量子物理学特論

第9回

量子力学の基本的性質

- 量子力学的演算子の物理的意味を学ぶ
- 線形なエルミート演算子を物理量に対応させる

物理量とエルミート演算子

- 量子力学では，測定される物理量に対応した演算子を用意する。

- 演算子を波動関数とその複素共役で挟んで，全空間で積分することで，物理量が期待値として得られる。

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3 r$$

物理量は実数であるから，$\langle A \rangle = \langle A \rangle^*$　　$\langle A \rangle^* = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d^3 r$

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d^3 r = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d^3 r$$ が必要

このような関係を満たす演算子をエルミート演算子という

例：運動量演算子

$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ がエルミート演算子であることを確認する

$$\int \psi^* \hat{p} \psi d^3 r = \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \vec{\nabla} \psi d^3 r$$

部分積分して，表面項を落とす。

$$\frac{\hbar}{i} \int \psi^* \vec{\nabla} \psi d^3 r = -\frac{\hbar}{i} \int (\vec{\nabla} \psi^*) \psi d^3 r = \int \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi \right)^* \psi d^3 r$$

確かにエルミート演算子の定義を満たしている。

エルミート演算子の性質

ψ₁,ψ₂が2乗可積分な任意の関数であるとする。

$\psi = \psi_1 + \lambda\psi_2$ も2乗可積分。i.e. $\displaystyle\int \psi^* \psi d^3r$ が有限に収束

エルミート演算子に対して，

$$\int (\psi_1^* + \lambda^* \psi_2^*)\hat{A}(\psi_1 + \lambda\psi_2) d^3r = \int (\hat{A}\psi_1 + \lambda\hat{A}\psi_2)^* (\psi_1 + \lambda\psi_2) d^3r$$

また $\displaystyle\int \psi_i^* \hat{A}\psi_i d^3r = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d^3r$ より

$$\lambda^* \boxed{\left[\int \psi_2^* \hat{A}\psi_1 d^3r - \int (\hat{A}\psi_2)^* \psi_1 d^3r\right]}$$

$$+ \lambda \boxed{\left[\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d^3r - \int (\hat{A}\psi_1)^* \psi_2 d^3r\right]} = 0$$

両方とも0

が任意のλに対して成り立つ。

エルミート演算子の性質

以上から，次が成り立つ。

$$\int \psi_2^* \hat{A} \psi_1 d^3 r = \int (\hat{A}\psi_2)^* \psi_1 d^3 r$$

この関係式をエルミート演算子の定義式とすることも多い

線形代数の復習

エルミート行列： $A^\dagger = A$

$$A^*_{ij} = A_{ji} \overset{\text{対応}}{\longleftrightarrow} \int \psi_2^* \hat{A} \psi_1 d^3r = \int (\hat{A}\psi_2)^* \psi_1 d^3r$$

エルミート行列の固有値は実数になる

$$A = U \Lambda U^\dagger \qquad \Lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$$

ユニタリー行列： $U^\dagger U = U U^\dagger = I$

固有値の絶対値は1

エルミート共役な演算子

任意の演算子$\hat{A}$ に対して，

$$\int (\hat{A}\psi_2)^* \psi_1 d^3r = \int \psi_2^* \hat{A}^\dagger \psi_1 d^3r$$

を満たす$\hat{A}^\dagger$を $\hat{A}$ に対するエルミート共役な演算子という

- 任意の演算子に対し，$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$
- 2つのエルミート演算子$\hat{A}$，$\hat{B}$ が可換であれば，その積もエルミートである。
- 一般に，$\hat{A}$ と$\hat{B}$ が線形でエルミートな演算子であれば，

$$\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) \qquad i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$$

も線形でエルミートである。

エルミート演算子の性質

エルミート演算子 $\hat{A}$

$$U = e^{i\hat{A}} = \hat{E} + i\hat{A} + \frac{(i\hat{A})^2}{2!} + \cdots + \frac{(i\hat{A})^n}{n!} + \cdots$$

恒等演算子

$\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ $\qquad (\hat{A}^n)^\dagger = (\hat{A}^\dagger)^n = \hat{A}^n$ だから

$$\begin{aligned} U^\dagger =& (e^{i\hat{A}})^\dagger = \hat{E} - i\hat{A} + \frac{(-i\hat{A})^2}{2!} + \cdots + \frac{(-i\hat{A})^n}{n!} + \cdots \\ =& e^{-i\hat{A}} \end{aligned}$$

