2013/01/09

１０章　相対論効果の導入

１．自由粒子の運動エネルギー

質量 m_e の自由電子が運動量 $\mathbf{p}=(p_x, p_y, p_z)$ で運動する場合、特殊相対性理論の要請を満たすエネルギー式。

$$E^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2 \qquad (1)$$

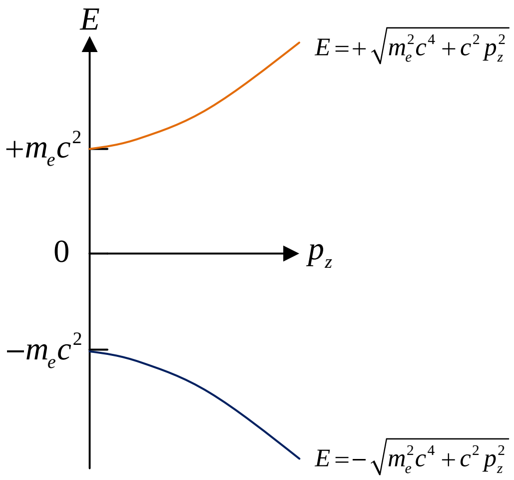
c は光速である。エネルギーの１次に解く。

$$E = \pm\sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} = \pm m_e c^2 \sqrt{1+\frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2}} \qquad (2)$$

電子の運動量がゼロの場合、$\mathbf{p}=0$、よく知られた「質量エネルギー」の式になる。

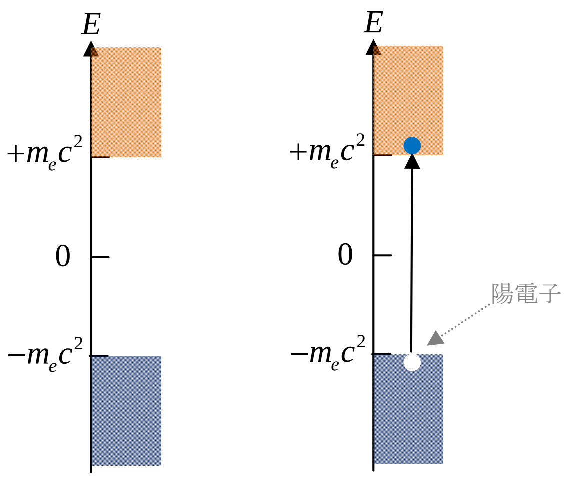
$$E = \pm m_e c^2 \qquad (3)$$

z 方向に運動すると考えて、つまり $\mathbf{p}=(0,0,p_z)$、p_z と E の関係を図示する。



赤色線で示す電子状態では、p_z が増加すると E が増加する。青色線の電子状態では、p_z が増加すると E が減少する。前者は正エネルギー状態、後者は負エネルギー状態である。この章では正エネルギーの状態だけを考える。但し、負エネルギー状態が化学現象に全く必要ないというわけではなく、「陽電子」として、しばしば化学現象に出現する。

電子が存在することが可能なエネルギー領域を帯で下図（左）に示す。オレンジ色が正エネルギー状態の



電子（普通の電子）がとりうるエネルギー範囲、青色が負エネルギー状態の電子がとりうるエネルギー範囲である。ディラックの考えによると、真空状態は負エネルギー状態の電子で埋め尽くされている。$2m_ec^2$ のエネルギーが真空の与えられると（例えばガンマー線の照射）、負エネルギー状態の電子が正エネルギー状態の電子に励起する（右図）。負エネルギー状態に生成した空孔が陽電子となる。これが、電子－陽電子の対発生である。同様に、電子－陽電子が対消滅してガンマー線を放出する現象もある。医療で使われる PET 診断(陽電子画像診断)はこ

の原理による。

2. 運動エネルギーの相対論補正項

以降は正エネルギー状態だけを扱う。エネルギーの近似式を作ることを考える。$|x| \ll 1$ のとき $\sqrt{1+x}$ は次式のようにテーラー展開できる。

