パウリ方程式

パウリ方程式をシュレーディンガー方程式から導出します。
面倒な計算をしているだけです。

電荷 Q での質量 m の粒子に対するパウリ方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2 - \frac{Q\hbar}{2m\beta_b}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} + QA_0)\psi$$

$\boldsymbol{B}$ は磁束密度、A_0 はスカラーポテンシャル、$\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャル、$\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列です。右辺の括弧部分は 2×2 行列、ψ は 2×1 行列です。スカラーポテンシャルを Φ とすると波動関数の ϕ と紛らわしいので A_0 としています。

パウリ方程式は元々は経験的に作られた方程式ですが、理論的に導けます。方法は 2 つあり、ディラック方程式から導出するか、シュレーディンガー方程式を変形するかです。ディラック方程式は相対論的量子力学の範囲なので、シュレーディンガー方程式を変形する方法をここでは示します。この方法はディラック方程式の導出方法と同じですが、それより面倒です (相対論的に扱ったほうが時間と空間がセットになるので表記が簡単になる)。

することは、シュレーディンガー方程式は運動量が 2 次で、エネルギーが 1 次の方程式なので、両方とも 1 次になるように変形させます (線形化)。

まず、自由粒子のシュレーディンガー方程式の演算子をまとめて

$$\hat{O} = \hat{E} - \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} \quad (\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t})$$

として、シュレーディンガー方程式は

$$\hat{O}\psi = 0$$

$\hat{O}$ には $\hat{\boldsymbol{p}}^2$ がいるので、$\hat{\boldsymbol{p}}$ を含む 2 つの演算子に分離させるために

$$\hat{A} = a\hat{E} + \sum_i b_i\hat{p}_i + g \ , \ \hat{B} = a'\hat{E} + \sum_i b'_i\hat{p}_i + g'$$

と仮定し、$\hat{A}$ と $\hat{B}$ は交換できるとします。i の範囲は $i = 1, 2, 3$ とし、a, b_i, g, a', b'_i, g' は定数です。これによって、演算子 $\hat{O}$ は

$$\hat{O} = \hat{A}\hat{B}$$

そうすると、$a, b_i, g, a', b'_i, g' \neq 0$ の関係は

$$\begin{aligned} E - \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} &= AB \\ &= aa'E^2 + \sum_{i,j} b_i b'_j p_i p_j + \sum_j ab'_j E p_j + \sum_i b_i a' p_i E + (ag' + ga')E + \sum_k (gb'_i + b_i g')p_k + gg' \end{aligned}$$

煩わしいので演算子のハットを省いていきます。これから

$$aa' = ab'_i = b_i a' = gb'_i + b_i g' = gg' = 0 \tag{1a}$$

$$b_i b'_j = -\frac{\delta_{ij}}{2m} \ \Rightarrow \ b_i b'_j + b_j b'_i = -\frac{\delta_{ij}}{m} \tag{1b}$$

$$ag' + ga' = 1 \tag{1c}$$

2 番目のは、和の添え字を変えられることと、運動量演算子同士は交換することから

$$\sum_{i,j} b_i b'_j p_i p_j = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(b_i b'_j p_i p_j + b_j b'_i p_j p_i) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(b_i b'_j + b_j b'_i) p_i p_j$$

とできるからです。こんな関係になっているものを導ければいいです。と言っても、こんなものが簡単に求まるわけがなく、これらを満たすものは行列という面倒なことになります。

実際に求めてきます。a, g と a', g' の組み合わせを

$$h = i(ac + \frac{g}{2mc}) \ , \ h' = i(a'c + \frac{g'}{2mc}) \tag{2}$$

と与えます。c は特に示しませんが光速です。(1a) と (1c) を使うと hh' は

$$hh' = -(aa'c^2 + \frac{ag'}{2m} + \frac{ga'}{2m} + \frac{gg'}{(2mc)^2}) = -\frac{1}{2m} \tag{3}$$

