

量子力学

東京大学工学部システム創成学科 学部開講科目
(学内向け講義資料)

石川顕一

東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻
東京大学工学部システム創成学科 B コース
ishiken@n.t.u-tokyo.ac.jp

2020 年 9 月 19 日

目次

1	古典システムから量子システムへ	2
2	演算子代数	10
3	波動力学の一般的構造	16
4	調和振動子、生成・消滅演算子	24

1 古典システムから量子システムへ

量子力学 (quantum mechanics) とは、システムを記述する方法の 1 つととらえることができる。システムとは、2 つの集合 A, B の直積集合^{*1} $A \times B$ の部分集合 $S \subset A \times B$ のことであり、Wikipedia^{*2}によると「相互に影響を及ぼしあう要素から構成される、まとまりや仕組みの全体」を意味する。

古典力学系

比較のために、まず古典力学系を考察しよう。これには、気体、流体、材料、質点系などの具体例があるが、基本的にはシステムを構成する粒子 $(1, \dots, N)$ の位置 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ($i = 1, \dots, N$) と速度 $\dot{\mathbf{r}}_i$ で記述される。これらは Newton の運動方程式に従って時間発展する。模式的に書くと、

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t) \\ \dot{\mathbf{r}}_1(t), \dots, \dot{\mathbf{r}}_N(t) \end{array} \right\} \text{Newton} \quad (1)$$

これを簡略化しよう。

1. 位置と速度の分布を考える

巨大な数の自由度を持つ系の記述では、変数そのものではなく、その分布を考えた方が多い。

$$f(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (2)$$

この分布の時間発展は Boltzmann 方程式に従う。

流体力学との関係では、

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (3)$$

で定義された密度 ρ について、連続の方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (4)$$

が成り立つ。ここで、運動量密度 $\rho \mathbf{v}$ は

$$\rho \mathbf{v} = \underbrace{\int \mathbf{v}' f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3\mathbf{v}'}_1 \quad (5)$$

であり、この時間変化は Euler 方程式で与えられる。

^{*1} 2 つの集合の要素 $a \in A, b \in B$ の順序対 (a, b) の全体からなる集合を A と B の直積集合と言い、 $A \times B$ と書く。

^{*2} <https://ja.wikipedia.org/wiki/システム> (2018 年 8 月 29 日閲覧)

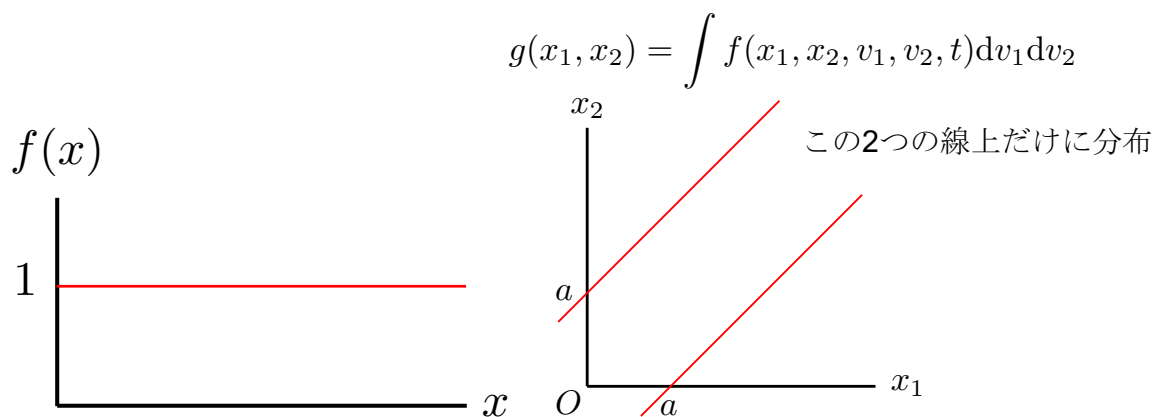


図1 直線上で、一定の間隔 a を保ちながら運動する 2 つの質点. 左: 普通の分布関数 $f(x)$. 右: 粒子ごとの座標 x_1, x_2 についての分布関数 $g(x_1, x_2)$. 2 つのブランチは $x_2 - x_1 = \pm a$ の複号に由来. f は $|x_2 - x_1| = a$ の情報を持たない.

注意が必要なのは、分布関数 $f(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t)$ は古典粒子系の完全な記述ではないということである. 分布関数を使った記述では、粒子同士が避けあったり反発しあって動くといった粒子相関の情報が欠落している (図 1).

2. 束縛条件下での一般化座標

例として振り子を考えよう. 長さ ℓ の軽い紐の先に、質量 m の小さな物体がぶら下がり、鉛直軸 (y 軸とする) を含むある面内 (xy 面とする) で、鉛直軸から角 θ を成しているとする. 現実の振り子全体には Avogadro 数個程度 ($\sim 10^{23}$) 程度の原子が内在している. しかしながら、これらは振り子として一体なので、この場合は内部自由度を無視してその位置 (x, y) と速度 $(\dot{x}, \dot{y}) = (v_x, v_y)$ を物体の代表的な値で代用できる. しかも、紐の長さは決まっているので、直交座標の値を角度 θ とその速度 $\dot{\theta}$ に一対一対応させられる. θ のような量を一般座標、 $\dot{\theta}$ のような量を一般速度と言う. これらは必ずしも長さの次元を持つとは限らない.

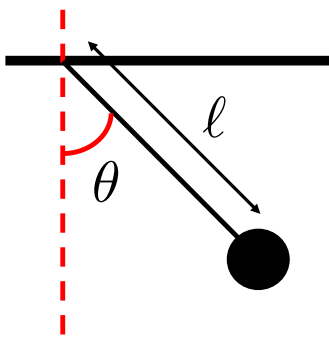


図2 振り子.