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} \qquad (4)$$

上式を利用し、(2)式（$E>0$）の近似式を作る。

$$\begin{aligned} E &= m_e c^2 \sqrt{1+\frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2}} \approx m_e c^2 \left[1 + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2} - \frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^4 c^4} \right] \\ &= m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \end{aligned} \qquad (5)$$

上式の第１項は「質量エネルギー項」、第２項は「非相対論の運動エネルギー項」、第３項は「相対論補正項」である。第１項から、質量 m_e がエネルギー $m_e c^2$ と等価であることがわかる。エネルギーの基準点は任意であるので、質量エネルギー $m_e c^2$ を差し引いたエネルギーを新たに E と置き換えることができる。このときのエネルギーは次式となる。

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \qquad (6)$$

３．量子論への移行

前節の(1)式、若しくは、(2)式を使って、量子論な方程式を作る。量子論への移行は、エネルギー式の p を演算子に置き換えて波動関数 Φ に作用させる手順を採用する。

$$p_x \quad \rightarrow \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad (7)$$

前節の(6)式中の相対論補正項の p を演算子に置き換える方法は、最も簡単な相対論補正、つまり最低次（c^{-2} オーダー）補正のひとつである。

$$-\frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{8}\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{m_e^3 c^2}\Phi = -\frac{1}{8}\frac{\hbar^4}{m_e^3 c^2}\nabla^4 \Phi \qquad (8)$$

この項を Schrödinger 方程式に加えることで相対論補正ができる。簡便であるが原子番号 Z が大きくなると破綻する。
別法として、前節の相対論的エネルギー式(2)を根号のまま使い、 p を演算子にすることもできる。

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} \qquad \rightarrow \qquad \hat{E}\Phi = \sqrt{m_e^2 c^4 - c^2 \hbar^2 \nabla^2}\ \Phi$$

根号 $\sqrt{\ }$ 中に演算子を含むために取り扱いがやや困難であるが、運動エネルギーを補正するには良い方法である。更に、元々の(1)式を量子化する方法もある。

$$\hat{E}^2 \Phi = \left[m_e^2 c^4 - c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \right] \Phi \text{、} \qquad \text{つまり} \qquad \hat{E}^2 \Phi = \left[m_e^2 c^4 + c^2 \hbar^2 \nabla^2 \right] \Phi \text{。}$$

この式は Klein-Gordon 方程式と呼ばれる。$\hat{E}^2$ を含むので波動方程式として解く際の困難がある。また、電子のスピンを表現していないので「電子の方程式」としても不適である。

４．Dirac 方程式

Dirac は前節で幾つか紹介した方法とは異なる方法で量子論的な方程式（Dirac 方程式）を導いた。特殊相対性理論の要請を満たして、波動関数理論として適切な方程式の形は、「エネルギーの１次の項と運動量の１次の項を含み、その式を２乗すると(1)式を満たす」、ことが必要である。この要請を満たす式として Dirac が以下の式を提案した。

$$E\begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\\ \Phi_4\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_e c^2 & 0 & c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \\ 0 & m_e c^2 & c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z \\ c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) & -m_e c^2 & 0 \\ c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z & 0 & -m_e c^2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\\ \Phi_4\end{bmatrix} \qquad (9)$$

エネルギー演算子が４×４行列であり、波動関数が４成分を持っている。４つの関数 Φ_1，Φ_2，Φ_3，Φ_4 がセットになって１つの電子状態が決まることが Dirac 方程式の特徴である。４成分の波動関数を $\mathbf{\Phi}$ とし、

$$\mathbf{\Phi} = \begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\\ \Phi_4\end{bmatrix} \qquad (10)$$

エネルギー演算子の部分を $\hat{H}_D$ と表記する。

$$\hat{H}_D = \begin{bmatrix} m_e c^2 & 0 & c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \\ 0 & m_e c^2 & c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z \\ c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) & -m_e c^2 & 0 \\ c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z & 0 & -m_e c^2 \end{bmatrix} \qquad (11)$$