さらに

$$M = \sqrt{2m}i(ac - \frac{g}{2mc}) \ , \ M^{-1} = \sqrt{2m}i(a'c - \frac{g'}{2mc}) \tag{4}$$

と定義します。M^{-1} としているように

$$MM^{-1} = 2m(\frac{ag'}{2m} + \frac{ga'}{2m}) = 1$$

なので、MM^{-1} を使うと (1b) から

$$b_i b'_i = -\frac{1}{2m}MM^{-1}$$

これから b_i と b'_i を

$$b_i = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\alpha_i M \ , \ b'_i = \frac{1}{\sqrt{2m}}M^{-1}\alpha_i \quad (\alpha_i^2 = 1)$$

これは (1b) と (3) から分かるように h, h' でも

$$h = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\lambda M \ , \ h' = \frac{1}{\sqrt{2m}}M^{-1}\lambda \quad (\lambda^2 = 1)$$

このように同様の関係になります。

(1b) の関係から α_i は

$$-\frac{\delta_{ij}}{m} = b_i b'_j + b_j b'_i = -\frac{\alpha_i\alpha_j}{2m} - \frac{\alpha_j\alpha_i}{2m} \Longrightarrow \ \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{ij}$$

また (1a) の関係を使った結果と α_i, λ による形が

$$hb'_i + b_i h' = i(ac + \frac{g}{2mc})b'_i + ib_i(a'c + \frac{g'}{2mc}) = i(ab'_i + b_i a')c + \frac{i}{2mc}(gb'_i + b_i g') = 0$$

$$hb'_i + b_i h' = -\frac{1}{2m}\lambda\alpha_i - \frac{1}{2m}\alpha_i\lambda = -\frac{1}{2m}(\lambda\alpha_i + \alpha_i\lambda)$$

となっているので、α_i と λ は

$$\alpha_i\lambda + \lambda\alpha_i = 0$$

このような反交換関係になっています。

まとめると α_i, λ に対する条件は

$$\alpha_i^2 = \lambda^2 = 1$$

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{ij} \ , \ \alpha_i\lambda + \lambda\alpha_i = 0$$

これで b_i, b'_i に関する準備はできました。まず、M は $MM^{-1} = 1$ という条件があるだけなので行列として

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = M^{-1}$$

というのを選んでみます。なぜ 4×4 行列なのかというと、α_i と λ の条件に当てはまる行列として

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \ , \ \lambda = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \ , \ \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \ , \ \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

このようなものを選べるからです。α_i と λ での I は 2×2 単位行列、0 は 2×2 行列の 0 です。σ_i $(i = 1, 2, 3)$ はパウリ行列です。パウリ行列は性質として

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}$$

を持っています (「スピン 1/2」参照)。δ_{ij} はクロネッカーデルタです。例えば

$$\alpha_1\alpha_1 + \alpha_1\alpha_1 = 2\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_1\sigma_1 + \sigma_1\sigma_1 = 2$$

となります。このように α_i, λ は 4×4 行列になるので、それに合わせて M も 4×4 行列にしています。この行列を使うことで b_i は

$$b_i = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\alpha_i M = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} \tag{5}$$

$$b'_i = \frac{1}{\sqrt{2m}}M^{-1}\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} \tag{6}$$

h, h' は

$$h = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\lambda M = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}$$

$$h' = \frac{1}{\sqrt{2m}}M^{-1}\lambda = \frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}$$

これから $h = h'$ になっていることが分かります。

次に a, g は (2) と (4) から

$$\sqrt{2m}h + M = \sqrt{2m}i(ac + \frac{g}{2mc}) + \sqrt{2m}i(ac - \frac{g}{2mc}) = 2ic\sqrt{2m}a$$

$$\sqrt{2m}h - M = \sqrt{2m}i(ac + \frac{g}{2mc}) - \sqrt{2m}i(ac - \frac{g}{2mc}) = i\sqrt{2m}\frac{g}{mc}$$