この手続きは、本来自由度 N だった系が束縛条件で自由度 $n \leq N$ になった場合には、一般に

$$\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\} \longrightarrow \underbrace{q_1, q_2, \dots, q_n}_{\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n} \quad (6)$$

と書ける．一般座標と一般速度は Lagrange の運動方程式に従う．

量子系

古典系が一般座標 $q_1, q_2, \dots, q_n$ と一般速度 $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ で表される時，量子系は波動関数 $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ で表される．一般に複素数であるこの関数は，量子系についての完全な情報を持つ．

古典系を通常の座標 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ で表す場合，波動関数は $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ となり，これは Schrödinger 方程式に従う．波動関数は分布関数ではないことに注意．量子系において分布関数に似た役割を果たすのは，密度行列である．

古典力学の復習（解析力学）

量子力学への橋渡しとして，古典的な解析力学を復習しよう．まず，系の運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー U の差で，ラグランジアンと呼ばれる量

$$L(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n) = K - U \quad (7)$$

を定義する．

1. 位置のみに依存するポテンシャル $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ の下で運動する粒子群

まず，各粒子の質量は m_i ($i = 1, \dots, N$) であるとする．このような系の例としては，太陽系 (solar system) 内の惑星運動が挙げられる．歴史的に見て，これは人類が取り扱った最初の「システム」と言える．このシステムでは，

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i |\dot{\mathbf{r}}_i|^2, \quad (8)$$

$$U = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (9)$$

$$L = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 - V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (10)$$

であることが分かる．

2. 振り子

先に出てきた振り子では,

$$K = \frac{1}{2}m\ell^2\dot{\theta}^2, \quad U = -mg\ell \cos \theta. \quad (11)$$

となる.

3. 電磁界中の荷電粒子

電場と磁場の影響を受けている電荷 e , 質量 m の荷電粒子を考える. 粒子の位置と速度を順に $\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}$ と置くと, ラグランジアンはスカラーポテンシャル ϕ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を使って,

$$K = \frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (12)$$

$$U = e\phi - e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} \quad (13)$$

$$L = \frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{r}}|^2 - e\phi + e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} \quad (14)$$

と書ける.

作用積分と呼ばれる量を, 運動の始まる時刻 t_1 , 終わる時刻 t_2 , ラグランジアン L について, 以下のように定義する.

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n) dt. \quad (15)$$

この時, 運動の法則は以下の様に変分原理の形で言い換えられる.

最小作用の原理: 実際に起こる運動は, $q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ の様々な変分に対して作用積分 S が最小値 (厳密には極値) を取るように起こる.

古典力学の問題を解くのに最小作用の原理を直接使うことはないが, Feynman の経路積分や第一原理シミュレーションを理解する上では重要である. 最小作用の原理から, Lagrange の運動方程式が導かれる.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (16)$$

この手法の利点としては, 一般座標を使うことで束縛条件をあらわに使わなくてよい, という点がある. 先の 3 つの例について考えてみる.

1. 位置のみに依存するポテンシャル $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ の下で運動する粒子群

この場合、運動方程式は

$$L = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 - V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (17)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m_i \dot{q}_i, \quad \frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{\partial V}{\partial q_i}, \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt}(m_i \dot{q}_i) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0, \quad (19)$$

から、

$$m_i \ddot{q}_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} = F_i. \quad (20)$$

となり、力 F_i を使った Newton の運動方程式が再現される。

2. 振り子

先に出てきた振り子では、

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = -mg\ell \sin \theta, \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = m\ell^2 \dot{\theta}, \quad (21)$$

$$\ell^2 \ddot{\theta} = -g\ell \sin \theta \simeq -g\ell \theta \quad (22)$$

から、 $|\theta| \ll 1$ で単振動

$$\ddot{\theta} = -\frac{g}{\ell} \sin \theta \simeq -\frac{g}{\ell} \theta \quad (23)$$

を得る。

3. 電磁界中の荷電粒子

x 方向のみ考える。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = m\ddot{x} + e \frac{dA_x}{dt} \quad (24)$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} \quad (25)$$

であり、

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial A_x}{\partial z} \quad (26)$$

よって、

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= -e \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \left(\dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial A_z}{\partial x} - \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} - \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} - \dot{z} \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \\ &= -e \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - e \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \\ &= -e \frac{\partial \phi}{\partial x} + e [\dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A})]_x \\ &= eE_x + e(\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B})_x. \end{aligned} \quad (27)$$

ここで, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ は磁場.

一般運動量 (正準運動量)

一般運動量 (正準運動量; canonical momentum) という量 p_i ($i = 1, \dots, n$) を, ラグランジアン L と一般速度 $\dot{q}_i$ を用いて,

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (28)$$

で定義する. この時, Lagrange の運動方程式 (16) から

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (29)$$

である. 先の 3 つの場合について例を挙げる.

1. 質点群

$$p_i = m_i \dot{q}_i \quad \Rightarrow \quad \dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (30)$$

2. 振り子

$$p = m\ell^2 \dot{\theta} \quad \Rightarrow \quad \dot{\theta} = \frac{p}{m\ell^2} \quad (31)$$

3. 電磁界中の荷電粒子

$$p_x = m\dot{x} + eA_x; \quad \mathbf{p} = \underbrace{m\dot{\mathbf{r}}}_{\text{}} + e\mathbf{A} \quad \Rightarrow \quad \dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p} - e\mathbf{A}}{m} \quad (32)$$

ハミルトニアン

一般速度の役割を一般運動量で置き換えることを考える. ハミルトニアンという一般座標と一般運動量の関数を, 以下で定義する.

$$H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t). \quad (33)$$

先と同様に, 例を挙げる.

1. 質点群

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (34)$$

2. 振り子

$$H = \frac{p^2}{m\ell^2} - \frac{1}{2}m\ell^2 \frac{p^2}{(m\ell^2)^2} - mgl \cos \theta = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m\ell^2} - mgl \cos \theta \quad (35)$$

3. 電磁界中の荷電粒子

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{p} - e\mathbf{A}}{m} - \frac{1}{2}m \left(\frac{\mathbf{p} - e\mathbf{A}}{m} \right)^2 + e\phi - e \frac{\mathbf{p} - e\mathbf{A}}{m} \cdot \mathbf{A} \\ &= \underbrace{\frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m}}_{=\frac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2} + e\phi \end{aligned} \quad (36)$$

つまり、この場合ハミルトニアンは運動エネルギーとスカラーポテンシャルの和になる。

Hamilton の運動方程式（正準運動方程式）

Lagrange の運動方程式は、以下の **Hamilton** の運動方程式（正準運動方程式；canonical equation of motion）に等価である。

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (37)$$

Hamilton-Jacobi の方程式

以上見てきたように、作用 S そのものは実際に運動状態を求めるのには使われない。しかし、作用を用いた表現は量子系への繋がりにおいて重要であるから、 S をもう一度表舞台に引き戻そう。まず、

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t) dt \\ &= \sum_{i=1}^n \left[\left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \underbrace{\left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)}_{=0} \delta q_i dt \right] \\ &= \sum_{i=1}^n p_i \delta q_i \Big|_{t_1}^{t_2} \end{aligned} \quad (38)$$

