No.

Date 量子力学3 第10回

201810861 高瀬 皓介

- 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，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）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。

ここでは，$j=s=\frac{1}{2}$である最も単純かつ最も重要なスピン$s=\frac{1}{2}$とよばれる角運動量について具体的に議論する。ここでは，$J=S$とかく。

$$S^2|s,m\rangle = s(s+1)|s,m\rangle \qquad s=\frac{1}{2}\ ,\ [S^2,S_z]=0$$

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

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

$$|s,\pm s\rangle = |\pm\rangle$$

ここで，$S=\frac{\hbar}{2}\sigma$ $\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat\sigma_x \\ \hat\sigma_y \\ \hat\sigma_z \end{pmatrix}$ とすれば $\langle +|\hat\sigma_z|+\rangle = 1$

$\langle -|\hat\sigma_z|-\rangle = -1$

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

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

※ $\langle -|\hat\sigma_z|+\rangle$，$\langle +|\hat\sigma_z|-\rangle$ の非対角項は0になる。

導かれた行列 σ_z をパウリ行列という。

上昇，下降演算子の行列要素は，

$$\langle jm+1|J_+|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}$$

$$\langle jm-1|J_-|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}$$

ここで，$s=j=\frac{1}{2}$，$m=\pm\frac{1}{2}$ であるから，

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

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

$(\hat\sigma_\pm = \hat\sigma_x \pm i\hat\sigma_y)$ として，

$$\langle -|\hat\sigma_-|+\rangle = 2\ ,\quad \langle +|\hat\sigma_+|+\rangle = \langle -|\hat\sigma_+|-\rangle = 0$$

$$\langle +|\hat\sigma_+|-\rangle = 2\ ,\quad \langle +|\hat\sigma_-|+\rangle = \langle -|\hat\sigma_-|-\rangle = 0$$

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

$$\psi^\dagger\hat\sigma_+\psi = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},\quad \psi^\dagger\hat\sigma_-\psi = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\langle +| \\ \langle -|\end{pmatrix}\hat\sigma_x(|+\rangle,|-\rangle) = \psi^\dagger\hat\sigma_x\psi = \frac{1}{2}(\psi^\dagger\hat\sigma_+\psi + \psi^\dagger\hat\sigma_-\psi) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \sigma_x$$

$$\| $$

$$\begin{pmatrix} \langle +|\hat\sigma_x|+\rangle & \langle +|\hat\sigma_x|-\rangle \\ \langle -|\hat\sigma_x|+\rangle & \langle -|\hat\sigma_x|-\rangle \end{pmatrix} \qquad \psi^\dagger\hat\sigma_y\psi = \frac{1}{2i}(\psi^\dagger\hat\sigma_+\psi - \psi^\dagger\hat\sigma_-\psi) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \sigma_y$$

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

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

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

実際に計算してみる。

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

同様に計算すると、

$$\sigma_y \sigma_z = i\sigma_x, \quad \sigma_z \sigma_y = -i\sigma_x, \quad \sigma_z \sigma_x = i\sigma_y, \quad \sigma_x \sigma_z = -i\sigma_y$$

したがって、

$$\sigma_i^2 = \sigma_0$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 0, \quad (i \neq j)$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}\sigma_0$$

一般に、2×2行列 A は次のように展開できる。

$$A = A_0\sigma_0 + A_1\sigma_x + A_2\sigma_y + A_3\sigma_z = \sum_{i=0}^{3} A_i \sigma_i$$

$$A_i = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\,A\sigma_i$$

このことを確認してみる。

[i] $j=0$ の場合、

$$\mathrm{Tr}A = \mathrm{Tr}\,A_0\sigma_0 = 2A_0$$

[ii] $j \neq 0$ の場合

$$\mathrm{Tr}A\sigma_j = \mathrm{Tr}\sum_{i=1}^{3} A_i\sigma_i\sigma_j = \mathrm{Tr}\,A_j\sigma_j^2 = 2A_j$$

$i=j$ 以外は0になって消える。

No.

Date

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

$$\mathbb{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix},\ \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix},\quad \mathbb{u}\cdot\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} u_z & u_x - iu_y \\ u_x + iu_y & -u_z \end{pmatrix}$$

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

$$\because (\mathbb{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})\cdot(\mathbb{v}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = u_i\sigma_i v_j\sigma_j$$

$$= \left(\sum_{i=j} + \sum_{i\neq j}\right) u_i v_j \sigma_i\sigma_j$$

$$= \sum_{i=j} \underbrace{u_i v_i \sigma_i^2}_{u_i v_i \sigma_0} + \sum_{i\neq j} u_i v_j \underbrace{\sigma_i\sigma_j}_{i\varepsilon_{ijk}\sigma_k}$$

$$= (\mathbb{u}\cdot\mathbb{v})\sigma_0 + i\underbrace{\sum_{ijk} u_i v_j \varepsilon_{ijk}\sigma_k}$$

