スピン

シュテルン・ゲルラッハの実験に触れてからスピンを導入します。
出てくる電磁気の話はよくある内容なので説明なしで結果を使ってしまいます。
ここでの磁場は磁束密度のことです。

シュテルン・ゲルラッハ (Stern-Gerlach) の実験は、銀原子を一様でない磁場中を通過させてスクリーンに当てるというものです。銀原子は全体として中性なのでローレンツ力を受けないことから、磁場中に銀原子を飛ばして軌道が曲げられるなら、銀原子は磁気モーメントを持つと考えられます。これを利用して、磁気モーメントが離散的になるかを確かめるために行われました。また、この実験は量子力学が定式化されていない時期 (前期量子論) に行われたものです。

古典的に見ていきます。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を持つ電気的に中性の粒子を磁場 (磁束密度)$\boldsymbol{B}$ に飛ばすとします。磁場と磁気モーメントによる相互作用のエネルギーは $V=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}/\beta_b$ で与えられます（電磁気学の「双極子」参照)。β_b は比例定数で、単位系が SI なら 1、CGS ガウスやヘヴィサイド・ローレンツなら光速 c です。V は運動方程式でのポテンシャルなので、物体の質量を M とすれば運動方程式は

$$M\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2}=-\frac{1}{\beta_b}\nabla V=\frac{1}{\beta_b}\nabla(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B})$$

このように磁場中の物体は $\boldsymbol{\mu}$ に依存した力を受けて運動します。これを原子に使います。

ボーアの原子模型のように、電子が原子内で等速円運動しているとします。電子は速度 v で半径 r の等速円運動しているとし、電子の電荷は $-e$ ($e>0$ は素電荷) とします。線上を流れる電流は単位時間あたりの電荷なので、1 周する時間 $2\pi r/v$ によって

$$\boldsymbol{I}=\frac{-e\boldsymbol{v}}{2\pi r}\quad (v=|\boldsymbol{v}|)$$

このときの磁気モーメントは円運動の法線方向 $\boldsymbol{n}$ を向き、$\boldsymbol{n}$ はベクトル積から

$$\boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}}{|\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}|}=\frac{\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}}{rv}\quad (r=|\boldsymbol{r}|)$$

等速円運動なので $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{v}$ は直交します。磁気モーメントは電流と円の面積の積で与えられ

$$\boldsymbol{\mu}=\frac{-ev}{2\pi r}\pi r^2\boldsymbol{n}=-\frac{e}{2}vr\frac{\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}}{rv}=-\frac{e}{2}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{r}\times m_e\boldsymbol{v}=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L}$$

m_e は電子の質量、$\boldsymbol{L}$ は電子の軌道角運動量 (力学での角運動量) です。

このように、等速円運動している電子による磁気モーメントを原子が持つとすれば、z 軸方向のみに磁場が作用していると

$$M\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2}=\frac{1}{\beta_b}\mu_z\nabla B_z$$

という力を受けてスクリーンに向かいます。$\boldsymbol{\mu}$ は原子の位置とは無関係なので微分の外に出せます。

実験では磁気モーメントの方向は気にせずに原子を飛ばすので、磁場中を抜けてスクリーンに到達する原子は運動方程式を元にした連続的な確率分布に従うはずです。しかし、銀原子を飛ばすと、スクリーン上の分離した 2 つの地点に分布します。なので、今のような古典的な考え方は使えません。

古典的に説明できないので量子力学の考えに従って軌道角運動量を離散化すれば、「角運動量演算子」で示したように磁気モーメントは $-l$ から $+l$ までの整数による離散値を持ちます。しかし、例えば $-1, 0, +1$ のように 0 を含むために奇数個に分離するはずです。なので、これでも説明できません。

同様の実験が水素原子でも行われ、同じ結果が得られました (Phipps と Taylor による実験)。水素原子では電子が 1 個で、基底状態として実験すればその軌道角運動量は 0 にできます。このため、軌道角運動量でない量によって磁気モーメントが現れることがよりはっきりしました。

というわけで、実験の説明には新しい量が必要になり、それをスピン角運動量 (spin angular momentum) と呼びます。スピン角運動量は、軌道角運動量と同じように磁気モーメントを作り、「角運動量演算子」での話が使えるとされます。そうすると、角運動量が 1/2 のとき $-1/2, +1/2$ の 2 つの固有状態を持つので、この 2 つの区別による磁気モーメントのために磁場を通過すると 2 つに分離する結果になると言えます。このことから、実験結果は電子がスピン角運動量 1/2 を持つためとして説明されます (銀原子には 47 個の電子があり、46 個はお互いのスピン角運動量を打ち消し合うように組まれており、残りの 1 個によってスピン角運動量の磁気モーメントを与える)。