などから、

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t). \quad (39)$$

これらをまとめて、**Hamilton-Jacobi** の方程式

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H \left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}, t \right) \quad (40)$$

を得る．これが，直接的に Schrödinger 方程式につながる古典的方程式である．

H が t を陽に含まない時，すなわち

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H \left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n} \right) \quad (41)$$

の場合は変数分離ができて，定数 E を用いて，

$$S = W(\mathbf{q}) - Et, \quad E = H \left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial W}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial W}{\partial q_n} \right) \quad (42)$$

となる． H が力学的エネルギーを表す時は， E はその値である．

量子系へ

作用 S について，波動関数 $\Psi = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right)$ を導入する．ここで， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である（ h は Planck 定数）．この時，

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) = \left(\frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) \Psi = -\frac{i}{\hbar} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \Psi \quad (43)$$

が成り立つ．この式を整理した

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \Psi \quad (44)$$

を Schrödinger 方程式という．ただし，ハミルトニアン中では $p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$ ($i = 1, \dots, n$) と置き換える．

Schrödinger 方程式の作り方

古典システムを，一般座標 q_i ，一般運動量 p_i ($i = 1, \dots, n$) で表し，そのハミルトニアン $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ を明らかにする．ハミルトニアンの内部で $p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$ と置き換える．運動方程式は，Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \left(\mathbf{q}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}, t \right) \Psi \quad (45)$$

で与えられる．以上の規則を量子化の規則または対応原理という．

A	古典	量子
運動量	単なる数 (c 数) p	演算子 (q 数) $\hat{p}$

量子力学では一般に物理量を演算子で表す ($p \rightarrow \hat{p}$ のように，q 数にはハットをつけることが多い)．先ほどから使っている例で，ハミルトニアンを構成してみよう．

1. 質点群

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (46)$$

ここで、ナブラ演算子 ∇ とラプラシアン ∇^2 は

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (47)$$

である。残りの2つは演習とする。

2 演算子代数

量子システムの状態は波動関数 $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ で表される。それでは、観測可能な物理量を波動関数からどうやって抽出すればよいのか。量子力学では、物理量は波動関数から演算子を使って抽出できる（物理量は演算子に対応している）。

詳細に入る前に、この関係をプログラミング言語とのアナロジーで考えてみよう。ある企業の状態と、その企業について観測できる諸量がコンピュータ上においてなんらかの方法でアクセスできるとする。`C`や`Fortran`といった「古い」言語では、資本金や従業員数といった観測可能量は対応する変数に直接格納されており、直接アクセスできる（これは古典システムに似ている）。その一方で、オブジェクト指向の言語、例えば`C++`や`JAVA`では、「企業」というオブジェクトが先にあり、観測可能量を得るには「`get 資本金`」などのメソッドをそこに適用する必要がある。量子力学における演算子は、このメソッドに似ている。つまり、

コンピュータ	オブジェクト	メソッド
量子力学	波動関数	演算子

なる対応関係が存在する。

簡単のために、1次元空間に1粒子が存在し、位置 x と時間 t にのみ依存するポテンシャル $V(x, t)$ を感じているとする。波動関数 $\psi(x, t)$ は、このとき

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) \quad (48)$$

なる方程式を満たす。ここで、運動量 $\hat{p} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ である。右辺の第1項は運動エネルギー項に等しい。そのほかの物理量についても対応関係を書くと、

物理量 A	演算子 $\hat{A}$
位置	$\hat{x} = x$
運動量	$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
運動エネルギー	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
ポテンシャル	$V(x, t)$
力	$-\frac{\partial V}{\partial x}$

となり、最後の2つは運動量には陽に依存しない。

この場合、物理量 A の期待値は、対応する演算子 $\hat{A}$ を使って、波動関数 ψ とその複素共役 ψ^* から

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx \quad (49)$$

のように抽出できる。例として、位置 x の期待値を考えると、

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx \quad (50)$$

一番右の積分は、「粒子が $x \sim x + dx$ にいる確率かける x の値」の形の積分になっている。ここで、粒子が $x \sim dx$ にいる確率（の密度）

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 \quad (51)$$

を確率密度という。粒子の生成・消滅がなければ

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, t) dx = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (52)$$

とすべきであり、これを波動関数の規格化という。

Ehrenfest の定理

位置と運動量の期待値 $\langle x \rangle$ と $\langle p \rangle$ について、古典力学に類似した

$$\langle p \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle \quad (53)$$

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \langle p \rangle}_{\text{左辺}} = - \underbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial x} V(x, t) \right\rangle}_{\text{右辺}} \quad (54)$$

が成り立つ。その証明。

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\psi^*}{dt} x \psi dx + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \frac{d\psi}{dt} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - V(x, t) \psi^*(x, t) \right) x \psi dx \\
 &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) \right) dx \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi - \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \psi - (\psi^* x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} \\
 &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \left(\psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \frac{\partial \psi}{\partial x} \left(\psi^* + x \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \right] dx \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) dx
 \end{aligned}$$

最後の等式を含め、数ヶ所で部分積分と $\psi(x, t) \rightarrow 0$ ($|x| \rightarrow \infty$) を使った（規格化ができる波動関数は無限遠方で 0）。これから、

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \right] dx = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad (55)$$

が得られる。

式 (54) の証明は演習とする。

分散、標準偏差

物理量 A の分散 δA^2 を

$$\delta A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (56)$$

で定義する。 $\delta A^2 = 0$ の時、物理量 A は $\langle A \rangle$ に確定するという。

交換子と交換関係

2 つの演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ があるとき、一般には

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad (57)$$

である。このような状況を、演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ は非可換であるという。例えば、

$$(\hat{p}_x \hat{x})\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) = -i\hbar \left(\psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (58)$$

であるが、一方

$$(\hat{x}\hat{p}_x) = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (59)$$

なので、位置演算子と運動量演算子は非可換。演算子が一般に非可換であるのは、一般の行列 A, B が非可換であることと似ている。(実際、行列と演算子には対応関係がある。)

2つの演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ の交換子 $[\hat{A}, \hat{B}]$ を