すなわち，$U^\dagger U = 1$ であるので，Uはユニタリー。

エルミート演算子の固有値

物理量Aの測定における統計的分布のゆらぎを考える。

$$\varDelta A = a - \langle A \rangle \xrightarrow[\text{演算子}]{} \varDelta \hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle (\varDelta \hat{A})^2 \rangle &= \int \psi^* (\varDelta \hat{A})(\varDelta \hat{A}) \psi d^3 r \\ &= \int ((\varDelta \hat{A})\psi)^* (\varDelta \hat{A}) \psi d^3 r = \int |(\hat{A} - \langle A)\psi|^2 d^3 r \geq 0\end{aligned}$$

偏差の2乗平均

ゆらぎがなく，Aの値がはっきり決まるのは，$(\hat{A} - \langle A \rangle)\psi = 0$

すなわち，　$\hat{A}\psi = a\psi$　の場合のみ。

エルミート演算子の固有値

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

固有値

固有関数(固有ベクトル)

一般に，この関係が満たされるのは，物理量Aのある値に対してだけであり，その値は連続的な値の場合もあれば，とびとびの離散的な値の場合もある。

固有値全体のことを，対応する演算子のスペクトルとよぶ

固有値と量子数

固有値aに対応する固有関数をψ$_a$と書く

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a$$

固有値がとびとびの値を持つ場合であれば，i=1,2,...として

$$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$$

のように番号づけをすることができる。

固有値と固有関数を決める整数iのことを量子数とよぶ。

物理量と演算子

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a$$

状態ψ$_a$で物理量Aを測定すると，確実にA=aという決まった値になる（ゆらぎはない）。
演算子のどの固有関数とも一致しない波動関数によって，状態が記述されている場合は，物理量Aの測定に対して，様々な値が得られるが，そのいずれも$\hat{A}$の固有値のどれかに必ず一致している。

離散スペクトル

1次元のシュレディンガー方程式を考える。

$$\hat{H}\phi_E(x) = E\phi_E(x)$$

次が成り立つ場合に注目する。 $\int \phi_E^*(x)\phi_E(x)dx < \infty$

Eの近傍E+δEに対する固有関数があったとすると，

$$\hat{H}\phi_{E+\delta E}(x) = (E + \delta E)\phi_{E+\delta E}(x)$$

$\phi_{E+\delta E}(x) = \phi_E(x) + \delta\phi_E(x)$ のように，微小量で展開する

$$\hat{H}\delta\phi_E(x) = \delta E\phi_E(x) + E\delta\phi_E(x)$$

左から $\phi_E^*(x)$ をかけて積分する。

離散スペクトル

$$\int \phi_E^*(x)\hat{H}\delta\phi_E(x)dx = \delta E \int \phi_E^*(x)\phi_E(x)dx + E \int \phi_E^*(x)\delta\phi_E(x)dx$$

$$\shortparallel$$

$$E \int \phi_E^*(x)\delta\phi_E(x)dx$$

ゆえに $\delta E \int \phi_E^*(x)\phi_E(x)dx = 0$ であり，

$\int \phi_E^*(x)\phi_E(x)dx < \infty$ の場合には $\delta E = 0$

つまり，Eの近傍には別な固有値は存在せず，スペクトルが離散的になる

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

演算子$\hat{A}$ が縮退のない離散的スペクトルをもつ場合を考える

$$\hat{A}\phi_i = a_i\phi_i$$

演算子のエルミート性などから，このような場合の性質を調べる

性質1 固有値a_iは実数である

$$\int \phi_i^* \hat{A}\phi_i d^3r = a_i \int \phi_i^* \phi_i d^3r$$

演算子のエルミート性から両辺とも実数

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

性質2 固有関数の直交規格性化性

$$\hat{A}\phi_j = a_j\phi_j$$

$$\int (\hat{A}\phi_j)^*\phi_i d^3r - \int \phi_i^*\hat{A}\phi_j d^3r = \int \phi_j^*\hat{A}\phi_i d^3r - \int \phi_i^*\hat{A}\phi_j d^3r$$

$$=(a_i - a_j)\int \phi_i^*\phi_j d^3r \underset{\uparrow}{=} 0$$

エルミート性

$a_i \neq a_j$ の場合 $\displaystyle\int \phi_i^*\phi_j d^3r = 0$

これは，異なる固有値の固有関数が直交することを示す

$\displaystyle\int \phi_i^*\phi_i d^3r < \infty$ なので，$\displaystyle\int \phi_i^*\phi_i d^3r = 1$ と規格化すると