スピン角運動量は、質量や電荷のように粒子そのものが持っている性質とされています。これは軌道角運動量のように古典論の中に対応する量がないために、それ以上の説明ができないからです。なので、スピンは粒子が持っている何かしらの性質で、数学的な記述でしか説明できないと思っていたほうが余計な混乱が起きないです (数式上で説明するしかないから分かりづらい)。

スピン角運動量は角運動量を省いてスピンと呼ぶことが多く、ここからスピンと言っていきます。

角運動量の寄与が式上ではっきり分かるので、電磁場中のシュレーディンガー方程式を求めます。まず、古典的とし、電磁場の中に荷電粒子を置いたときのハミルトニアンを求めます。電荷 Q (電子なら e を素電荷として $Q=-e$) を持つ粒子が電磁場から受ける力はローレンツ力なので

$$\boldsymbol{F} = Q(\boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}, t) + \beta_b^{-1}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{x}, t))$$

$\boldsymbol{E}$ は電場、$\boldsymbol{B}$ は磁場 (磁束密度)、$\boldsymbol{v}$ は電荷 Q を持つ荷電粒子の速度です。これによって、質量 m の荷電粒子の運動方程式は

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2} = Q(\boldsymbol{E} + \beta_b^{-1}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

このときのラグランジアンを求めますが、速度がいるのでローレンツ力は保存力ではないです。というわけで、保存力でなくてもオイラー・ラグランジュ方程式から運動方程式が出てくるように作ります。

ローレンツ力をスカラーポテンシャル $\Phi(\boldsymbol{x}, t)$ とベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, t)$ を使った形に変形します。ベクトル公式を使って変形すると

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F} &= Q(-\frac{1}{\beta_b}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\Phi) + \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A}) \quad (\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}\ ,\ \boldsymbol{E} = -\frac{1}{\beta_b}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\Phi) \\
&= Q(-(\beta_b^{-1}\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} - \beta_b^{-1}(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}) - \nabla\Phi) + Q\beta_b^{-1}(\nabla(\boldsymbol{v}\cdot A) - (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}) \\
&= Q(-\frac{1}{\beta_b}\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} + \frac{1}{\beta_b}(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A} - \nabla\Phi) + \frac{Q}{\beta_b}(\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}) - (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}) \\
&= Q(-\frac{1}{\beta_b}\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} - \nabla\Phi) + \frac{Q}{\beta_b}\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}) = -Q\frac{1}{\beta_b}\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} - Q(\nabla\Phi - \frac{1}{\beta_b}\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}))
\end{aligned}$$

2 行目の偏微分からの変換には $\boldsymbol{A}$ が時間 t と座標 $\boldsymbol{x}=(x, y, z)$ の関数なので

$$\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} = \frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} + \frac{dx}{dt}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial x} + \frac{dy}{dt}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial y} + \frac{dz}{dt}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial z} = \frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{A}$$

と変形しています。第二項が保存力でのポテンシャル U での $\boldsymbol{F} = -\nabla U$ と同じ形なので

$$U(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}) = Q(\Phi - \beta_b^{-1}(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{A})) \quad (\boldsymbol{v} = \frac{d\boldsymbol{x}}{dt})$$

とします。これを x 成分で微分すると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial x} &= Q\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{Q}{\beta_b}\frac{\partial}{\partial x}(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{A}) = Q\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{Q}{\beta_b}\frac{\partial}{\partial x}(v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z) \\
\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial v_x} &= -\frac{Q}{\beta_b}\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial v_x}(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{A}) = \ -\frac{Q}{\beta_b}\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial v_x}(v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z) = -\frac{Q}{\beta_b}\frac{dA_x}{dt}
\end{aligned}$$

となり、他の成分も同様なので

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{v}} = -Q\beta_b^{-1}\frac{d\boldsymbol{A}}{dt} \ , \ \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{x}} = Q(\nabla\Phi - \beta_b^{-1}\nabla(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{A})) \quad (\nabla = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}})$$

