第 1 章

量子力学Ⅰでは，ミクロの世界がシュレーディンガー方程式によって記述されることを述べた。量子力学Ⅱを始めるに際し，量子力学Ⅰで学習したことを復習し，量子力学の形式的な面に目を向けよう。

量子力学の構成

1.1 古典力学と物理量

古典力学では，質点にはたらく力がわかると，ニュートンの運動方程式を立てることができる。さらに，ある時刻 t_0 での質点の位置 $\boldsymbol{r}(t_0)$ と速度 $\boldsymbol{v}(t_0)$ が与えられると，運動方程式を解くことにより，任意の時刻 t での質点の位置 $\boldsymbol{r}(t)$ と速度 $\boldsymbol{v}(t)$ がわかる。こうして質点の物理量 $A(\boldsymbol{r}(t), \boldsymbol{v}(t))$ が求められる。

例題1.1 調和振動子の運動量とエネルギー

質量 m の質点の運動方程式が，k を復元力の定数として，

$$m\ddot{x} = -k(x - x_0) \tag{1.1}$$

で与えられるとき，初期条件「$t = 0$ のとき，$x = v = 0$」を用いて，質点の運動量と力学的エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）を求めよ。

解 運動方程式 (1.1) の一般解は，$\omega = \sqrt{\dfrac{k}{m}}$，$A, B$ を任意定数として，

$$x = x_0 + A\cos\omega t + B\sin\omega t$$
$$v = -A\omega\sin\omega t + B\omega\cos\omega t$$

と書ける。ここで初期条件を用いると，$\omega \neq 0$ より，

$$A = -x_0,\ B = 0$$

となり，

$$x = x_0(1-\cos\omega t),\ v = x_0\omega\sin\omega t$$

を得る。こうして，質点の運動量は，

$$p = mv = x_0\sqrt{km}\sin\omega t$$

力学的エネルギーは，

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k(x-x_0)^2 = \frac{1}{2}kx_0^2$$

と求められる。 ■

1.2　量子力学と物理量

量子力学にしたがう粒子の状態は，波動関数 $\psi(\boldsymbol{r},\ t)$ で表される。粒子の状態の時間的，空間的変化はシュレーディンガー方程式で与えられ，これを適当な初期条件および境界条件の下に解くことによって粒子の状態が与えられる。

以下，簡単化のために，時間に依存しない定常状態の波動関数を考える。時間依存性の議論は，1.6 節で詳しく行う。

ある波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ とその定数倍 $c\varphi(\boldsymbol{r})$（c は任意の複素数）は同じ状態を表すので，波動関数は，

$$\int\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 1 \tag{1.2}$$

によって規格化しておくと便利である。ここで，$\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ は体積素であり，x-y-z 直交座標系では $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ で与えられる。規格化された波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ で表される状態において，時刻 t に位置 $\boldsymbol{r} = (x,\ y,\ z)$ の近傍，すなわち，位置 $\boldsymbol{r}$ を 1 つの頂点に各稜の長さ $\mathrm{d}x$, $\mathrm{d}y$, $\mathrm{d}z$ の微小直方体領域内に粒子が見出される確率は，$\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = |\varphi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ で与えられる。このとき，

$$\rho(x, y, z) = |\varphi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1.3}$$

は，位置 $\boldsymbol{r}$ での粒子の存在確率を表し，確率密度関数と呼ばれる。

物理量の期待値

質点の位置 $\boldsymbol{r}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数で与えられる，ある物理量 $A(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p})$ を多数回観測したときの平均値 $\langle A\rangle$ は，観測値 A_i を得る確率を P_i とすると，

$$\langle A\rangle = \sum_i A_i P_i$$

となる。そこで量子力学では，規格化された波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ で与えられる状態における物理量 $A(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p})$ の期待値 $\langle A\rangle$ を，

$$\langle A\rangle = \int\varphi^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{1.4}$$

で定義する。ここで，演算子 $\hat{A}$ は物理量 $A(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p})$ に対応するもので，$\boldsymbol{r}$ を位置の演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ に，$\boldsymbol{p}$ を運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla$ に置き換えることで与えられる。

演算子 $\hat{A}$ の固有値 A_i に対応する固有関数を φ_i とすると，固有値方程式は，

$$\hat{A}\varphi_i(\boldsymbol{r}) = A_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.5}$$

となる。ここで，$\varphi_i(\boldsymbol{r})$ は，正規直交完全系をなすように選ぶことができるので，任意の波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ は適当な定数 c_i を用いて，

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.6}$$

と展開できる。

例題1.2　観測される確率

演算子 $\hat{A}$ の固有値 A_i に対応する正規直交関数系をなす固有関数を $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ とし，$\varphi_i(\boldsymbol{r})$ で (1.6) のように展開される波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ が与えられる系の状態を考える。

系が，固有関数 $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ で表される状態にある確率 P_i は，

$$\hat{P}_i\varphi(\boldsymbol{r}) = c_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.7}$$

