量子力学3 第11回講義 まとめ

201310851 金杉 翔太

★ Spin-orbital function

ゼーマン効果を考えると、ハミルトニアンは、

$$H = H_0 - \frac{e}{2m} g \mathbb{B}\cdot\mathbb{S} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbb{r})\right] - \frac{e}{2m} g\mathbb{B}\cdot\mathbb{S} \quad \text{— ①}$$

となる。Schrödinger方程式より、

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = H_0\psi$$

であったが、①より、波動関数 ψ はスピン $\mathbb{S}$ の影響を受けるので、それを考えて、

$$\psi(\mathbb{r}) \to |\psi(\mathbb{r})\rangle = \begin{pmatrix}\psi_\uparrow(\mathbb{r})\\ \psi_\downarrow(\mathbb{r})\end{pmatrix}$$

と表すことにする。この $\psi_\mu(\mathbb{r})$, $\mu=\uparrow,\downarrow$ をスピン軌道関数と呼ぶ。

時間反転演算子 Θ を以下で定義する。

$$\Theta = i\sigma_y K = \begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}K \quad (K;\ 複素共役)$$

ここで、Θ は反ユニタリ演算子となる。これより、

$$\begin{aligned}\Theta\mathbb{r}\Theta^{-1} &= i\sigma_y K(\mathbb{r})(i\sigma_y)^{-1}K^{-1}\\ &= i\sigma_y(\mathbb{r})^*(i\sigma_y)^{-1}\\ &= \mathbb{r}^* = \mathbb{r}\end{aligned}$$

となり、$\mathbb{r}$ は時間反転に対して不変となる。同様に計算すると、

$$\Theta\mathbb{p}\Theta^{-1} = \Theta\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)\Theta^{-1} = -\mathbb{p}$$

$$\Theta\mathbb{L}\Theta^{-1} = \Theta(\mathbb{r}\times\mathbb{p})\Theta^{-1} = \mathbb{r}\times(-\mathbb{p}) = -\mathbb{L}$$

であることが分かる。また、$\mathbb{S} = \frac{\hbar}{2}\sigma$ に対して、

$$\begin{aligned}\Theta\sigma_x\Theta^{-1} &= -\sigma_x\\ \Theta\sigma_y\Theta^{-1} &= -\sigma_y\\ \Theta\sigma_z\Theta^{-1} &= -\sigma_z\\ \therefore\ \Theta\sigma\Theta^{-1} &= -\sigma\\ \therefore\ \Theta\mathbb{S}\Theta^{-1} &= -\mathbb{S}\end{aligned}$$

となることが分かる。

次に、原子におけるスピン軌道相互作用について考える。

ゼーマン効果のハミルトニアン H について考えると、原子核の運動の作る環状電流が電子の位置に作る磁場は、ビオ・サバールの法則より、

$$\mathbb{B} = f(\mathbb{r})\mathbb{L} = f(\mathbb{r})(\mathbb{r}\times\mathbb{p})$$

という形で書ける($f(\mathbb{r})$ は $\mathbb{r}$ についての関数)。これを用いると、

$$H = H_0 - \frac{e}{2m}\mathbb{B}\cdot(\mathbb{L}+g\mathbb{S}) = H_0 - \frac{e}{2m}f(\mathbb{r})(\mathbb{L}^2 + g\mathbb{L}\cdot\mathbb{S}) \quad \text{— ②}$$

となる。②より、スピン軌道相互作用 H_{so} を、

$$H_{so} = f(r)\,\mathbb{L}\cdot\mathbb{S}$$

とすると、

$$\Theta H_{so}\Theta^{-1} = f(-\mathbb{L})\cdot(-\mathbb{S}) = f\,\mathbb{L}\cdot\mathbb{S} = H_{so}$$

$$\Theta H_0 \Theta^{-1} = \Theta\left[\frac{\mathbb{P}^2}{2m} + V(r)\right]\Theta^{-1} = \frac{(-\mathbb{P})^2}{2m} + V(r) = H_0$$

$$\Theta \mathbb{L}^2 \Theta^{-1} = (-\mathbb{L})^2 = \mathbb{L}^2$$

より、$\Theta H \Theta^{-1} = H$ となり、ハミルトニアンHが時間反転に対して不変であることが分かる。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi \quad , \quad \Psi = \begin{pmatrix}\Psi_\uparrow \\ \Psi_\downarrow\end{pmatrix}$$

$$\Psi(r,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(r)$$

$$H\psi(r) = E\psi(r)$$

として、

$$H\psi_j = E_j\psi_j$$

の時、$i \neq j$ で $E_i = E_j$ となることをクラマース縮退という。この時、

$$\Theta H \Theta^{-1} = H$$

となっている。

$H\psi = E\psi$ より、

$$\Theta(H\psi) = \Theta(H\Theta^{-1}\Theta)\psi = H\Theta\psi = E\Theta\psi$$

であるから、$\psi^{\Theta} \equiv \Theta\psi$ とすると、

$$H\psi^{\Theta} = E\psi^{\Theta} \quad \text{—③}$$

ここで、

$$\psi = \begin{pmatrix}\psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow\end{pmatrix}$$

$$\psi^{\Theta} = \Theta\begin{pmatrix}\psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1 \\ -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_\uparrow^* \\ \psi_\downarrow^*\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\psi_\downarrow^* \\ -\psi_\uparrow^*\end{pmatrix}$$

$$\therefore \langle\psi|\psi^{\Theta}\rangle = (\psi_\uparrow^*, \psi_\downarrow^*)\begin{pmatrix}\psi_\downarrow^* \\ -\psi_\uparrow^*\end{pmatrix} = \psi_\uparrow^*\psi_\downarrow^* - \psi_\downarrow^*\psi_\uparrow^* = 0$$