これらから、ローレンツ力は

$$\boldsymbol{F} = \frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{x}}$$

と書けます。

一方で、運動エネルギー T を

$$T = \frac{1}{2}m|\boldsymbol{v}|^2$$

とすれば

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{v}} = \frac{1}{2}m\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}) = m\frac{d}{dt}\boldsymbol{v} = m\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2}$$

から、運動方程式を

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}} = \boldsymbol{F} \quad (\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}} = 0)$$

と与えられます。

よって、T と U を合わせれば

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}} &= \frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{x}} \\
\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}(T - U) - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}(T - U) = 0
\end{aligned}$$

とでき、保存力の場合と同じようにラグランジアンを

$$L = T - U = \frac{1}{2}m|\boldsymbol{v}|^2 - Q(\Phi - \beta_b^{-1}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}))$$

と与えられ、オイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{v}} - \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{x}} = 0$$

から、電磁場中の荷電粒子の運動方程式

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2} = Q(\boldsymbol{E} + \beta_b^{-1}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

が出てきます。
ハミルトニアンを求めます。ハミルトニアン H の定義は

$$H(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v} - L(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v})$$

$\boldsymbol{p}$ は共役な運動量で

$$\boldsymbol{p} = \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{v}}$$

と定義されています。$\boldsymbol{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} = \frac{1}{2}m\frac{\partial}{\partial v_x}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + Q\beta_b^{-1}\frac{\partial}{\partial v_x}(v_xA_x + v_yA_y + v_zA_z) = mv_x + Q\beta_b^{-1}A_x$$

となり、他の成分も同様なので

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} + Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A}$$

ハミルトニアンは $\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}$ に依存するので、$\boldsymbol{v}$ を

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})\ ,\ |\boldsymbol{v}|^2 = \frac{1}{m^2}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})^2$$

と書き換えることで、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
H(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}) &= \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v} - L(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}) \\
&= \frac{1}{m}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A}) - (\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})^2 - Q\Phi + Q\beta_b^{-1}\frac{1}{m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})\cdot\boldsymbol{A})) \\
&= \frac{1}{m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})^2 - \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})^2 + Q\Phi \\
&= \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - Q\beta_b^{-1}\boldsymbol{A})^2 + Q\Phi
\end{aligned}$$

これが求めたかったハミルトニアンです。

今の導出から分かるように、ここで求めたラグランジアンとハミルトニアンは電磁場中の荷電粒子を記述するもので、電磁場を記述する項はいません (マクスウェル方程式を導くための項がラグランジアンにない)。ハミルトニアンは $\boldsymbol{v}$ を使うと

$$\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}-\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2+Q\Phi=\frac{1}{2}m|\boldsymbol{v}|^2+Q\Phi$$

となって、運動エネルギーとスカラーポテンシャル Φ との電荷 Q でのポテンシャル $Q\Phi$ との和による全エネルギーになっています (磁場はエネルギーに絡んでこないのでラグランジアンでの $\boldsymbol{A}$ の項が消えている)。ここら辺は電磁気の話なので飛ばします。

これを正準量子化の手続きに従って共役運動量 $\boldsymbol{p}$ を $-i\hbar\nabla$ に変えることで、ハミルトニアン演算子は

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla-\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2+Q\Phi$$

これで電磁場中の荷電粒子のハミルトニアンがわかったので、電磁場中のシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\Big(\frac{1}{2m}\big(-i\hbar\nabla-\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\big)^2+Q\Phi\Big)\psi$$

また、変形して

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-Q\Phi)\psi=\Big(\frac{1}{2m}\big(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\big)^2\Big)\psi \tag{1}$$

と書くと、

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

という置き換えが行われているのが分かります。

見てきたように電磁場は古典的な量のまま使われていて、量子化されているのは粒子だけです。これは、電磁場は波動で、粒子の量子化によって粒子も波動となり、波動と波動の関係になっています。つまり、粒子を量子化することで波動と波動という対等な関係になります。言い換えると、シュレーディンガー方程式とマクスウェル方程式が同じ立ち位置にいます。この 2 つは同じ方法でさらに量子化、つまり場の量子化 (第二量子化) と呼ばれることが行われます。

これで電磁場中のシュレーディンガー方程式が作れましたが、これにはスピンは含まれていません。それをはっきりさせます。

磁場は z 軸方向に一定として $\boldsymbol{B}=(0,0,B)$ とし、ベクトルポテンシャルは

$$\boldsymbol{A}=(-\frac{By}{2},\frac{Bx}{2},0)=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{x}\quad\ (\boldsymbol{A}=\nabla\times\boldsymbol{B})$$