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (60)$$

で定義する。先の計算から、

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = i\hbar\psi \quad (61)$$

であるから、

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (62)$$

となる。3次元空間では、 $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ および $p_1 = p_x, p_2 = p_y, p_3 = p_z$ として、 $k, \ell = 1, 2, 3$ について

$$[\hat{x}_k, \hat{x}_\ell] = 0; \quad [\hat{x}_k, \hat{p}_\ell] = i\hbar\delta_{k\ell}; \quad [\hat{p}_k, \hat{p}_\ell] = 0 \quad (63)$$

ただし、Kronecker のデルタ

$$\delta_{k\ell} = \begin{cases} 1 & (k = \ell) \\ 0 & (k \neq \ell) \end{cases} \quad (64)$$

を導入した。

物理量（観測量）演算子のエルミート性

一般に、任意の2つの関数 ϕ, ψ について、

$$\int \phi^*(\hat{A}\psi)dx = \int (\hat{A}\phi)^*\psi dx = \left(\int \psi^*(\hat{A}\phi)dx \right)^* \quad (65)$$

が成り立つような演算子 $\hat{A}$ をエルミート演算子という。

物理量演算子はエルミート演算子である。その証明。観測可能な物理量の期待値が実数であることから、

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\hat{A}\psi)dx = \int \psi(\hat{A}\psi)^*dx = \int (\hat{A}\psi)^*\psi dx \quad (66)$$

であり、ここで、 $\psi = \phi + \chi$ とおくと、

$$\begin{aligned} \int (\phi^* + \chi^*)(\hat{A}(\phi + \chi))dx &= \int \phi^*(\hat{A}\phi)dx + \int \chi^*(\hat{A}\chi)dx \\ &\quad + \int \chi^*(\hat{A}\phi)dx + \int \phi^*(\hat{A}\chi)dx \end{aligned} \quad (67)$$

一方,

$$\begin{aligned} \int (\hat{A}(\phi + \chi))^* (\phi + \chi) dx &= \int (\hat{A}\phi)^* \phi dx + \int (\hat{A}\chi)^* \chi dx \\ &\quad + \int (\hat{A}\phi)^* \chi dx + \int (\hat{A}\chi)^* \phi dx \end{aligned}$$

先に見たようにこれらは等しいので,

$$\int (\hat{A}\phi)^* \chi dx + \int (\hat{A}\chi)^* \phi dx = \int \chi^* (\hat{A}\phi) dx + \int \phi^* (\hat{A}\chi) dx \quad (68)$$

同様の計算を $\psi = \phi + i\chi$ の場合について行くと,

$$\int (\hat{A}\phi)^* \chi dx - \int (\hat{A}\chi)^* \phi dx = - \int \chi^* (\hat{A}\phi) dx + \int \phi^* (\hat{A}\chi) dx \quad (69)$$

式 (68) と (69) を足すと,

$$\int (\hat{A}\phi)^* \chi dx = \int \phi^* (\hat{A}\chi) dx \quad (70)$$

ゆえに, $\hat{A}$ はエルミート.

物理量の期待値の時間微分

今, ハミルトニアン H について

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (71)$$

なる Schrödinger 方程式を満たす波動関数 ψ を考える. 上式の複素共役から,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = (\hat{H}\psi)^* \quad (72)$$

このとき, 陽に時間に依存しない物理量 A の期待値を時間微分すると,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle &= i\hbar \int \psi^* \hat{A} \psi dx \\ &= i\hbar \int \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] dx \\ &= \int \left[-(\hat{H}\psi)^* \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi \right] dx \end{aligned} \quad (73)$$

$\hat{H}$ はエルミートなので, 結局

$$\begin{aligned} &= \int \left[-(\hat{H}\psi)^* \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi \right] dx \\ &= \int \psi^* [\hat{A}, \hat{H}] dx \\ &= \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle = -\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \end{aligned} \quad (74)$$

ゆえに,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{A}\rangle = \frac{\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle}{\hbar} \quad (75)$$

Ehrenfest の定理もここから導ける.

不確定性原理 (関係)

2 つの物理量 A, B について,

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle, \quad \Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle, \quad (76)$$

とおく. この時, 任意の実数 α について,

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int [(\Delta\hat{A} + i\alpha\Delta\hat{B})\psi]^* [(\Delta\hat{A} + i\alpha\Delta\hat{B})\psi] dx \\ &= \int \left[(\Delta\hat{A}\psi)^* \Delta\hat{A}\psi + \alpha^2 (\Delta\hat{B}\psi)^* \Delta\hat{B}\psi + i\alpha \left((\Delta\hat{A}\psi)^* \Delta\hat{B}\psi - (\Delta\hat{B}\psi)^* \Delta\hat{A}\psi \right) \right] dx \\ &= \langle \Delta\hat{A}^2 \rangle + \alpha^2 \langle \Delta\hat{B}^2 \rangle + i\alpha \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \end{aligned}$$

この式を α の 2 次式と見て, その判別式から,

$$-\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2 - 4\langle \Delta\hat{A}^2 \rangle \langle \Delta\hat{B}^2 \rangle \leq 0 \quad (77)$$

つまり

$$\langle \Delta\hat{A}^2 \rangle \langle \Delta\hat{B}^2 \rangle \geq -\frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2}{4} \quad (78)$$

である. ここから, 非可換な 2 つの演算子に対応する物理量は同時に確定しないことがわかる. これを不確定性関係という. 例えば,

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \Rightarrow \langle \Delta\hat{x}^2 \rangle \langle \Delta\hat{p}_x^2 \rangle \geq -\frac{\langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle^2}{4} = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \quad (79)$$

となり, x と p_x は同時には確定しない.

定常状態

ポテンシャル $V(x)$ が陽に時間に依存しないとき, Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) \quad (80)$$

を変数分離で解くことを考える.

$$\psi(x, t) = \phi(x)f(t) \quad (81)$$

このとき,

$$\underbrace{i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt}}_t = \underbrace{\frac{1}{\phi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \phi(x)}_x \quad (82)$$

よって, 積分定数 E を導入すると, 上式は 2 本の方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \phi(x) = E\phi \quad (83)$$

及び

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = E \Rightarrow f(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (84)$$

に分離できる. このとき, 1 本目の式 (83) を時間に依存しない **Schrödinger** 方程式と呼ぶ. 全体の解は, 時間に依存しない Schrödinger 方程式の解と時間的に振動する指数関数の積になる:

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (85)$$

このとき, 確率密度 $|\psi(x, t)|^2 = |\phi(x)|^2$ は時間に依らないことが分かる. このことから, 式 (85) の形をした波動関数で表される状態を定常状態と呼ぶ.

積分定数 E は, 物理的には何を表しているのだろうか?