$i=j$などを含めても0になるから問題ない。

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

(例) $H = -\mu\mathbb{B}\cdot\mathbb{S}$ としたとき,

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

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

$$E^2 = H^2 = \left(\tfrac{1}{2}\mu\hbar\mathbb{B}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right)\cdot\left(\tfrac{1}{2}\mu\hbar\mathbb{B}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right)$$
$$= \frac{1}{4}(\mu\hbar)^2\mathbb{B}^2\cdot\sigma_0$$
$$= \mu^2\hbar^2\mathbb{B}^2/4$$

よって,固有値は, $E_\pm = \pm\mu\hbar|\mathbb{B}|/2$ 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呼ばれる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, $\tau = (\mathbb{r},\sigma)$, $\sigma = \pm$ とまとめて書くと,

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

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,

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

No.
Date

$$\sum_j \psi_j(\tau)\psi_j^*(\tau') = \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})\delta_{\sigma\sigma'}, \quad \tau = (\mathbf{r},\sigma), \quad \tau' = (\mathbf{r}',\sigma') \quad \text{完全性}$$

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$H_0(\mathbf{r})$として，スピン軌道関数$|\psi\rangle$に関するSchrödinger eq.は次の形となる。

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

この場合波動関数を次のような変数分離形に仮定し

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

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

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

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

以前の計算から，

$$\mu_s\cdot\mathbf{B}|\chi_\pm\rangle = \pm|\chi_\pm\rangle g\mu_B/2$$

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

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

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

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。

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

※トポロジカル絶縁体で重要！

中心力ポテンシャル$V(r)$の中

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

- 時間反転対称性とクラマース縮退

明らかに磁場$\mathbf{B}=0$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，この性質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は次のようなものを指す。

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

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。

$$\theta^2 = -1$$

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

時間反転操作下での変換性

$$\mathbb{r} \to \mathbb{r}' = \theta \mathbb{r} \theta^{-1} = J(\mathbb{r})^* J^{-1} = \mathbb{r} \quad (\text{even})$$

$$\mathbb{p} \to \mathbb{p}' = \theta \mathbb{p} \theta^{-1} = J(\mathbb{p})^* J^{-1} = (-i\hbar\nabla)^*$$
$$= i\hbar\nabla = -\mathbb{p} \quad (\text{odd})$$

$$\mathbb{L} \to \mathbb{L}' = \theta \mathbb{L} \theta^{-1} = (\theta \mathbb{r} \theta^{-1}) \times (\theta \mathbb{p} \theta^{-1})$$
$$= \mathbb{r} \times -\mathbb{p}$$
$$= -\mathbb{L} \quad (\text{odd})$$

$$\mathbb{S} \to \mathbb{S}' = \theta \mathbb{S} \theta^{-1} = -\mathbb{S} \quad (\text{スピン}\tfrac{1}{2}) \quad (\text{odd})$$

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

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

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

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。

$$H_{so} \to \theta H_{so} \theta^{-1} = f^*(\mathbb{r})(-\mathbb{S}) \cdot (-\mathbb{L}) = H_{so}$$

- クラマース縮退

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

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \ \to \ H|\psi^\theta\rangle = E|\psi^\theta\rangle$$

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

$|\psi\rangle, |\psi^\theta\rangle$ 縮退? → Yes. 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

なおかつ、同じエネルギーをもつ

→ クラマース縮退

(証明1)

$$\langle \psi | \psi^\theta \rangle = (\langle \psi_+|, \langle \psi_-|)(i\sigma_2)K \begin{pmatrix} |\psi_+\rangle \\ |\psi_-\rangle \end{pmatrix} = (\langle\psi_+|,\langle\psi_-|)\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}\begin{pmatrix}|\psi_+^*\rangle\\|\psi_-^*\rangle\end{pmatrix}$$

$$= (\langle\psi_+|,\langle\psi_-|)\begin{pmatrix}|\psi_-^*\rangle\\ -|\psi_+^*\rangle\end{pmatrix} = \langle\psi_+|\psi_-^*\rangle - \langle\psi_-|\psi_+^*\rangle$$

$$\langle\psi_-|\psi_+^*\rangle = \langle\psi_+^{**}|\psi_-^*\rangle = \langle\psi_+|\psi_-^*\rangle$$

$$= \int d\mathbf{r}\,[\psi_+^*(\mathbf{r})\psi_-^*(\mathbf{r}) - \psi_-^*(\mathbf{r})\psi_+^*(\mathbf{r})] = 0$$

(証明2)

$$\langle\psi|\psi^\theta\rangle = \langle\psi|J\psi^*\rangle = \langle J\psi|J^2\psi^*\rangle = -\langle J\psi|\psi^*\rangle$$

$$= \langle(\psi^*)^*|(J\psi)^*\rangle$$

$$= -\langle\psi|J\psi^*\rangle$$

$$\rightarrow\ = 0$$

一般に、$\langle a|b\rangle = \int d\mathbf{r}\, a^*(\mathbf{r})b(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}\,(b(\mathbf{r})^*)^* a^*(\mathbf{r}) = \langle b^*|a^*\rangle$

$\langle a|b\rangle = \langle Ua|Ub\rangle$

※ U: ユニタリ演算子

$U^+U = UU^+ = 1$