B は微小として 2 次は無視すれば

$$
\begin{aligned}
(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2\psi = (\hat{\boldsymbol{p}}^2 + \frac{Q^2}{\beta_b^2}\boldsymbol{A}^2 - \frac{Q}{\beta_b}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A} - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\psi \\
&\simeq (\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \frac{Q}{\beta_b}(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}) - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\psi \\
&= (\hat{\boldsymbol{p}}^2 - 2\frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\psi \\
&= (\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \frac{Q}{\beta_b}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{x})\cdot\hat{\boldsymbol{p}})\psi \\
&= (\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \frac{Q}{\beta_b}\boldsymbol{B}\cdot\hat{\boldsymbol{L}})\psi \quad (\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{x}\times\hat{\boldsymbol{p}})
\end{aligned}
$$

2 行目では $\hat{\boldsymbol{p}}$ は微分演算子なので $\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}$ は ψ にも作用することを使い、最後へはベクトルの関係

$$
(\boldsymbol{X}\times\boldsymbol{Y})\cdot\boldsymbol{Z} = -(\boldsymbol{Z}\times\boldsymbol{Y})\cdot\boldsymbol{X}
$$

を使っています。角運動量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{x}\times\boldsymbol{p}$ から、$\hat{\boldsymbol{L}}$ は角運動量演算子です。これを (1) に入れれば

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} - \frac{Q\boldsymbol{B}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}}{2m\beta_b} + Q\Phi)\psi \tag{2}
$$

右辺の括弧部分は古典的なハミルトニアンを演算子化したものです。なので、電子 $Q = -e$ ではエネルギーとして

$$
E_l = \frac{e\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{L}}{2m_e\beta_b} = \frac{1}{\beta_b}\mu_B\frac{\boldsymbol{L}}{\hbar}\cdot\boldsymbol{B} \quad (\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e})
$$

というものが加わっています。m_e は電子の質量で、μ_B はボーア磁子と呼ばれます。これは磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ と磁場によるエネルギー

$$
V = -\frac{1}{\beta_b}\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}
$$

に対応しています。

このように電磁場中のシュレーディンガー方程式には軌道角運動量による磁気モーメントからのエネルギーだけがいて、これによって磁場がないときに縮退していたエネルギー準位の分離を求められます (ゼーマン効果)。しかし、その結果はスピンを無視したもので、スピンを考慮するとさらに複雑な分離が現れ、それが実験結果と一致します。

というわけで、スピンを導入します。スピンは軌道角運動量と同じように磁気モーメントを作るので、同じ形にします。つまり、電子のスピンによる磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}_s$ とし、磁場によって

$$
E_s = \frac{1}{\beta_b}\boldsymbol{\mu}_s\cdot\boldsymbol{B} = \frac{1}{\beta_b}g\mu_B\frac{\boldsymbol{S}}{\hbar}\cdot\boldsymbol{B}
$$

というエネルギーになるとします。軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ の代わりのスピン $\boldsymbol{S}$ を使い、係数 g をつけています。g を g 因子と呼び、電子では $g = 2$ と与えられます。$\boldsymbol{S}$ は

$$\boldsymbol{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$$

として

$$E_s = \frac{g}{\beta_b}\mu_B \frac{\boldsymbol{S}}{\hbar}\cdot\boldsymbol{B} = \frac{g}{2\beta_b}\mu_B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} = \frac{g}{2\beta_b}\frac{e\hbar}{2m_e}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}$$

と書くことにします。

E_s を電磁場中のハミルトニアンに加えることで (1) は、電子に対して ($g = 2$)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \big(\frac{1}{2m_e}(\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e}{\beta_b}\boldsymbol{A})^2 + \frac{e\hbar}{2m_e\beta_b}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} - e\Phi\big)\psi$$

これをパウリ (Pauli) 方程式と呼びます。しかし、これによって電磁場中の電子を記述するためには、$\boldsymbol{\sigma}$ はただの 3 次元ベクトルでなく 2×2 行列による 3 次元ベクトルになる必要があります。このため、波動関数 ψ も 2×1 行列になります (2 個の連立方程式になる)。$\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列と呼ばれ、「スピン 1/2」で触れます。また、$\boldsymbol{S}$ や $\boldsymbol{\sigma}$ はスピン演算子と呼ばれます。

