J \psi_J(\tau)\psi_J^*(\tau') = \delta(\mathbb{r}-\mathbb{r}')\delta_{\sigma\sigma'}, \quad \tau = (\mathbb{r},\sigma), \quad \tau' = (\mathbb{r}', \sigma')$$

ゼーマン項がある場合

スピンに依存しない部分のハミルトニアンを $H_0(\mathbb{r})$ として、スピン軌道関数 $|\psi\rangle$ に関するシュレディンガー方程式は次の形となる。

$$H(\mathbb{r})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad H(\mathbb{r}) = H_0(\mathbb{r}) - \mu_S \cdot \mathbb{B} = H_0(\mathbb{r}) - (g\mu_B/\hbar)\mathbb{B}\cdot\mathbb{S}$$

この場合 波動関数を次のような変数分離形に仮定し

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi(\mathbb{r},+) \\ \psi(\mathbb{r},-) \end{pmatrix} = \psi(\mathbb{r})|\chi\rangle = \psi(\mathbb{r})\begin{pmatrix} \chi(+) \\ \chi(-) \end{pmatrix}$$

$$\psi(\mathbb{r},\sigma) = \psi(\mathbb{r})\chi(\sigma)$$

$|\chi\rangle$ を $\mathbb{S}\cdot\mathbb{B}$ の次のような固有状態にとる。

$$\mathbb{B}\cdot\mathbb{S}|\chi_\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\mathbb{B}||\chi_\pm\rangle \qquad |\chi_+\rangle = \begin{pmatrix} \chi_+(+) \\ \chi_+(-) \end{pmatrix} \quad |\chi_-\rangle = \begin{pmatrix} \chi_-(+) \\ \chi_-(-) \end{pmatrix}$$

以前の計算から $\mu_S \cdot \mathbb{B}|\chi_\pm\rangle = \pm|\chi_\pm\rangle\frac{g\mu_B}{2}$

よって空間部分を $H_0\psi_j(\mathbb{r}) = E_j\psi_j(\mathbb{r})$ と H_0 の固有状態にとれば

$$H(\mathbb{r})|\psi_{j,\pm}\rangle = E_{j,\pm}|\psi_{j,\pm}\rangle \qquad |\psi_{j,\pm}\rangle = \begin{pmatrix} \psi_j(\mathbb{r})\chi_\pm(+) \\ \psi_j(\mathbb{r})\chi_\pm(-) \end{pmatrix}$$

$$E_{j,\pm} = E_j \pm g\mu_B/2$$

スピン軌道相互作用がある場合

ディラック方程式から非相対論的極限をとることでスピン磁気モーメントが得られることは以前議論したが、同様に次のスピン軌道相互作用も非相対論的極限をとることで得られ、重い原子において重要な役割を果たす。

$$H_{SO} = f(r)\,\mathbb{S}\cdot\mathbb{L}, \quad f: 実$$

中心力ポテンシャル $V(r)$ 中

$$f(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}$$

時間反転対称性とクラマース縮退

前節の計算により明らかに磁場ゼロ $\mathbb{B}=0$ の場合、全系のエネルギー固有値は全て2重に縮退する。実は、この計算はスピンに依存する相互作用があっても時間反転対称性と呼ばれる対称性があれば常に引き継がれる性質であり、この縮退をクラマース縮退とよぶ。

時間反転対称性を定義する時間反転操作とは次のものを指す。

$$\Theta = i\sigma_2 K = JK \quad , \quad J = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

ここで K は複素共役演算子であり σ_2 はスピン空間に作用する。このようなユニタリ変換に追加して複素共役を考える変換を反ユニタリ(Anti-Unitary)変換と呼ぶ。

なお $\quad \Theta^2 = -1$

$$\Theta^2 = KJKJ = J^2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}^2 = -\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = -1$$

時間反転操作の下での変換性

$$\mathbb{r} \mapsto \mathbb{r}' = \Theta \mathbb{r} \Theta^{-1} = J(\mathbb{r})^* J^{-1} = \mathbb{r}$$

$$\mathbb{P} \mapsto \mathbb{P}' = \Theta \mathbb{P} \Theta^{-1} = J(\mathbb{P})^* J^{-1} = (-i\hbar\nabla)^* = i\hbar\nabla = -\mathbb{P}$$

$$\mathbb{L} \mapsto \mathbb{L}' = \Theta \mathbb{L} \Theta^{-1} = (\Theta \mathbb{r} \Theta^{-1}) \times (\Theta \mathbb{P} \Theta^{-1}) = \mathbb{r} \times (-\mathbb{P}) = -\mathbb{L}$$

$$\mathbb{S} \mapsto \mathbb{S}' = \Theta \mathbb{S} \Theta^{-1} = -\mathbb{S} \quad (\text{スピン}1/2)$$

$$S_1 \mapsto S_1' = \frac{\hbar}{2}(i\sigma_2)(\sigma_1)^*(-i\sigma_2) = \frac{\hbar}{2}(\sigma_2)(\sigma_1)(\sigma_2) = \frac{\hbar}{2}\sigma_2 i\sigma_3 = \frac{i^2\hbar}{2}\sigma_1 = -S_1$$

$$S_2 \mapsto S_2' = \frac{\hbar}{2}(i\sigma_2)(\sigma_2)^*(-i\sigma_2) = \frac{\hbar}{2}(\sigma_2)(-\sigma_2)(\sigma_2) = -\frac{\hbar}{2}\sigma_2^3 = -\frac{\hbar}{2}\sigma_2 = -S_2$$

$$S_3 \mapsto S_3' = \frac{\hbar}{2}(i\sigma_2)(\sigma_3)^*(-i\sigma_2) = \frac{\hbar}{2}(\sigma_2)(\sigma_3)(\sigma_2) = \frac{\hbar}{2}i\sigma_1\sigma_2 = \frac{i^2\hbar}{2}\sigma_3 = -S_3$$

時間反転不変な系

$$\Theta H \Theta^{-1} = JH^*J^{-1} = H$$

スピン軌道相互作用は時間反転対称性を保存する：時間反転不変な系の典型例

$$H_{SO} \mapsto \Theta H_{SO} \Theta^{-1} = f^*(\mathbb{r})(-\mathbb{S})\cdot(-\mathbb{L}) = H_{SO}$$

クラマース縮退

時間反転対称性 $\quad [H, \Theta] = \Theta H - H\Theta = 0$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad H|\psi^\Theta\rangle = E|\psi^\Theta\rangle$$

$$|\psi^\Theta\rangle \equiv \Theta|\psi\rangle \qquad \Theta H|\psi\rangle = H\Theta|\psi\rangle = E\Theta|\psi\rangle$$

$|\Psi\rangle, |\Psi^\Theta\rangle$: 縮退　ただし $|\psi^\Theta\rangle \propto |\psi\rangle$ でなければ

$\langle\psi^\Theta|\psi\rangle = 0$　直交しているので異なる状態