となることから

$$a = \frac{\sqrt{2m}h + M}{2ic\sqrt{2m}} = \frac{1}{2ic\sqrt{2m}}\Big(-\begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}\Big) = -\frac{i}{c\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ I & 0 \end{pmatrix} \tag{7}$$

$$g = mc\frac{\sqrt{2m}h - M}{i\sqrt{2m}} = \frac{mc}{i\sqrt{2m}}\Big(-\begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}\Big) = \frac{2imc}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{8}$$

a', g' は

$$\sqrt{2m}h' + M^{-1} = \sqrt{2m}i(a'c + \frac{g'}{2mc}) + \sqrt{2m}i(a'c - \frac{g'}{2mc}) = 2ic\sqrt{2m}a'$$

$$\sqrt{2m}h' - M^{-1} = \sqrt{2m}i(a'c + \frac{g'}{2mc}) - \sqrt{2m}i(a'c - \frac{g'}{2mc}) = i\sqrt{2m}\frac{g'}{mc}$$

そして、行列の形は $M = M^{-1},\ h = h'$ となっているので、$a = a',\ g = g'$ になります。
　というわけで、(5)〜(8) を A, B に入れると

$$A = -\frac{i}{c}\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ I & 0 \end{pmatrix}E - \frac{1}{\sqrt{2m}}\sum_i \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}p_i + 2imc\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B = -\frac{i}{c}\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ I & 0 \end{pmatrix}E + \frac{1}{\sqrt{2m}}\sum_i \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}p_i + 2imc\frac{1}{\sqrt{2m}}\begin{pmatrix} 0 & I \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

ハットを省いていますが、E, p_i は演算子です。A, B は第二項の符号が異なるだけなので、シュレーディンガー方程式は大まかには

$$(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} + C)(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} + C)\psi = 0$$

という形になっています。これの解は

$$(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} + C)\psi = 0\ ,\ (\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} + C)\psi = 0$$

から求められます。このように見ると、線形化でどういう形にしたかったのかが分かりやすいです。なので、A, B はそれぞれ単独で波動関数 ψ に

$$A\psi = 0\ ,\ B\psi = 0$$

というように作用します。この波動関数 ψ も行列に合わせるために 4 成分持たせて

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

というわけで、シュレーディンガー方程式は例えば A のほうを使って

$$-\frac{i}{c}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ I & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E\phi \\ E\chi \end{pmatrix} - \sum_i \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_i\phi \\ p_i\chi \end{pmatrix} + 2imc\begin{pmatrix} 0 & I \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = 0$$

このようになります。行列を計算して上の成分と下の成分に分離させて書けば

$$-\sum_i \sigma_i p_i \phi + 2imc\chi = 0$$

$$-\frac{i}{c}E\phi - \sum_i \sigma_i p_i \chi = 0$$

という 2 つの方程式にすることもできます。$\Sigma\sigma_i p_i$ のようなものは内積をとっているだけなので、これ以降 $\sigma_i p_i$ として書きます。分かりづらかったらベクトルの表記 $\sigma_i p_i = \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}$ に直せばいいです。
シュレーディンガー方程式の変形が終わったので、これを電磁場がある場合にします。電磁場への変更は

$$E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \ \Rightarrow \ E - QA_0\ ,\ \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla \ \Rightarrow \ \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}$$

で行えるので、

$$-\frac{i}{c}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ I & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} (E-QA_0)\phi \\ (E-QA_0)\chi \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} (p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\phi \\ (p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\chi \end{pmatrix} + 2imc\begin{pmatrix} 0 & I \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = 0$$