(2) にスピンの項を加えると

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi &= (\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m_e} + \frac{e\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{B}}{2m_e\beta_b} + \frac{e\hbar}{2m_e\beta_b}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} - e\Phi)\psi \\ &= (\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e\beta_b}(\hat{\boldsymbol{L}} + \hbar\boldsymbol{\sigma})\cdot\boldsymbol{B} - e\Phi)\psi \end{aligned}$$

このように、軌道角運動量とスピンの和になります。なので、全角運動量と言ったときは軌道角運動量とスピンの和を指します。

また、パウリ方程式でも原子のエネルギー準位の実験結果と一致しません。原子内には、軌道角運動量が作る磁場 (電子が静止し原子核が円運動して電流を作っていると見れば、その電流による磁場が電子に作用する) があるので、その内部磁場とスピンの相互作用を考える必要があります。このスピンと内部磁場による相互作用はスピン軌道相互作用と呼ばれます。

最後に、電子のスピンの期待値を簡単な場合で求めます。スピン $\boldsymbol{S}$ は演算子として角運動量演算子の交換関係を持たせるので

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z\ ,\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y\ ,\ [L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

から

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z\ ,\ [S_z, S_x] = i\hbar S_y\ ,\ [S_y, S_z] = i\hbar S_x$$

とします。また

$$\frac{2}{\hbar}\boldsymbol{S} = \boldsymbol{\sigma}$$

なので

$$[\frac{2}{\hbar}S_x, \frac{2}{\hbar}S_y] = i\frac{4}{\hbar^2}\hbar S_z$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$$

から、パウリ行列の交換関係は

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z\ ,\ [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y\ ,\ [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$$

となります。

z 方向のみに一定の磁場が作用しており、電子は止まっていてスピンの寄与だけがあるとします。そうすると、パウリ方程式でスピンの項だけ残して

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{e}{m_e\beta_b}S_zB_z\psi$$

z 方向のスピンの期待値を $< S_i >= \langle\psi; t|S_i|\psi; t\rangle$ とします。これを時間微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi; t|S_i|\psi; t\rangle &= \frac{\partial}{\partial t}(\langle\psi; t|)S_i|\psi; t\rangle + \langle\psi; t|S_i\frac{\partial}{\partial t}|\psi; t\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar}(\langle\psi; t|H)S_i|\psi; t\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi; t|S_iH|\psi; t\rangle \quad (i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi; t\rangle = H|\psi; t\rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar}\langle\psi; t|(HS_i - S_iH)|\psi; t\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar}\langle\psi; t|[H, S_i]|\psi; t\rangle\end{aligned}$$

今のハミルトニアン演算子 H は

$$H = \frac{e}{m_e\beta_b}S_zB_z$$

なので、交換関係は

$$\begin{aligned}[H.S_x] &= \frac{e}{m_e\beta_b}[S_zB_z, S_x] = \frac{e}{m_e\beta_b}B_z[S_z, S_x] = i\frac{e\hbar}{m_e\beta_b}B_zS_y \\ [H.S_y] &= \frac{e}{m_e\beta_b}B_z[S_z, S_y] = -i\frac{e\hbar}{m_e\beta_b}B_zS_x \\ [H.S_z] &= \frac{e}{m_e\beta_b}B_z[S_z, S_z] = 0\end{aligned}$$

よって、スピンの期待値は

$$\frac{\partial}{\partial t} < S_x >= -\frac{eB_z}{m_e\beta_b} < S_y >\ ,\ \frac{\partial}{\partial t} < S_y >= \frac{eB_z}{m_e\beta_b} < S_x >\ ,\ \frac{\partial}{\partial t} < S_z >= 0$$

これは単純な連立微分方程式なので

$$< S_x >= C\cos\omega t\ ,\ < S_y >= C\sin\omega t\ ,\ < S_z >= const \quad (\omega = \frac{eB_z}{m_e})$$

と求まり (C は定数)、スピン $\boldsymbol{S}$ の期待値 $< \boldsymbol{S} >$ は、2 次元円運動と同じ周期的な値を持ちます (z 軸を中心とする xy 平面上の 2 次元円の位置ベクトル)。ω をラーモア振動数と言います。これは単純な結果ですが、実験での確認が取れやすいものです。