(9)式は普通の固有値方程式に書ける。

$$\hat{H}_D \mathbf{\Phi} = E\mathbf{\Phi} \qquad (12)$$

$\hat{H}_D$ を２乗すると、

$$\hat{H}_D^2 = \begin{bmatrix} m_e^2 c^4 + c^2\hat{\mathbf{p}}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_e^2 c^4 + c^2\hat{\mathbf{p}}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_e^2 c^4 + c^2\hat{\mathbf{p}}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_e^2 c^4 + c^2\hat{\mathbf{p}}^2 \end{bmatrix}、 \qquad \hat{\mathbf{p}}^2 \equiv \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$$

となり、相対論的エネルギー(1)式の関係を満たしていることがわかる。

$\hat{H}_D$ の右上の１ブロックはパウリのスピン行列で表現できる。

$$\begin{bmatrix} c\hat{p}_z & c(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \\ c(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) & -c\hat{p}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\hat{p}_x + \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}\hat{p}_y + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\hat{p}_z \qquad (13)$$

$$= \sigma_x\hat{p}_x + \sigma_y\hat{p}_y + \sigma_z\hat{p}_z = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\cdot(\hat{p}_x,\ \hat{p}_y,\ \hat{p}_z) = \boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}$$

パウリのスピン行列は次式で定義される。

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (14)$$

５．２成分ごとの表記

Dirac 方程式を２成分ごとに書き分けることは後々のために有用である。

$$\mathbf{\Phi} = \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \\ \Phi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix}\text{、　つまり、}\quad \Phi_L = \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} \quad \Phi_S = \begin{bmatrix} \Phi_3 \\ \Phi_4 \end{bmatrix}$$

Φ_L と Φ_S を使って Dirac 方程式は２成分表示される。

$$E\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} = m_e c^2 \begin{bmatrix} \mathbf{I}_2 & 0_2 \\ 0_2 & -\mathbf{I}_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0_2 & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} & 0_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_e c^2 I & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} & -m_e c^2 I \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} \quad (15)$$

ここで、

$$\mathbf{I}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad 0_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}。$$

エネルギーの基準は任意であるので、$E - m_e c^2$ を新たな E とする。

$$E\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0_2 & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} & -2m_e c^2 \mathbf{I}_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} \qquad (16)$$

更に、ポテンシャルエネルギー V が存在すれば、運動エネルギーは $E - V$ となる。

$$(E-V)\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0_2 & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} & -2m_e c^2 \mathbf{I}_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad E\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} & (V - 2m_e c^2) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Phi_L \\ \Phi_S \end{bmatrix}。\quad (17)$$

自明な場合は $\mathbf{I}_2$ や 0_2 は省略する。行列を分解して書くと、Φ_L と Φ_S の連立方程式となる。

$$\begin{aligned} E\Phi_L &= V\Phi_L + c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\Phi_S \\ E\Phi_S &= c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}\Phi_L + (V - 2m_e c^2)\Phi_S \end{aligned} \qquad (18)$$

６．スピン関数とスピン演算子

パウリ行列でスピン演算子を表現することができる。

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}\hbar \qquad (19)$$

その基底（演算子が作用する相手）は２成分波動関数 $\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$、$\beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ である。Z 成分の演算を示す。

$$\hat{S}_z\alpha = \hat{S}_z\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_z\hbar\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$

$$\hat{S}_z\beta = \hat{S}_z\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_z\hbar\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

７．最低次の相対論補正項の導出

上式の２つめの式から、

$$\Phi_S \; = \; \frac{1}{E-V+2m_e c^2}(c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\Phi_L \qquad (20)$$

を得て、これを(18)式に代入してΦ_Sを消去すると、

$$E\Phi_L \; = \; V\Phi_L \; + (c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\frac{1}{E-V+2m_e c^2}(c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\Phi_L \qquad (21)$$

となる。ここで、$E-V << 2m_e c^2$ つまり、$E-V+2m_e c^2 \approx 2m_e c^2$ とすると、

$$\Phi_S \; \approx \; \frac{1}{2m_e c^2}(c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\Phi_L = \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_e c}\Phi_L \qquad (22)$$

$$\begin{aligned} E\Phi_L \; &= \; V\Phi_L \; + (c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\frac{1}{E-V+2m_e c^2}(c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\Phi_L \\ &\approx \; V\Phi_L \; + \; (c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\frac{1}{2m_e c^2}(c\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\Phi_L \\ &= \; V\Phi_L \; + \; \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})}{2m_e}\Phi_L \; = \; V\Phi_L \; + \; \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}\Phi_L \; = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \; + \; V\right)\Phi_L \qquad (23) \end{aligned}$$