で定義される射影演算子 $\hat{P}_i$ の，系の波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ による期待値で与えられる。これより確率 P_i を係数 c_i で表せ。

解　射影演算子 $\hat{P}_i$ の波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ での期待値は，

$$\int\varphi^*(\boldsymbol{r})\hat{P}_i\varphi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = P_i$$

と表される。ここで，(1.7) と $\varphi^*(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i{}^* \varphi_i{}^*(\boldsymbol{r})$ を用いると，

$$\int \varphi^*(\boldsymbol{r}) \hat{P}_i \varphi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \left(\sum_j c_j{}^* \varphi_j{}^*(\boldsymbol{r}) \right) c_i \varphi_i(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$
$$= \sum_j c_j{}^* c_i \int \varphi_j{}^*(\boldsymbol{r}) \varphi_i(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

となるから，$\varphi_i(\boldsymbol{r})$ の正規直交条件

$$\int \varphi_j{}^*(\boldsymbol{r}) \varphi_i(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta_{i,j} \tag{1.8}$$

より，

$$P_i = |c_i|^2 \tag{1.9}$$

となる。■

物理量を与える演算子

物理量 A の観測値は実数であるから，A の期待値は実数である。したがって，A に対応する演算子 $\hat{A}$ の任意の波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r})$ による期待値は，

$$\int \varphi^*(\boldsymbol{r}) \hat{A} \varphi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi^*(\boldsymbol{r}) \hat{A} \varphi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* \tag{1.10}$$

を満たさなければならない。(1.10) を満たす演算子をエルミート演算子という。また，(1.10) は，任意の 2 つの波動関数 $\varphi_1(\boldsymbol{r})$，$\varphi_2(\boldsymbol{r})$ に対する関係式

$$\int \varphi_1{}^*(\boldsymbol{r}) \hat{A} \varphi_2(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi_2{}^*(\boldsymbol{r}) \hat{A} \varphi_1(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* \tag{1.11}$$

と同等である。

例題1.3　エルミート演算子の定義

エルミート演算子の定義式 (1.10) より (1.11) を導け。ここで，エルミート演算子は線形演算子であることに注意せよ(『量子力学 I 』5.1 節参照)。ここで，c_1, c_2 を任意の複素定数，φ_1, φ_2 を任意関数とするとき，

$$\hat{L}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{L}\varphi_1 + c_2\hat{L}\varphi_2 \tag{1.12}$$

を満たす演算子 $\hat{L}$ を**線形演算子**という。

解　2 つの任意関数 φ_1，φ_2 を用いて，任意関数 φ を $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ とおき，(1.10) へ代入すると，

$$\int (\varphi_1{}^* + \varphi_2{}^*) \hat{A} (\varphi_1 + \varphi_2) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int (\varphi_1{}^* + \varphi_2{}^*) \hat{A} (\varphi_1 + \varphi_2) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^*$$

となる。$\hat{A}$ に対する線形演算子の性質 (1.12) および，

$$\int \varphi_i{}^* \hat{A} \varphi_i \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi_i{}^* \hat{A} \varphi_i \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* \quad (i = 1, 2) \tag{1.13}$$

を用いて，

$$\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* + \left(\int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* \tag{1.14}$$

を得る。また，φ を $\varphi = \varphi_1 + i\varphi_2$ とおいて (1.10) へ代入すると，

$$\int (\varphi_1{}^* - i\varphi_2{}^*) \hat{A} (\varphi_1 + i\varphi_2) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int (\varphi_1{}^* - i\varphi_2{}^*) \hat{A} (\varphi_1 + i\varphi_2) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^*$$

となり，(1.13) を用いて，

$$\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} - \int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = -\left(\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* + \left(\int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^* \tag{1.15}$$

を得る。最後に，(1.14)，(1.15) より，

$$\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^*, \quad \int \varphi_2{}^* \hat{A} \varphi_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \left(\int \varphi_1{}^* \hat{A} \varphi_2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right)^*$$

となり，一般に，(1.12) が成り立つことがわかる。■

1.3　ベクトルとしての波動関数

ある正規直交完全系をなす定常状態の関数系 $\{\varphi_j(\boldsymbol{r})\}$ をとると，任意の波動関数 $\varphi_c(\boldsymbol{r})$ は，

$$c_j = \int \varphi_j{}^*(\boldsymbol{r}) \varphi_c(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.16}$$

で与えられる複素数の係数 $\{c_j\}$ を用いて (1.6) のように，

$$\varphi_c(\boldsymbol{r}) = \sum_j c_j \varphi_j(\boldsymbol{r}) \tag{1.17}$$

と展開できる。したがって，波動関数 $\varphi_c(\boldsymbol{r})$ は係数 $\{c_j\}$ で表される。

例題1.4　展開係数

任意の波動関数を (1.17) のように展開するとき，その係数 c_j は (1.16)

