

第 2 章

量子力学

2.1 量子力学の基本的な考え方

Newton 力学やそれを拡張した相対論的力学では、働く力と初期条件さえわかればその後の物体の運動は完全に予測できた。しかし原子や電子などの微視的な対象の運動を記述する際にはこれらの力学は不適である。このような微視的な対象を記述する際に用いられるのが量子力学である。量子力学における基礎的な概念をいくつか紹介する。

- 物理状態: Hilbert 空間ⁱの元
- 物理量: Hermite 演算子
- 測定値: 物理量の固有値

古典力学との決定的な違いは、物理量が演算子で表されるということである。以上の概念についておさらいしておこう。

物理状態 $|\psi\rangle$ は Hilbert 空間の元であり、定義からその線形結合もまた Hilbert 空間の元である。Schrödinger 表示において、物理状態の時間発展は、

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.1)$$

ただし、 $\hat{H}$ はハミルトニアンである。ハットは演算子であることを示すが、付けたり付けなかったりする。文脈で判断しよう。さて、ハミルトニアンが時間に依存しない場合、(2.1) の形式的な解は以下のように書ける。

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle, \quad \hat{U}(t, 0) \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \quad (2.2)$$

ここで $\hat{U}(t, 0)$ は時間発展演算子という。

(2.1) では抽象的な状態ベクトルを用いた表示であるため、もう少し直感的な形へと表示を変えよう。座標表示へと切り替える方法として、両辺に $\langle \mathbf{r} |$ を作用させれば良い。すると (2.1) は次のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

ⁱ 数学的な Hilbert 空間の定義は、完備距離空間 (= ノルムが収束する、距離が必ず定義できる) である内積空間である。内積空間はベクトル空間の中に定義される

$\psi(\mathbf{r}, t)$ は**波動関数**ⁱⁱであり、ハミルトニアンは $\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ のように、位置演算子と運動量演算子の関数である。座標表示においては位置演算子は $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ 、運動量演算子は $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ である。ⁱⁱⁱ質量 m である粒子のハミルトニアンは、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ として、

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

であった。これらをそれぞれ演算子に置き換えて (2.3) に代入すれば量子力学へと移行できる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

(2.5) は **Schrödinger 方程式**であり、非相対論的な量子力学の基礎方程式である。

その他の物理量の演算子として、エネルギーは

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.6)$$

とすれば良い。

(2.5) の解は一般に複素関数となる。観測可能な物理量は実数であるべきなため、波動関数自体は直接観測できない。実際に観測されるのは波動関数の絶対値の2乗である。ではこの量は何を意味するのか。波動関数の絶対値の2乗に対する標準的な考え方は、**確率解釈**と**波束の収縮**である。

確率解釈では、

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

で定められる $\rho(\mathbf{r}, t)$ は粒子が $\mathbf{r}$ から $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ に観測される**確率密度**を表すと考える。従って、波動関数は以下のように規格化されるべきである。

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \quad (2.8)$$

これを状態ベクトルで表すと、

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1 \quad (2.9)$$

$$\langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t, 0) \hat{U}(t, 0) | \psi(0) \rangle = 1 = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle$$

$$\hat{U}^\dagger(t, 0) \hat{U}(t, 0) = \hat{1}$$

$$\hat{U}^\dagger(t, 0) = \hat{U}^{-1}(t, 0) \quad (2.10)$$

のように変形できることから、時間発展演算子はユニタリ演算子であることがわかる。これによりもう一つわかることがある。それは**波動関数の全体に定数 (複素数でも良い) がかかってもそれは同じ状態をあらわす**ことである。ノルムが変わっても規格化で意味を成さないことはもとより、全体に $e^{i\theta}$ がかかって位相がずれても同じ状態ということである。すなわち波動関数の位相は観測量ではない。ただし、2つの状態を重ね合わせた際の**位相差**は観測可能量である。

また、確率密度関数は以下のように**確率の保存**を満足しなくてはならない。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.11)$$

ⁱⁱ 個人的にこの呼び方はあんまり好きではない。波というイメージでは限界が生じる。状態関数なんかがいいんじゃないかと思う。

ⁱⁱⁱ わざわざ座標表示において、と書いたのは表示が変わればこれらの演算子の形式も変わるためである。

ここで $j(\mathbf{r}, t)$ は確率流密度であり,

$$j(\mathbf{r}, t) \equiv -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \{\nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)\} \psi(\mathbf{r}, t)] \quad (2.12)$$

で与えられる. これは確率密度関数を時間で偏微分し, それに対して Schrödinger 方程式を適用してやれば導出できる. ただしポテンシャルが実関数であるときのみであることに注意しよう.