(22)式は、Φ_SがΦ_Lよりもc^{-1}のオーダーで絶対値が小さいことを示している。これがΦ_Sと記すゆえんである（sは small）。それに対してΦ_Lの Lは Large である。

(23)式を１成分ごとに書いてみる。

$$E\begin{bmatrix}\Phi_1 \\ \Phi_2\end{bmatrix} = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V\right)\begin{bmatrix}\Phi_1 \\ \Phi_2\end{bmatrix}$$

更に、行列表示をやめて１行ずつに書く。

$$E\Phi_1 = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V\right)\Phi_1$$

$$E\Phi_2 = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V\right)\Phi_2$$

これはシュレーディンガー方程式が単純に２つあるだけである。つまり、相対論効果が小さいと、Dirac 方程式のΦ_Lは（Φ_1とΦ_2は）シュレーディンガー方程式の解と同じになる。つまり、Φ_Lが非相対論的状態に対応し、Φ_Sがその補正項を担っている。

また、波動関数の規格化は４成分全体で満たされる。

$$\int \boldsymbol{\Phi}^* \boldsymbol{\Phi} dv \; = \; \int \begin{bmatrix}\Phi_L^* & \Phi_S^*\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\Phi_L \\ \Phi_S\end{bmatrix} dv \; = \; \int \Phi_L^* \Phi_L dv + \int \Phi_S^* \Phi_S dv = 1$$

Φ_SとΦ_Lの c^{-2}オーダー近似関係を代入すると、

$$\int \Phi_L^* \Phi_L dv + \int \Phi_S^* \Phi_S dv = \int \Phi_L^* \Phi_L dv + \int \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_e c}\Phi_L\right)^* \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_e c}\Phi_L dv$$

$$= \int \Phi_L^* \Phi_L dv + \int \Phi_L^* \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})^*}{2m_e c} \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m_e c} \Phi_L dv = \int \Phi_L^* \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} \right] \Phi_L dv$$

$$= \int \Phi_L^* \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \Phi_L dv = \int \Phi_T^* \Phi_T dv = 1$$

上式の最終行では c^{-4} オーダーの誤差を無視している。上式は Φ_S の効果も取り込んで規格化された２成分波動関数として機能すべき波動関数 Φ_T の形を示している。*T* は *Two* の意味。

$$\Phi_T = \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \Phi_L 、 \qquad \Phi_L = \left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \Phi_T \qquad (24)$$

次節では Φ_T に対して成立する方程式を導く。

８．相対論補正項

前節の Φ_L だけの(21)式を再掲する。

$$E\Phi_L = V\Phi_L + \boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \frac{c^2}{E - V + 2m_e c^2} \boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}} \Phi_L$$

これを(24)式を考慮して Φ_T の方程式に書き換える。

$$\left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \left[(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) \frac{c^2}{E - V + 2m_e c^2} (\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) + V \right] \left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \Phi_T = E \left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right]^2 \Phi_T \qquad (25)$$

$E - V << 2m_e c^2$ であるとして $E - V + 2m_e c^2 \approx 2m_e c^2$ と近似するとシュレーディンガー方程式に戻ってしまうことを前節で述べた。もう少し穏やかに $E - V << 2m_e c^2$ を考慮しよう。

$$\left| \frac{E - V}{2m_e c^2} \right| << 1 \qquad (26)$$

であることを利用して、Φ_L 方程式の分数部分をテーラー展開することを考える。$|x| << 1$ のとき、

$$\frac{1}{1 + x} = 1 - x + x^2 + \cdots \approx 1 - x \qquad (27)$$

である。この展開式を使って、

$$\frac{c^2}{E - V + 2m_e c^2} = \frac{c^2}{2m_e c^2 + (E - V)} = \frac{1}{2m_e} \frac{1}{1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}} \approx \frac{1}{2m_e} \left[1 - \frac{E - V}{2m_e c^2} \right] \qquad (28)$$