$$\int \phi_i^*\phi_j d^3r = \delta_{ij}$$

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

固有値a_iの固有関数がn重に縮退する場合

$$\hat{A}\phi_{i\ell} = a_i \phi_{i\ell} \quad (\ell = 1, 2, \cdots, n)$$

一般には，これらn個の固有関数は互いに直交しない

しかし，適当な線形結合をとりなおすことで，n組の直交する固有関数のセットを作ることができる。

シュミットの直交化法にならう

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

例として2重縮退の場合を考える。

$$\hat{A}\phi_{i1} = a_i\phi_{i1} \qquad \hat{A}\phi_{i2} = a_i\phi_{i2}$$

$$\int \phi_{i1}^*\phi_{i1}d^3r = \int \phi_{i2}^*\phi_{i2}d^3r = 1 \qquad \int \phi_{i1}^*\phi_{i2}d^3r = K \neq 0$$ とする

$$\phi'_{i2} = \frac{\phi_{i2} - K\phi_{i1}}{\sqrt{1+K^2}}$$ とすると，$$\int \phi_{i1}^*\phi'_{i2}d^3r = 0$$ 直交化できた！

$$\int \phi'^*_{i2}\phi'_{i2}d^3r = 1$$

この時，次の関係式も維持される。 $\hat{A}\phi'_{i2} = a_i\phi'_{i2}$

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

性質3 直交規格化された固有関数による展開

演算子 $\hat{A}$ の固有関数全体が<u>完全系をなしている場合</u>，

任意の波動関数を次のように展開できる

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}) \qquad \hat{A}\phi_i = a_i \phi_i$$

直交規格化の条件より， $c_i = \int \phi_i^* \psi d^3 r$

ゆえに $\langle A \rangle = \sum_i a_i |c_i|^2 \qquad \int \psi^* \psi d^3 r = \sum_i |c_i|^2 = 1$

物理量Aの測定値としてa_iが得られる確率

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

性質4 完全性について

固有値が実数であり，固有関数系が完全系をなす演算子を観測可能量という

任意の関数系を展開できる
固有関数の組が揃っていること

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i \left[\int \phi_i(\vec{r}')^* \psi(\vec{r}') d^3 r' \right] \phi_i(\vec{r})$$

和と積分の順序を入れ替える

$$\psi(\vec{r}) = \int \psi(\vec{r}') \left[\sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') \right] d^3 r'$$

固有関数の性質：離散スペクトルの場合

$$\psi(\vec{r}) = \int \psi(\vec{r}\,') \left[\sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}\,') \right] d^3 r'$$

比較 $\updownarrow$

$$\psi(\vec{r}) = \int \psi(\vec{r}\,') \delta(\vec{r} - \vec{r}\,') d^3 r'$$

ψは任意の関数で
あることに注意

$$\sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}\,') = \delta(\vec{r} - \vec{r}\,')$$

固有関数の完全性を表す関係式

離散スペクトルの性質

- ☆ 固有値が実数である　$\hat{A}\phi_j = a_j\phi_j$

- ☆ 直交規格化された固有関数を選べる

$$\int \phi_i^* \phi_j d^3r = \delta_{ij}$$

- ☆ 完全系をなす固有関数を用意すると，任意の波動関数を展開可能

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}) \quad c_i = \int \phi_i^* \psi d^3r \qquad \langle A \rangle = \sum_i a_i |c_i|^2$$

- ☆ 完全性を表す関係式　$\displaystyle\sum_i \phi_i(\vec{r})\phi_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

連続スペクトルの場合

離散スペクトルの場合と異なり，固有関数が2乗可積分とは限らない

例： $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p}\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) \longrightarrow \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C_{\vec{p}}e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$

$$\int |\phi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 d^3r = |C_{\vec{p}}|^2 \int d^3r$$ 発散！

そもそもこの波動関数は無限遠への運動に対応

↓

無限遠で波動関数が0にならない

連続スペクトルの場合の固有関数の性質を調べる

固有関数による展開

$$\hat{A}w_\alpha = \alpha w_\alpha$$

この固有関数w_αを用いて，任意の波動関数を展開する

$$\psi(\vec{r}) = \int c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) d\alpha \longleftarrow \psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3 r = \int \alpha |c(\alpha)|^2 d\alpha$$ を要求すると

$$\int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 r = \int |c(\alpha)|^2 d\alpha = 1 \longleftarrow \sum |c_i|^2 = 1$$