波束の収縮とは, 観測していない状態では波動関数は空間に広がって存在しているが, 観測した時点で重ね合わせの状態から局在した一つの状態へと移行することである.

はじめに量子力学では物理量は演算子として表され, 測定値はその固有値として表れることを説明した. ある物理量の演算子が $\hat{\Omega}$ で与えられ, 固有値が ω_n であるとき, 固有方程式は次のようになる.

$$\hat{\Omega}|\phi_n\rangle = \omega_n|\phi_n\rangle \quad (2.13)$$

ただし $|\phi_n\rangle$ は ω_n に対する固有状態である. 量子力学における物理量は Hermite 演算子の中でも特に**オブザーバブル**と言われ, オブザーバブルの固有状態は一般に以下を満たす. 固有状態の組を $\{|\psi_n\rangle\}$ と表すと,

$$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (2.14)$$

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = \hat{1} \quad (2.15)$$

第1式は, 異なる固有値に属する固有状態は直交する, ある固有値に属する固有状態が複数ある場合は, その部分空間内で直交基底をとることができる. 第2式は, 固有状態が Hilbert 空間の完全系となることを示す. 以上から一般の物理状態はある物理量に関する固有状態で展開することができて,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t)|\phi_n\rangle \quad (2.16)$$

$$a_n(t) = \langle\phi_n|\psi(t)\rangle \quad (2.17)$$

として表せる.^{iv} また, 規格化条件から,

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_m \sum_n \langle\phi_m|a_m^*(t)a_n(t)|\phi_n\rangle = \sum_n |a_n(t)|^2 = 1 \quad (2.18)$$

これより, 物理量 $\hat{\Omega}$ を測定したとき, ω_n が観測される確率は $|a_n(t)|^2$ であることが結論づけられる. また, 物理量 $\hat{\Omega}$ の期待値は,

$$\langle\psi(t)|\hat{\Omega}|\psi(t)\rangle = \sum_n |a_n(t)|^2 \omega_n \equiv \langle\hat{\Omega}\rangle \quad (2.19)$$

Hermite 演算子の一般的な性質として, その固有値は必ず実数となる. 従って期待値も実数である. これは観測可能な量が実数であることに一致する. 固有値が連続的な値をとる場合は総和は積分に置き換わる.

次にハミルトニアンが時間に依存する場合を考えよう. このとき, (2.1) の両辺を時間で積分すると,

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t')|\psi(t')\rangle dt \quad (2.20)$$

^{iv} Fourier 級数展開と同じような考え方である.

これを (2.1) の右辺に代入し逐次積分していくと次のようになる.

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0)|\psi(0)\rangle \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, 0) &= I + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) \\ &= T \left[I + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) \right] \\ &\equiv T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t') dt' \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで T は時間順序積であり, 演算子の積を時間の遅い方順に左から右へと並べ替える操作である. ハミルトニアンが時間ごとで非可換の場合は時間順序積が必要だが, 異なる時刻のハミルトニアンが可換である場合は, 時間発展演算子は

$$\hat{U}(t, 0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t') dt' \right] \quad (2.23)$$

となる.

ここまでは物理状態が時間に依存して変化するとして考えてきたが, 異なる方法で量子力学を記述することもできる. **Heisenberg 表示**においては物理状態は時間に依存せず常に一定である. 代わりに演算子を,

$$\hat{\Omega}_H(t) \equiv \hat{U}^\dagger(t, 0) \hat{\Omega} \hat{U}(t, 0) \quad (2.24)$$

$\hat{\Omega}$ は Schrödinger 表示における演算子であり, それをユニタリ変換したような形となっている. ハミルトニアンが陽に時間依存しない場合, $\hat{\Omega}_H(t)$ は,

$$i\hbar \frac{d\hat{\Omega}_H(t)}{dt} = [\hat{\Omega}_H(t), \hat{H}] \quad (2.25)$$

である **Heisenberg の運動方程式**に従って時間発展する. Heisenberg 表示は Schrödinger 表示に比べて直感的であり, 古典力学との対応もしやすい.