赤い部分が x に対応する。これを元の式に代入する。

$$\left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \left[(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) \frac{1}{2m_e} \left[1 - \frac{E - V}{2m_e c^2} \right] (\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) + V \right] \left[1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right] \Phi_T = E \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} \right]^2 \Phi_T \quad (29)$$

オーダーが c^{-2} 以内の項を注意深く拾い出し、$\hat{\mathbf{p}}$ が演算子であることも考慮する。

$$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x,\ \hat{p}_y,\ \hat{p}_z) = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x},\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y},\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)。 \qquad このとき、$$

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}+V-\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e^2c^2}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V\right)-\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V\right)\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e^2c^2}-\frac{(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})}{2m_e}\frac{E-V}{2m_ec^2}(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\right]\Phi_T=E\left[1-\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2c^2}\right]\Phi_T \quad (30)$$

さらに、計算を進めると、

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V-\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3c^2}-\frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot(\nabla\cdot V\times\hat{\mathbf{p}})}{4m_e^2c^2}+\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\Delta V\right]\Phi_T=E\Phi_T \quad (31)$$

(31)式左辺の括弧内[ ]の最初から２つの項は非相対論的シュレーディンガー方程式と同じである。第３項は２節でも紹介した１次の**運動量補正項(mass-velocity term)**である。

$$\hat{H}_{\text{mass-velocity}}=-\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3c^2}$$

第４項と第５項は何かを考える。原子を仮定すると、$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$ である。ここで、

であることを考慮して、第４項は**スピンー軌道相互作用項(Spin-Orbit interaction term; SO term)**となる。以下は導出であるがこだわらなくてよい。

$$\hat{H}_{\text{Spin-Orbit}}=-\frac{1}{4m_e^2c^2}i\boldsymbol{\sigma}[\hat{\mathbf{p}}V]\times\hat{\mathbf{p}}=\frac{1}{4m_e^2c^2}i\boldsymbol{\sigma}\left[\hat{\mathbf{p}}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right]\times\hat{\mathbf{p}}=\frac{1}{4m_e^2c^2}i\boldsymbol{\sigma}\left[\frac{\hbar}{i}\nabla\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right]\times\hat{\mathbf{p}}$$

$$=\frac{1}{4m_e^2c^2}\hbar\boldsymbol{\sigma}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\nabla\cdot\frac{1}{r}\right]\times\hat{\mathbf{p}}=\frac{1}{4m_e^2c^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\hbar\boldsymbol{\sigma}\left[\frac{\mathbf{r}}{r^3}\right]\times\hat{\mathbf{p}}$$

$$=\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}\hbar\right]\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{L}}$$

ここで６節を思い出すとパウリ行列はスピン演算子に置き換えられる。

$$\hat{H}_{\text{Spin-Orbit}}=\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}\hbar\right]\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{L}}=\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$$

一方、括弧内[ ]の第５項は**ダーウィン項(Darwin term)**である。電磁気学で使うラプラス方程式に点電荷を代入すると $\Delta r^{-1}=-4\pi\delta(r)$ を得る。この式を使って次の変形ができる（こだわらなくて良い）。

$$\hat{H}_{\text{Darwin}}=\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\Delta V=-\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\Delta\frac{1}{r}\right)=\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}4\pi\delta(\mathbf{r})$$

$\delta(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}=0$（原子核の位置）のときだけ無限大になる３次元デルタ関数である。電子が原子核とすれ違うときの補正項となる。

上記の、運動量補正項、ＳＯ相互作用項、ダーウィン項を、c^{-2} の相対論項（最低次の相対論補正項）と呼ばれる。再掲して c^{-2} を赤色で示しておこう。

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V-\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3c^2}+\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}+\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}4\pi\delta(\mathbf{r})\right]\Phi_T=E\Phi_T$$

量子化学では、原子単位系（$m_e=1,\ \hbar=1,\ e=1,\ 4\pi\varepsilon_0=1$）を採用することが多い。

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}+V-\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8c^2}+\frac{Z}{2c^2}\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}+4\pi\frac{Z}{8c^2}\delta(\mathbf{r})\right]\Phi_T=E\Phi_T$$