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dx = \int \phi^* \hat{H} \phi dx = E \int |\phi|^2 dx = E \quad (86)$$

ここから, E はエネルギーの期待値であることがわかる. 古典力学における Hamilton-Jacobi の方程式の変数分離解・式 (42),

$$S = W(x) - Et \quad (87)$$

を, $\psi(x, t) = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right)$ に代入すると,

$$\psi(x, t) = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{iW(x)}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (88)$$

と, 式 (85) と同じ形をしている. 時間に依存して振動する因子 $\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$ は, 量子のエネルギー E と角振動数 ω の関係 $E = \hbar\omega$ と整合している. これらが, そもそも Schrödinger が $\psi(x, t) = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right)$ とおいた動機の一つであると考えられる.

3 波動力学の一般的構造

定常状態の波動関数に対して,

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (89)$$

という固有値方程式が出てきた. そこで, このセクションではエルミート演算子の固有関数と固有値を一般的に考察する.

物理量（観測可能量）演算子の固有関数と固有値

今までに出てきたような演算子は線形演算子なので固有関数 ϕ_n と固有値 a_n が定義できる.

$$\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n \quad (90)$$

固有関数は一般には複素関数である. 例えば, $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ を見ると,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p\psi \quad (91)$$

の解（固有関数）は

$$\psi = e^{i\frac{p}{\hbar}x} \quad (92)$$

である.

$$p = \hbar k \quad (93)$$

と置くと,

$$\psi = e^{ikx} \quad (94)$$

となる. これは, 角波数 k , 波長 $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$ の波を表しており, de Broglie (ド・ブロイ) が提唱した物質波の関係式と一致している.

波動関数が物理量演算子の固有関数である場合, 観測値はその固有値に確定する. これは以下のように示すことができる.

$$\langle A \rangle = \int \phi_n^* \hat{A} \phi_n dx = a_n \int |\phi_n|^2 dx = a_n \quad (95)$$

$$\langle A^2 \rangle = \int \phi_n^* \hat{A} \hat{A} \phi_n dx = a_n^2 \int |\phi_n|^2 dx = a_n^2 \quad (96)$$

から, $\delta A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0$.

また, エルミート演算子の定義・式 (65) を使えば, 固有値 a_n は実数であることが容易に示せる (エルミート行列の固有値が実数であるのと同様である). これは, 物理量の観測値が実数であることとも整合している.

規格直交性

エルミート演算子 $\hat{A}$ と, その固有関数 ϕ_n および固有値 a_n が与えられているとき,

$$\int \phi_n^* (\hat{A} \phi_m) dx = a_m \int \phi_n^* \phi_m dx \quad (97)$$

一方, エルミート性から,

$$\int \phi_n^* (\hat{A} \phi_m) dx = \int (\hat{A} \phi_n)^* \phi_m dx = a_n \int \phi_n^* \phi_m dx \quad (98)$$

よって,

$$(a_m - a_n) \int \phi_n^* \phi_m dx = 0 \quad (99)$$

ここで, $m \neq n$ に対して $a_m = a_n$ ならば $\hat{A}$ の固有値は縮退していると言う. 縮退がない ($a_m \neq a_n$) 場合,

$$\int \phi_n^* \phi_m dx = 0 \quad (m \neq n) \quad (100)$$

さらに,

$$\int \phi_n^* \phi_n dx = 1 \quad (101)$$

と規格化できる場合, これらをまとめて

$$\int \phi_n^* \phi_m dx = \delta_{mn} \quad (102)$$

ただし, 式 (64) で導入した Kronecker のデルタを使った. 縮退があつて, 固有値 a_n に属する固有関数 $\phi_n^{(j)}$ ($j = 1, 2, \dots$) が複数ある場合, (Gram-)Schmidt の直交化法で,

$$\phi_n^{(i)} \rightarrow \tilde{\phi}_n^{(j)} \quad \int [\tilde{\phi}_n^{(i)}]^* \tilde{\phi}_n^{(j)} dx = \delta_{ij} \quad (103)$$

と直交化できる (『量子力学 I (東京大学工学教程)』 p.16).

固有状態の重ね合わせと完全性

時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\phi(x) = E\phi(x) \quad (104)$$

は, エネルギー固有値 E_n , E_n に属する固有波動関数 ϕ_n を使って,

$$\hat{H}\phi_n(x) = E_n\phi_n(x) \quad (105)$$

と書き直せる. 時間に依存する Schrödinger 方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi$ の特殊解は, ここから

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (106)$$

となることが分かる. 時間に依存する Schrödinger 方程式の線形性から, 一般解は

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t) = \sum_n c_n \phi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (107)$$

となることが分かる (重ね合わせの原理) *3.

*3 時間依存 Schrödinger 方程式の一般解では E_n が異なる成分が混ざること注意到.

状態（波動関数）が物理量 $\hat{A}$ の固有関数 ϕ_n の重ね合わせ

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n \quad (108)$$

であるとき、 $\hat{A}$ の観測値は複数ある a_n のうち、どれかになる。個々の測定でどの a_n が観測されるかは予言できない。しかしながら、期待値 $\langle A \rangle$ は求められて、

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \psi^* (\hat{A} \psi) dx = \int \sum_m c_m \phi_m^* \left(\hat{A} \sum_n c_n \phi_n \right) \\ &= \sum_{n,m} c_m^* c_n \int \phi_m^* \hat{A} \phi_n dx \\ &= \sum_{n,m} c_m^* c_n a_n \underbrace{\int \phi_m^* \phi_n dx}_{=\delta_{mn}} \\ &= \sum_n |c_n|^2 a_n \end{aligned} \quad (109)$$

ここで、 $|c_n|^2$ は観測値が a_n になる確率である。 $\int |\psi|^2 dx = 1$ のとき、当然ながら、

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (110)$$

でないといけない。観測可能量を表すエルミート演算子では、任意の波動関数 ψ を、その固有関数 ϕ_n の重ね合わせで

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n \quad (111)$$

と書ける。この状況を $\{\phi_n\}$ は完全系をなしている、という。 $\{\phi_n\}$ は規格直交なので、これは規格直交完全系をなす。3次元 Euclid 空間とのアナロジーが成り立つことに注意しよう。さらに、

$$\int \phi_n^* \psi dx = \int \phi_n^* \sum_m c_m \phi_m dx = \sum_m c_m \int \phi_n^* \phi_m dx = \sum_m c_m \delta_{nm} = c_n \quad (112)$$

が成り立つ。つまり、

$$c_n = \int \phi_n^* \psi dx \quad (113)$$

である。3次元 Euclid 空間とのアナロジーでいえば、この形の積分はある種の内積になっている。

連続スペクトル

位置や運動量のように、固有値 a が連続的な値をとる場合、これを連続スペクトルという。このような場合、以下の性質を満たす Dirac のデルタ関数 $\delta(x)$ を導入すると便利である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \delta(x) = 0 \quad (\text{if } x \neq 0), \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) f(x) dx = f(a) \quad (114)$$

このような関数を実現する方法の 1 つに, Gauss 分布の極限がある.