時間依存の摂動を扱う場合には**相互作用表示**を用いたほうが記述しやすい. ハミルトニアンが

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.26)$$

で与えられているとする. ただし $\hat{H}_0$ は無摂動ハミルトニアンで時間に非依存, $\hat{V}(t)$ は摂動ハミルトニアンで $\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \hat{V}(t) = 0$ を満たすとする. 相互作用表示における物理状態は,

$$|\psi(t)_I\rangle \equiv \exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) |\psi(t)\rangle \quad (2.27)$$

とする. また,

$$V_I(t) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) V(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \quad (2.28)$$

として, 物理状態の時間発展を

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)_I\rangle = V_I(t) |\psi(t)_I\rangle \quad (2.29)$$

この形式解は,

$$|\psi(t)_I\rangle = \hat{U}_I(t, 0)|\psi(0)_I\rangle, \quad \hat{U}_I(t, 0) \equiv T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_I(t') dt' \right] \quad (2.30)$$

となる. これより, 摂動ハミルトニアンのみを考慮すれば良くなる.

S 行列というものを

$$\hat{S} \equiv \hat{U}_I(\infty, -\infty) = T \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_I(t') dt' \right) \quad (2.31)$$

と定義する. これを用いると, ある始状態 $|\psi_i\rangle$ から終状態 $|\psi_f\rangle$ への遷移確率振幅は,

$$S_{fi} = \langle \psi_f | \hat{S} | \psi_i \rangle \quad (2.32)$$

で与えられ, **S 行列要素**と呼ぶ.

相互作用表示における演算子は,

$$\Omega_I(t) \equiv \exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \Omega \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \quad (2.33)$$

で定義し,

$$i\hbar \frac{d\Omega_I(t)}{dt} = [\Omega_I(t), \hat{H}_0] \quad (2.34)$$

に従って時間発展する.

ここまで様々な表示を紹介したが, これらは全て物理的に等価であり, 得られる結論は全て同じである.

N 個の粒子が存在する系への拡張は, N 個の波動関数についての Schrödinger 方程式を考えれば良いわけではなく, あくまでも $3N$ 次元の空間上での一つの波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ で記述される. この波動関数の従う Schrödinger 方程式は,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.35)$$

となる. ただし ∇_i は $\mathbf{r}_i$ に作用する微分演算子である. 同種粒子系を考えると, 量子力学的に2つの粒子を区別することは原理的に不可能である. これを**不可弁性**と言う. 便宜的に粒子に番号を振り, i 番目と j 番目の位置を入れ替える演算子を $\hat{P}_{ij}$ と定義すると, $\hat{P}_{ij}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ は不可弁性から元と同じ状態を表す. 従って定数 α を用いて,

$$\hat{P}_{ij}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \alpha \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.36)$$

となる. これより, 入れ替えの演算子を2回作用させると元と同じ状態になることから,

$$\hat{P}_{ij}^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \alpha^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.37)$$

となることから, $\alpha = \pm 1$ ということがわかる. 2粒子の入れ替えに対しての固有値によって粒子は2種類に分類でき, $\alpha = +1$ の粒子を **Bose 粒子**, $\alpha = -1$ の粒子を **Fermi 粒子**という. この違いにより粒子の従う統計性が異なる.

2.2 Schrödinger 方程式の解

ハミルトニアンが時間に依存しないとき、(2.5) は変数分離法で解くことができる。従って、ハミルトニアンについての固有値方程式を解けばよく、

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

を考えればよい。ただし実際に解く際は適切な境界条件を定めることで解を得る。

(2.38) の解が求まれば、その線形結合で任意の非定常状態を得ることができる。従って、

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.39)$$

となる。エネルギー固有値が連続的な場合は和を積分に置き換えれば良い。

ある物理量 $\hat{\Omega}$ がハミルトニアンと可換なとき、すなわち

$$[\hat{H}, \hat{\Omega}] = 0 \quad (2.40)$$

を満たすとき、ハミルトニアンの固有関数 $\varphi_n(\mathbf{r})$ に対して、

$$\hat{H}\hat{\Omega}\varphi_n(\mathbf{r}) = \hat{\Omega}\hat{H}\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\hat{\Omega}\varphi_n(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