となり、ψ と ψ^{Θ} は互いに直交しているので、③より、ψ と ψ^{Θ} はクラマース縮退になっていることが分かる。

別の方法でこのことを示すこともできる。

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix}\psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow\end{pmatrix} \quad , \quad |\phi\rangle = \begin{pmatrix}\phi_\uparrow \\ \phi_\downarrow\end{pmatrix}$$

を任意にとると

$$|\Theta\psi\rangle = \begin{pmatrix}\psi_\downarrow^* \\ -\psi_\uparrow^*\end{pmatrix} , \quad |\Theta\phi\rangle = \begin{pmatrix}\phi_\downarrow^* \\ -\phi_\uparrow^*\end{pmatrix}$$

$$\therefore \langle\Theta\psi|\Theta\phi\rangle = (\psi_\downarrow, -\psi_\uparrow)\begin{pmatrix}\phi_\downarrow^* \\ -\phi_\uparrow^*\end{pmatrix} = \psi_\downarrow\phi_\downarrow^* + \psi_\uparrow\phi_\uparrow^* = \langle\phi|\psi\rangle \quad \text{—④}$$

ここで、$\phi = \Theta\psi$ ととれば、④より、

$$\langle \Theta\psi | \Theta^2\psi \rangle = \langle \Theta\psi | \psi \rangle$$

ここで、

$$\Theta^2 = (i\sigma_y K)^2 = \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} K\right)^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -E$$

となるので

$$-\langle \Theta\psi | \psi \rangle = \langle \Theta\psi | \psi \rangle$$

$$\therefore \langle \Theta\psi | \psi \rangle = 0$$

よって、$|\psi\rangle$と$|\Theta\psi\rangle$は互いに直交していることが分かる。

☆ Multiple of spins and orbital angular momentum

多数のスピン $\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2, \cdots, \boldsymbol{S}_N$ について考える。

但し、$\boldsymbol{S}_i$ $(i=1,2,\cdots,N)$ に対して、

$$|\sigma_i\rangle, \quad \sigma_i = \uparrow, \downarrow$$

を定める。この状態を

$$|\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\sigma_N\rangle = |\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N\rangle$$

と書く。これより、時間反転演算子は、

$$\Theta = (i\sigma_y^1) \otimes (i\sigma_y^2) \otimes \cdots \otimes (i\sigma_y^N) K$$

と表せ、

$$\Theta^2 = (i\sigma_y^1)^2 \otimes (i\sigma_y^2)^2 \otimes \cdots \otimes (i\sigma_y^N)^2 K^2 = (-1)^N$$

となるので、Nが奇数なら $\Theta^2 = -1$ となり、クラマース縮退となる。

☆ 2 spins (independent)

2つの独立なスピン

$$\boldsymbol{S}_1 = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_1, \quad \boldsymbol{S}_2 = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_2$$

および、その和 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$ について考える。

以下では、$|\cdots\rangle_i$ $(i=1,2)$ は $\boldsymbol{S}_i$ についての状態を表すものとする。

$$|m_1 m_2\rangle \equiv |m_1\rangle_1 |m_2\rangle_2 = |m_1\rangle_1 \otimes |m_2\rangle_2$$

とすると、

$$\boldsymbol{S}_1 |m_1 m_2\rangle = (\boldsymbol{S}_1 |m_1\rangle_1) |m_2\rangle_2$$

$$\boldsymbol{S}_2 |m_1 m_2\rangle = |m_1\rangle_1 \boldsymbol{S}_2 |m_2\rangle_2$$

$$\therefore \boldsymbol{S} |m_1 m_2\rangle = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2) |m_1 m_2\rangle = (\boldsymbol{S}_1 |m_1\rangle_1) |m_2\rangle_2 + |m_1\rangle_1 \boldsymbol{S}_2 |m_2\rangle_2$$

$\boldsymbol{S}$のz成分 $S^z = S_1^z + S_2^z$ について

$$S^z |\uparrow\uparrow\rangle = (S_1^z |\uparrow\rangle_1) |\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1 S_2^z |\uparrow\rangle_2$$

$$= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1 \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle_2$$

$$= \left(\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2}\right) |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 = \hbar |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\therefore S^z |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\uparrow\rangle \quad \text{— ⑤}$$

⑤より、

$$S^z|M\rangle = \hbar M|M\rangle \quad , \quad |\uparrow\uparrow\rangle = |M=1\rangle$$

が成り立っていることが分かる。

また、

$$[S_1^i, S_1^j] = i\hbar\epsilon^{ijk}S_1^k \ , \ [S_2^i, S_2^j] = i\hbar\epsilon^{ijk}S_2^k$$

であり、$\mathbb{S}_1$ と $\mathbb{S}_2$ は独立なので

$$[S_1^i, S_2^j] = 0$$

となることを用いると、

$$[S_1^i + S_2^i, S_1^j + S_2^j] = [S_1^i, S_1^j] + [S_2^i, S_2^j] = i\hbar\epsilon^{ijk}(S_1^k + S_2^k)$$

となり、$\mathbb{S} = \mathbb{S}_1 + \mathbb{S}_2$ より

$$[S^i, S^j] = i\hbar\epsilon^{ijk}S^k$$

が成り立っていることが分かるので、$\mathbb{S}$ は角運動量演算子となっている。