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0+} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) = \delta(x) \quad (115)$$

連続スペクトルの場合は, 添字についての和 $\sum_n$ が積分になる.

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n \longrightarrow \int c(a) \phi_a(x) da \quad (116)$$

積分範囲は a の取りうる範囲の全域. 例えば, $\hat{A} = \hat{p}$ のとき, $a = p = \hbar k$ であって,

$$\phi_p(x) = e^{i\frac{p}{\hbar}x} \quad (117)$$

このとき, 固有関数での展開は

$$\psi(x) = \int c(p) e^{i\frac{p}{\hbar}x} dp \quad (118)$$

$k = p/\hbar$ を使うと,

$$\psi(x) = \int c'(k) e^{ikx} dk \quad (119)$$

となり, Fourier 変換になる.

連続スペクトルの場合の規格化は, 離散的な場合の拡張である

$$\int |\psi|^2 dx = \sum_n |c_n|^2 = 1 \longrightarrow \int |\psi|^2 dx = \int |c(a)|^2 da = 1 \quad (120)$$

ここで, 左辺は

$$\begin{aligned} \iiint c^*(b) \phi_b^*(x) c(a) \phi_a(x) dx da db &= \iint c^*(b) c(a) \underbrace{\left(\int \phi_b^*(x) \phi_a(x) dx \right)}_{\delta(b-a)} da db \\ &= \int \underbrace{\left(\int c^*(b) \delta(b-a) db \right)}_{c^*(a)} c(a) da \\ &= \int |c(a)|^2 da \end{aligned} \quad (121)$$

である. このとき, 規格直交性と内積は

$$\int \phi_b^*(x) \phi_a(x) dx = \delta(b-a) \quad (122)$$

および

$$\begin{aligned} \int \phi_a^*(x) \psi(x) dx &= \iint \phi_a^*(x) \left(\int c(b) \phi_b(x) db \right) dx \\ &= \int c(b) \underbrace{\left(\int \phi_a^*(x) \phi_b(x) dx \right)}_{\delta(b-a)} db \\ &= c(a) \end{aligned} \quad (123)$$

となる.

Dirac の記法

完全系をなす正規直交関数系 ϕ_n の線形結合で一般の関数 ψ を表すというアイデアは, 3 次元ベクトル空間での基底展開と内積

$$\vec{A} = x\vec{e}_1 + y\vec{e}_2 + z\vec{e}_3 = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \quad (124)$$

$$x = \vec{e}_1 \cdot \vec{A} \quad (125)$$

に類似している. このことに注意すると,

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (126)$$

のように, 関数を無限次元のベクトルとして捉えることができる. また, これに共役 (エルミート共役) なベクトル

$$\psi^\dagger = (c_1^*, c_2^*, \dots) \quad (127)$$

を考えることもできる. ここから,

$$\psi^\dagger \psi = \sum_n |c_n|^2 \quad (128)$$

となる.

このように, $\psi, \psi^\dagger$ をそれぞれ無限次元空間 (Hilbert 空間) の状態ベクトルとみなすことができ

$$\psi \rightarrow |\psi\rangle \quad (129)$$

$$\psi^\dagger \rightarrow \langle\psi| \quad (130)$$

これを Dirac の記法という. この記法では, 2 つの関数

$$\psi_1 = \sum_n c_n^{(1)} \phi_n, \quad \psi_2 = \sum_n c_n^{(2)} \phi_n \quad (131)$$

について

$$\int \psi_1^* \psi_2 dx = \sum_{n,m} \int [c_n^{(1)}]^* c_m^{(2)} \phi_n^* \phi_m dx = \sum_{n,m} [c_n^{(1)}]^* c_m^{(2)} \delta_{nm} = \sum_n [c_n^{(1)}]^* c_n^{(2)} \quad (132)$$

であるから,

$$\int \psi_1^* \psi_2 dx = (c_1^*, c_2^*, \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \langle\psi_1|\psi_2\rangle \quad (133)$$

最後の等式でこの空間での内積を定義した。演習として、 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*$ を示してみよ。

一般に、ベクトルの成分は「基底ベクトル」を指定して初めて求まる。Hilbert 空間では、基底ベクトルの代わりに「基底関数系」を使う。実際、

$$c_n = \int \phi_n^* \psi dx = \langle \phi_n | \psi \rangle \quad (134)$$

$$c_m^* = \int \psi^* \phi_m dx = \langle \psi | \phi_m \rangle \quad (135)$$

である。エルミート演算子 $\hat{A}$ については、

$$\int \psi_1^* (\hat{A} \psi_2) dx = \langle \psi_1 | (\hat{A} | \psi_2 \rangle) = \langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle \quad (136)$$

一方、

$$\int \psi_1^* (\hat{A} \psi_2) dx = \int (\hat{A} \psi_1)^* \psi_2 dx = \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (137)$$

であるから、これらをまとめて

$$\langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle = \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle \quad (138)$$

のように書く。

$\{\phi_n\}$ が規格直交完全系をなすとき、

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \left[\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \right] |\psi\rangle \quad (139)$$

ここから、この条件下で

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1 \quad (140)$$

なることがわかる。この演算子は計算の任意の場所にはさむことができる。例えば、

$$\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \sum_{n,m} \langle \psi_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_2 \rangle = \sum_{n,m} [c_n^{(1)}]^* \underbrace{\langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle}_{A_{nm}} c_m^{(2)} \quad (141)$$

このように、演算子の期待値は行ベクトル・行列・列ベクトルの積の形にかける。ここでさらに、もし $\{\phi_n\}$ が $\hat{A}$ の固有関数なら、上式は、

$$= \sum_{n,m} a_m [c_n^{(1)}]^* c_m^{(2)} \delta_{nm} = \sum_n a_n [c_n^{(1)}]^* c_n^{(2)} \quad (142)$$