となり、 $\hat{\Omega}\varphi_n(\mathbf{r})$ もまたハミルトニアンの固有関数となる。これが $\varphi_n(\mathbf{r})$ と異なる状態を表すとき、この固有値には縮退が存在するという。保存量の存在 (対称性の存在) が縮退の起源となる。また、一般に可換なオブザーバブルには同時固有状態が存在する。

ハミルトニアンと物理量 $\hat{\Omega}$ が可換であるようなとき、 $\hat{\Omega}$ を生成子とする変換でハミルトニアンは、

$$\hat{H}' = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} a \hat{\Omega}\right) \hat{H} \exp\left(\frac{i}{\hbar} a \hat{\Omega}\right) \quad (a \text{ は実定数}) \quad (2.42)$$

へと移される。しかし、 $[\hat{H}, \hat{\Omega}] = 0$ であるため、ハミルトニアンは変換の下で不変となる。すなわち保存量となっている。

以下いくつか具体的な例について復習しよう。

2.3 水素様原子

原点に電荷 Ze を持つ原子核が存在し、その周りに電子がクーロンポテンシャルを受けて運動している系での時間に依存しない Schrödinger 方程式は、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

ただし電子の質量は原子核に比較して十分重いので、電子の質量を換算質量と見なしても問題ない。この方程式の解法については別資料にまとめてあるので参考にしてもらいたい。

ハミルトニアンに可換な演算子として、

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}) + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (2.44)$$

がある。 $\hat{\mathbf{R}}$ はランゲ-レンツ-パウリベクトル (Runge-Lenz-Pauli Vector) と言う。角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ と併せて以下の交換関係を満たす。

$$[\hat{L}^i, \hat{L}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} L^k \quad (2.45)$$

$$[\hat{R}^i, \hat{R}^j] = -\frac{2i\hbar}{m_e} \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} L^k H \quad (2.46)$$

$$[\hat{L}^i, \hat{R}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} R^k \quad (2.47)$$

ただし ε^{ijk} は完全反対称テンソルで $\varepsilon^{123} = 1$ である。いま, $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0, [\hat{H}, \hat{\mathbf{R}}] = 0$ であるため, $\hat{H}$ を E に置き換えて考えて良い。

$\tilde{\mathbf{R}} \equiv \sqrt{-m_e/2E} \hat{\mathbf{R}}$ とすると,

$$[\tilde{R}^i, \tilde{R}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} L^k \quad (2.48)$$

$$[\hat{L}^i, \tilde{R}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} \tilde{R}^k \quad (2.49)$$

と簡単な関係となる。この上 $\hat{\mathbf{M}} \equiv (\hat{\mathbf{L}} + \tilde{\mathbf{R}})/2, \hat{\mathbf{N}} \equiv (\hat{\mathbf{L}} - \tilde{\mathbf{R}})/2$ を定義すると,

$$[\hat{M}^i, \hat{M}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} \hat{M}^k \quad (2.50)$$

$$[\hat{N}^i, \hat{N}^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} \hat{N}^k \quad (2.51)$$

$$[\hat{M}^i, \hat{N}^j] = 0 \quad (2.52)$$

となり, $\hat{\mathbf{M}}$ と $\hat{\mathbf{N}}$ は独立に角運動量代数に従うことがわかる。従って, $\hat{\mathbf{M}}^2$ と $\hat{\mathbf{N}}^2$ の固有値はそれぞれ $\mu(\mu+1)\hbar^2, (\mu=0, 1/2, 1, \dots), \nu(\nu+1)\hbar^2, (\nu=0, 1/2, 1, \dots)$ となるが,

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{\mathbf{N}}^2 = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 + \tilde{\mathbf{R}}^2}{4} \quad (2.53)$$

となることから, $\mu = \nu$ である。一方,

$$\tilde{\mathbf{R}}^2 = -\hat{\mathbf{L}}^2 - \hbar^2 - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2E} \quad (2.54)$$