ここでも演算子 E, p_i のハットは省き $\Sigma\sigma_i(p_i - QA_i/c)$ を $\sigma_i(p_i - QA_i/c)$ としています。2 つの式に分離して

$$-\sigma_i(p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\phi + 2imc\chi = 0 \tag{9}$$

$$-\frac{i}{c}(E - QA_0)\phi - \sigma_i(p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\chi = 0 \tag{10}$$

そうすると (10) からの

$$\phi = -\frac{c\sigma_i(p_i - QA_i/\beta_b)\chi}{i(E - QA_0)}$$

を (9) に入れて

$$\begin{aligned}
0 &= \sigma_i(p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\frac{c\sigma_j(p_j - QA_j/\beta_b)\chi}{i(E-QA_0)} + 2imc\chi \\
&= -i\sigma_i(p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)\sigma_j(p_j - \frac{Q}{\beta_b}A_j)\chi + 2im(E-QA_0)\chi \\
&= (p_i - \frac{Q}{\beta_b}A_i)^2\chi - i\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\times\boldsymbol{p})\chi - 2m(E-QA_0)\chi
\end{aligned} \tag{11}$$

添え字を外して $\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{A}$ のように太字で書いているのはベクトルで ($\boldsymbol{A} = (A_1, A_2, A_3)$)、最後の行への変形には

$$(\sigma_i A_i)(\sigma_j B_j) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})$$

というのを使っています (パウリ行列の性質)。第二項部分は $\boldsymbol{p}$ が演算子であることを踏まえて展開すると ($\boldsymbol{p}$ は微分演算子として $\boldsymbol{A}, \chi$ に作用する)

$$(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{p})\chi=(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A})\chi+(\boldsymbol{p}\chi)\times\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{p}\chi)=(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A})\chi$$

これはベクトル積の関係

$$\boldsymbol{V}\times\boldsymbol{W}+\boldsymbol{W}\times\boldsymbol{V}=0$$

によります。磁場 $\boldsymbol{B}$ を使えば

$$(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{A})\chi=(-i\hbar\nabla\times\boldsymbol{A})\chi=-i\hbar\boldsymbol{B}\chi\quad(\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A})$$

これを (11) に入れれば

$$(p_i-\frac{Q}{\beta_b}A_i)^2\chi-\frac{Q}{\beta_b}\hbar\sigma_iB_i\chi-2m(E-QA_0)\chi=0$$
$$\frac{1}{2m}(p_i-\frac{Q}{\beta_b}A_i)^2\chi-\frac{Q\hbar}{2m\beta_b}\sigma_iB_i\chi+QA_0\chi=E\chi\quad(E=i\hbar\frac{\partial}{\partial t})$$

このようにパウリ方程式が導かれます。見やすく書けば

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi=\big(\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2-\frac{Q\hbar}{2m\beta_b}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}+QA_0\big)\chi$$

となります。

ここで行ったシュレーディンガー方程式の変形は、相対論的量子力学でのクライン・ゴルドン方程式からディラック方程式を求める方法と方針は同じです。そのため、ここで出てきた α_i,λ はディラック方程式でも出てきます。2 つの方法の流れを示すと

クライン・ゴルドン方程式	$\Rightarrow$	ディラック方程式	$\searrow$	
シュレーディンガー方程式	$\Rightarrow$	1 次のみのシュレーディンガー方程式	$\Rightarrow$	パウリ方程式

上が相対論的に拡張された方程式、下が非相対論的な方程式です。相対論的な方の流れを言うと、2 階微分方程式であるクライン・ゴルドン方程式を 1 階微分方程式であるディラック方程式へ変換し、電磁場中のディラック方程式の非相対論的極限を取るとパウリ方程式になります。こっちの方が素直にパウリ方程式までいけます。このように 2 階微分方程式を 1 階に変換すると、なぜかスピンを相対論的だろうと非相対論的だろうと理論的に含まれたものが導かれます。

ちなみにクライン・ゴルドン方程式は非相対論的極限でシュレーディンガー方程式と一致するので、スピン 0 の粒子を記述します。