連続固有値もあるときは、積分が入って、

$$1 = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| + \int da |\phi_a\rangle \langle \phi_a| \quad (143)$$

例えば、位置の固有関数を基底に取った時のケットベクトルの成分は、

$$\psi(x_a) = \int \underbrace{\delta(x - x_a)} \psi(x) dx = \langle x_a | \psi \rangle \quad (144)$$

と書ける。

量子力学において、離散固有値は井戸型ポテンシャルや水素原子の束縛状態（エネルギー $E < 0$ ）、調和振動子などに、連続固有値は井戸型ポテンシャルや水素原子の自由状態（エネルギー $E > 0$ ）、や位置、運動量の固有状態に現れる。基底関数の数は、一般には無限とは限らない。そうでない例として、電子スピンの挙げられる。

電子スピンのヒルベルト空間

電子スピンは角運動量の 2 つの固有状態

$$|\alpha_z\rangle \text{ (上向き)}, \quad |\beta_z\rangle \text{ (下向き)} \quad (145)$$

で張られる空間の自由度である。これらは、スピンの z 成分 $\hat{s}_z$ の固有状態で

$$\hat{s}_z |\alpha_z\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_z\rangle, \quad \hat{s}_z |\beta_z\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_z\rangle \quad (146)$$

を満たす。Dirac の記法の利点としては、波動関数の引数や形がわからなくても、議論ができる点が挙げられる。例えば、スピン空間の任意のベクトルは、

$$|\psi\rangle = c_\alpha |\alpha_z\rangle + c_\beta |\beta_z\rangle \quad (147)$$

と書ける。ここで、電子スピン（角運動量）は x, y, z 成分を持つ 3 次元のベクトルであるが、電子スピンのヒルベルト空間は 2 次元であることに注意する。

例として、スピンの x 成分 $\hat{s}_x$ の固有状態は

$$|\alpha_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle + |\beta_z\rangle), \quad |\beta_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle - |\beta_z\rangle) \quad (148)$$

y 成分 $\hat{s}_y$ の固有状態は

$$|\alpha_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle + i|\beta_z\rangle), \quad |\beta_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle - i|\beta_z\rangle) \quad (149)$$

で、

$$\hat{s}_x |\alpha_x\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_x\rangle, \quad \hat{s}_x |\beta_x\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_x\rangle \quad (150)$$

$$\hat{s}_y |\alpha_y\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_y\rangle, \quad \hat{s}_y |\beta_y\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_y\rangle \quad (151)$$

を満たす。

$$|\alpha_x\rangle\langle\alpha_x| + |\beta_x\rangle\langle\beta_x| = 1 \text{ (恒等演算子)} \quad (152)$$

を利用すれば、例えば、

$$\begin{aligned}\langle \alpha_z | \hat{s}_x | \alpha_z \rangle &= \langle \alpha_z | (|\alpha_x\rangle\langle\alpha_x| + |\beta_x\rangle\langle\beta_x|) \hat{s}_x (|\alpha_x\rangle\langle\alpha_x| + |\beta_x\rangle\langle\beta_x|) | \alpha_z \rangle \\ &= \langle \alpha_z | \alpha_x \rangle \langle \alpha_x | \hat{s}_x | \alpha_x \rangle \langle \alpha_x | \alpha_z \rangle + \langle \alpha_z | \beta_x \rangle \langle \beta_x | \hat{s}_x | \beta_x \rangle \langle \beta_x | \alpha_z \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0\end{aligned}\quad (153)$$

$$\begin{aligned}\langle \alpha_z | \hat{s}_x | \beta_z \rangle &= \langle \alpha_z | \alpha_x \rangle \frac{\hbar}{2} \langle \alpha_x | \beta_z \rangle - \langle \alpha_z | \beta_x \rangle \frac{\hbar}{2} \langle \beta_x | \beta_z \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{2} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \frac{\hbar}{2}\end{aligned}\quad (154)$$

$$\langle \beta_z | \hat{s}_x | \alpha_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \quad (155)$$

$$\langle \beta_z | \hat{s}_x | \beta_z \rangle = 0 \quad (156)$$

が得られる。

電子スピンのヒルベルト空間の正規直交基底を $|\alpha_z\rangle$, $|\beta_z\rangle$ に取れば、任意のベクトル [式 (147)] は、

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix}, \quad \langle\psi| = (c_\alpha^*, c_\beta^*) \quad (157)$$

と表せる。例えば、

$$|\alpha_z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta_z\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (158)$$

さらに、演算子 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ は、これらのベクトルに作用する行列

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (159)$$

と表現できる。これで、何回か示唆してきた演算子と行列の対応が明らかになった。なお、

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (160)$$

をパウリ行列と呼ぶ。

4 調和振動子、生成・消滅演算子

このセクションでは調和振動子の量子化について考える。様々な力学理論において、微少振動は多くの場合調和振動で近似できる。電磁場の振動や、固体中の格子振動なども例外ではない。したがって、調和振動子の量子化を知っていれば自然界における多くのシステムを量子化できるようになる。

さて、質量 m の重りがばね定数 k の軽いバネの先に固定されていて、バネのもう一方の端は壁に固定されているとする。重りにはバネの復元力のみが働くものとし、重りの位置を x とおく。す

ると、重りの感じるポテンシャルは、中立点を $x = 0$ として、

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (161)$$

ここから、古典運動方程式

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (162)$$

を得る。 $x = x_0 e^{i\omega t}$ とおくと、

$$-m\omega^2 = -k, \quad k = m\omega^2 \quad (163)$$

ここから、 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ が従う。 ω は固有振動数と呼ばれる。以上からハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (164)$$

となることがわかる。さらに、交換関係

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (165)$$

に注意しよう。ここから、固有値問題 $\hat{H}\phi = E\phi$ を解いてエネルギー固有値と固有関数を求める。

Dirac による演算子法

ここで述べる方法は式 (164), (165) を満たす任意の一般座標・一般運動量の組について適用できる。古典的には、ハミルトニアンを因数分解できて、

$$H = \omega \underbrace{\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2}} x - i \frac{p}{\sqrt{2m\omega}} \right)}_{\sqrt{\hbar} \hat{a}^\dagger} \underbrace{\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2}} x + i \frac{p}{\sqrt{2m\omega}} \right)}_{\sqrt{\hbar} \hat{a}} \quad (166)$$