が成り立つため, 固有状態に対して

$$\mu(\mu+1)\hbar^2 = -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2E} \right) \quad (2.55)$$

これよりエネルギー固有値は,

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 (2\mu+1)^2} \quad (2.56)$$

となり, $2\mu+1$ が主量子数に相当するとわかる。

2.4 Pauli 方程式

質量 m , 電荷 q を持つ荷電粒子が電磁場中に存在するとき, 運動を記述するハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi \quad (2.57)$$

ただし $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャル, Φ はスカラーポテンシャルである. 従って, 系を記述する Schrödinger 方程式は,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla - i\frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 + q\Phi \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.58)$$

また, ポテンシャルは不定性があり, 適当なスカラー場 $f(\mathbf{r}, t)$ を用いて

$$\Phi' = \Phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.59)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad (2.60)$$

と変換しても同じ電磁場を与えるため, 波動関数は,

$$\psi' = e^{i\frac{q}{\hbar}f} \psi \quad (2.61)$$

と位相だけずれる. このような変換は **Gauge 変換** と呼び, この局所的な変換に関する不変性は **局所 Gauge 不変性** と呼ばれる.

電磁場中の電子に関する Schrödinger 方程式に, **Pauli 項** と呼ばれる磁場に依存する項を追加すると, 電磁場中の電子に関する方程式を得られる.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 + \underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Pauli 項}} - e\Phi \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.62)$$

この方程式は **Pauli 方程式** と呼ばれる. ここで $\boldsymbol{\sigma}$ は Pauli 行列であり,

$$\sigma^i \sigma^j + \sigma^j \sigma^i = 2\delta^{ij} \quad (2.63)$$

$$\sigma^i \sigma^j - \sigma^j \sigma^i = 2i \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} \sigma^k \quad (2.64)$$

($i, j, k = 1, 2, 3$)

を満たす 3 つの 2×2 行列である. 従って, Pauli 方程式から得られる $\psi(\mathbf{r}, t)$ は 2 成分の波動関数となっており, スピンの自由度を含んでいる.

スピンを $\mathbf{S}$ とすると, $\mathbf{S}$ は角運動量代数の元であり,

$$[S^i, S^j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{ijk} S^k \quad (2.65)$$

を満たす. 軌道角運動量とスピン角運動量を合成した全角運動量は $\mathbf{J} \equiv \mathbf{L} + \mathbf{S}$ で定義され, こちらも角運動量代数を満たす. 自由度 2 のスピンは Pauli 行列を用いて,

$$\mathbf{S} = \hbar \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \quad (2.66)$$

で与えられる。Pauli 行列の取り方にはユニタリ変換分の自由度があるが、ここでは

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

として与える。このときスピンの z 成分は、

$$S_z = \hbar \frac{\sigma^3}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

であり、固有値と固有関数は、

$$\text{固有値: } S_z = \frac{\hbar}{2}, \quad \text{固有関数: } u_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

$$\text{固有値: } S_z = -\frac{\hbar}{2}, \quad \text{固有関数: } u_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

となる。

Pauli 項は **Bohr 磁子** $\mu_B \equiv e\hbar/2m_e$ と、**磁気回転比** (g 因子) を用いて、 $(g\mu_B/\hbar)\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ と書ける。電子のスピンに対しては g 因子は $g = 2$ となる。

$\mathbf{A} = (1/2)\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ で与えられる弱い一様な磁場 $\mathbf{B}$ が印加されたときの Pauli 方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.71)$$

となる。($\mathbf{B}$ の 2 次以降は無視している)

スピン自由度が 2 であるような自由粒子の Schrödinger 方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla)^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.72)$$

に従うとする。この段階では、 $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla)^2 = \nabla^2 I$ であるため単なる書き換えに過ぎない。ここで、粒子が電磁場中に存在するとき、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \right\}^2 - e\Phi \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.73)$$

ここで、Pauli 行列に関する公式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})I + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.74)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \right]^2 &= \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \times \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \\ &= \left(\nabla + i\frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (2.75)$$

となり、Pauli 項が出現する。すなわち、2 成分波動関数を導入することが Pauli 項の出現と関わりがあることがわかる。