係数の解釈 :物理量Aの値が，$(\alpha, \alpha + d\alpha)$ にある確率が$|c(\alpha)|^2 d\alpha$

直交規格化条件: $\int w^*_{\alpha'}(\vec{r}) w_{\alpha''}(\vec{r}) d^3 r = \delta(\alpha' - \alpha'')$

$\alpha' = \alpha''$ で発散

$$c(\alpha) = \int w^*_\alpha(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 r$$

例：運動量の固有関数

$$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p}\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) \longrightarrow \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C_{\vec{p}}e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$

これを規格化する。

$$\int \phi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\phi_{\vec{p}}(\vec{r})d^3r = C^*_{\vec{p}'}C_{\vec{p}}\int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}}d^3r \underset{\uparrow}{=} (2\pi\hbar)^3|C_{\vec{p}}|^2\delta^{(3)}(\vec{p}-\vec{p}')$$

$$\delta^{(3)}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{x}\cdot\vec{k}}d^3k$$

$(2\pi\hbar)^3|C_{\vec{p}}|^2 = 1$ より $|C_{\vec{p}}|^2 = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^3}$

C_{p}が全て正の実数であるとすると，$\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$

例：位置の固有関数

$$\hat{\vec{x}}\phi_{\vec{x}}(\vec{r}) = \vec{x}\phi_{\vec{x}}(\vec{r})$$

$$\langle\vec{x}\rangle = \int \phi_x^*(\vec{r})\vec{r}\phi_{\vec{x}}(\vec{r})d^3r = \vec{x}$$

$\phi_{\vec{x}}(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{x})$　とすると上記の関係式が成り立つ。また，

$$\int \phi_{\vec{x}'}(\vec{r})^*\phi_{\vec{x}}(\vec{r})d^3r = \int \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{x}')\delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{x}'')d^3r = \delta^{(3)}(\vec{x}' - \vec{x})$$

となり，直交規格化条件を満たす。

$$\phi_{\vec{x}}(\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{x})$$

完全性

$$\psi(\vec{r}) = \int c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) d\alpha \qquad \int w^*_{\alpha'}(\vec{r}) w_{\alpha''}(\vec{r}) d^3 r = \delta(\alpha' - \alpha'')$$

とすると，$c(\alpha) = \int w^*_\alpha(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 r$

$$\psi(\vec{r}) = \int \left\{ \int w^*_\alpha(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 r' \right\} w_\alpha(\vec{r}) d\alpha$$

$$= \int \psi(\vec{r}') \underbrace{\left\{ \int w_\alpha(\vec{r}) w^*_\alpha(\vec{r}') d\alpha \right\}}_{\delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')} d^3 r'$$

ここから完全性条件 $\boxed{\int w_\alpha(\vec{r}) w^*_\alpha(\vec{r}') d\alpha = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')}$ を得る

これが満たされていれば，任意の関数は固有関数で展開できる

例：運動量固有関数

$$\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$

$$\int \phi_{\vec{p}}(\vec{r})\phi^*_{\vec{p}}(\vec{r}')d^3p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{\frac{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}{\hbar}}d^3p \underset{\uparrow}{=} \delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$\delta^{(3)}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{x}\cdot\vec{k}}d^3k$$

となり，完全性条件を満たしている。

一般の場合

離散スペクトルと連続スペクトルの両方を持つ演算子もある

このような場合には，

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}) + \int c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) d\alpha$$

$$\sum_i |c_i|^2 + \int |c(\alpha)|^2 d\alpha = 1$$

なお，離散スペクトルの固有関数と，連続スペクトルの固有関数は直交する。

完全性の条件は，

$$\sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') + \int w_\alpha(\vec{r}) w_\alpha^*(\vec{r}') d\alpha = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')$$

複数の物理量

ある状態において，複数の物理量の値が確定する条件を考える。

物理量Aの値が確定する場合 $\hat{A}\psi_{ab} = a\psi_{ab}$

物理量Bの値も確定する場合 $\hat{B}\psi_{ab} = b\psi_{ab}$

容易に次が示せる $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{ab} = 0$

この関係式が，完全系をなす全ての固有関数に対して成り立つとすると，$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0$

交換関係が成立

この条件は，2つの物理量が常に確定するために必要

複数の物理量

また，逆に次が成り立つ。(証明は省略)

$\hat{A}$ と $\hat{B}$ が2つの交換するエルミート演算子である場合，共通の固有関数のセットを選ぶことができる。

つまり，　$\hat{A}\psi_a = a\psi_a \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0$

とすると，ψ_a が $\hat{B}$ の固有関数になるようにすることが常に可能