量子力学では $\hat{x}, \hat{p}$ は非可換なので、

$$= \hat{H} + \frac{i\omega}{\sqrt{2m\omega}} \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \underbrace{[\hat{x}, \hat{p}]}_{i\hbar} = \hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (167)$$

したがって、

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (168)$$

ここで、 $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ はエルミート、 $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$ は互いにエルミート共役 ($\hat{x}, \hat{p}$ がそれぞれエルミートなので)。

ハミルトニアンの固有関数を求めるには、 $\hat{N}$ の固有関数を求めれば良い。まず、交換子を計算すると、

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (169)$$

である。さらに、

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle \geq 0 \quad (170)$$

よって、 n には下限があることがわかる (n は非負)。同じように $\hat{N}$ と $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$ の交換子を計算すると、

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (171)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (172)$$

ここから、

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = (\hat{a}^\dagger\hat{N} + \hat{a}^\dagger)|n\rangle = (n+1)(\hat{a}^\dagger|n\rangle) \quad (173)$$

したがって、 $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ も $\hat{N}$ の固有関数で、固有値は $|n\rangle$ に比べて 1 増えることがわかる。このことから、 $\hat{a}^\dagger$ は生成演算子と呼ばれる。逆に、

$$\hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = (n-1)(\hat{a}|n\rangle) \quad (174)$$

したがって、 $\hat{a}|n\rangle$ も $\hat{N}$ の固有関数で、固有値は $|n\rangle$ に比べて 1 減ることがわかる。このことから、 $\hat{a}$ は消滅演算子と呼ばれる。新しい固有関数は、ノルムを計算すると、

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (175)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (176)$$

であることがわかる。 $\hat{a}$ を何度もかけることにより、

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (177)$$

$$\hat{a}^2|n\rangle = \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle \quad (178)$$

⋮

この列は n が整数でなければ無限に続く。しかし、これは $n \geq 0$ に反する。したがって n は非負整数であることが分かる。以上より、

$$n : \quad E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (179)$$

基底状態では、 $n = 0$ であり、したがって $E = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$ 。このように、基底状態は正のエネルギーを持つ。これをゼロ点エネルギーと言い、位置と運動量の不確定性に起因する。

以上見てきたように、振動（波）のエネルギーは $\hbar\omega$ が単位である。これは Planck による放射エネルギーの量子化と関係している。光子だけでなく、格子振動の単位であるフォノンも、同様に量子化される。 $\hat{N}$ は個数演算子と呼ばれ、量子（光子やフォノン）の数を表す。 $\hat{N}(\equiv \hat{a}^\dagger\hat{a})$ の固有値 n は負でない整数であるという顕著な結果を導くのに使った前提は、互いにエルミート共役な演算子 $\hat{a}$ と $\hat{a}^\dagger$ が交換関係 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ を満たすということのみであるということは、注目に値する。バネの復元力を受けて運動する質点といった系の具体的な詳細は使われていない。

演習

下を示せ.

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

次に, $|0\rangle$ を求めてみる.

$$\left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) |0\rangle = 0 \quad (180)$$

したがって, 位置表示では

$$\left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{d\psi}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \psi(x) = 0 \quad (181)$$

ここから, 規格化定数も入れると,

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right) \quad (182)$$

ここから任意の $|n\rangle$ も求められる.

コヒーレント状態

消滅演算子 (非エルミートである) の固有状態を考えよう. これをコヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ と言う.

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (183)$$

一方,

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle, \quad \langle n| = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \langle n| \hat{a} \quad (184)$$

であるから, $\hat{N}$ の固有状態 $|n\rangle$ で展開した時の係数を c_n とおくと,

$$c_{n+1} = \langle n+1|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \langle n|\hat{a}|\alpha\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} \underbrace{\langle n|\alpha\rangle}_{=c_n} \quad (185)$$

ゆえに,

$$c_n = \langle n|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle 0|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0 \quad (186)$$

$|n\rangle$ は規格直交完全系をなすので,

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n|\alpha\rangle = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (187)$$

規格化 $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ から,

$$c_0 = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \quad (188)$$

ただし, α は実数とは限らないことに注意. ここから,

$$|c_n|^2 = |c_0|^2 \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = \exp(-|\alpha|^2) \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (189)$$

ゆえに, 光子数 n の分布は期待値 $|\alpha|^2$ の Poisson 分布であることが分かる. それゆえ $\langle \hat{N} \rangle = |\alpha|^2$. $|\alpha\rangle$ はさらに書き直せて,

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \exp(\alpha \hat{a}^\dagger) |0\rangle \quad (190)$$

次に,

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (191)$$

なので, コヒーレント状態での期待値は,

$$\langle \hat{x} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \alpha | \hat{a}^\dagger + \hat{a} | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \text{Re}[\alpha] \quad (192)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \langle \alpha | \hat{a}^\dagger - \hat{a} | \alpha \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (-2i\text{Im}[\alpha]) = \sqrt{2\hbar m\omega} \text{Im}[\alpha] \quad (193)$$

コヒーレント状態の時間依存性を導入すると,

$$|\alpha\rangle(t) = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t} \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (194)$$

この時,

$$\hat{a}(|\alpha\rangle(t)) = \alpha e^{-i\omega t} |0\rangle \quad (195)$$

であるから,

$$\langle \hat{x} \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \text{Re}[\alpha e^{-i\omega t}] \quad (196)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \sqrt{2\hbar m\omega} \text{Im}[\alpha e^{-i\omega t}] \quad (197)$$

これは古典的な正弦振動 (正弦波, レーザー) に最も近い. レーザーでは, $\langle \hat{N} \rangle = |\alpha|^2$ は強度 (明るさ) を表している. x の振幅 x_0 は,

$$x_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} |\alpha| \quad (198)$$

演習

コヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ の古典的な全エネルギーを求めよ。

振り子

セクション 1 で考察した振り子を量子化する．定数 $-mgl$ を落とすと，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m\ell^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \underbrace{mgl \cos \theta}_{\simeq mgl(1-\theta^2/2)} \sim -\frac{\hbar^2}{2m\ell^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{2}mgl^2\theta^2 \quad (199)$$

$M = m\ell^2$, $k = mgl$ とおくと，

$$H = \frac{\hbar^2}{2M} + \frac{1}{2}k\theta^2 \quad (200)$$

$$M\omega^2 = k, \quad \omega = \sqrt{\frac{g}{\ell}} \quad (201)$$

ゆえに，落とした定数 $-mgl$ を加えて，エネルギー固有値を

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{g}{\ell}} - mgl \quad (202)$$

と得る．