で与えられることを示せ。

解　(1.16) の右辺に (1.17) を代入すると,

$$\int \varphi_j^*(\boldsymbol{r})\varphi_c(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_i \int c_i \varphi_j^*(\boldsymbol{r})\varphi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

となり，係数 c_j が (1.16) で与えられることがわかる。■

こうして，系の状態を表す波動関数 $\varphi_c(\boldsymbol{r})$ は複素ベクトル

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

で表すことができ，**状態ベクトル**と呼ばれる。

$\varphi_c(\boldsymbol{r})$ に演算子 $\hat{A}$ を作用させた波動関数

$$\varphi_d(\boldsymbol{r}) = \hat{A}\varphi_c(\boldsymbol{r}) \tag{1.18}$$

も関数系 $\{\varphi_i(\boldsymbol{r})\}$ で展開できる。そこで，$\varphi_d(\boldsymbol{r})$ を,

$$\varphi_d(\boldsymbol{r}) = \sum_i d_i \varphi_i(\boldsymbol{r})$$

と展開すると，複素数の係数 $\{d_i\}$ は，(1.16) と同様に,

$$d_i = \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\varphi_d(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.19}$$

で与えられる。(1.17) を (1.18) に代入し，それを (1.19) に代入すると,

$$d_i = \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\sum_j \{c_j\varphi_j(\boldsymbol{r})\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_j \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\cdot c_j$$

と書けるから，$A_{ij} = \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ とおくと,

$$d_i = \sum_j A_{ij}c_j \tag{1.20}$$

となる。A_{ij} は，正方行列の行列要素とみなすことができるから，$\{c_j\}$, $\{d_i\}$ を縦ベクトルで表現すると，(1.20) は,

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

と表される。

一般に波動関数は複素成分をもつベクトルとみなすことができ，演算子は正方行列で表現される。このような関数の空間を**ヒルベルト空間**といい，波動関数はヒルベルト空間のベクトルであり，状態ベクトルともいう。また，正規直交完全系を**基底**という。波動関数の規格化条件は,

$$\sum_i |c_i|^2 = 1$$

となる。

例題1.5　**エルミート行列**

エルミート演算子 $\hat{A}$ の基底による表現行列（上で用いた行列 $\{A_{ij}\}$）は，どのような性質をもつか，示せ。

解　基底の i 成分 $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ と j 成分 $\varphi_j(\boldsymbol{r})$ をエルミート演算子の定義式 (1.11) に用いると，左辺と右辺はそれぞれ,

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r},\ A_{ji}^* = \left(\int \varphi_j^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\right)^*$$

となるから，関係式

$$A_{ij} = A_{ji}^* \tag{1.21}$$

を得る。これは，正方行列の行と列を入れ替え（転置），各成分の複素共役をとった行列（これを**エルミート共役な行列**という）が元の行列と等しいことを示している。元の行列とエルミート共役な行列が等しい行列を**エルミート行列**という。エルミート演算子の表現行列はエルミート行列となる。■

1.4　ブラ・ベクトルとケット・ベクトル

量子力学は，状態ベクトルによって構成されたベクトル空間上で展開されるので，通常の線形代数の記法で表現されるが，ディラックによって導入されたブラ・ケット記号を用いると便利なことが多い。そこで，この記号を導入し，その使い方を考えていこう。

複素縦ベクトルである状態ベクトル $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$ を**ケット・ベクトル**といい,

$|\varphi_c\rangle$ で表す。また，ケット・ベクトルのエルミート共役 $|\varphi_c\rangle^\dagger$ の複素横ベクトル $(c_1{}^* \quad c_2{}^* \quad c_3{}^* \quad \cdots)$ を**ブラ・ベクトル**といい，$\langle\varphi_c|$ と表す。ブラ・ベクトルとケット・ベクトルの内積 $\langle\varphi_c|\varphi_d\rangle$ は，

$$\sum_i c_i{}^* d_i \quad \text{あるいは} \quad \int \varphi_c{}^*(\boldsymbol{r})\varphi_d(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

を表し，スカラーとなる。また，演算子 $\hat{A}$ をブラとケットではさんだスカラー量 $\langle\varphi_c|\hat{A}|\varphi_d\rangle$ は，

$$\sum_{i,j} c_i{}^* A_{ij} d_j \quad \text{あるいは} \quad \int \varphi_c{}^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\varphi_d(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

を表す。ここで，A_{ij} は，正方行列 $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$ の (i,j) 成分である。さらに，$|\varphi_c\rangle\langle\varphi_d|$ は，

$$|\varphi_c\rangle\langle\varphi_d| = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}(d_1{}^* \quad d_2{}^* \quad d_3{}^* \quad \cdots) = \begin{pmatrix} c_1d_1{}^* & c_1d_2{}^* & c_1d_3{}^* & \cdots \\ c_2d_1{}^* & c_2d_2{}^* & c_2d_3{}^* & \cdots \\ c_3d_1{}^* & c_3d_2{}^* & c_3d_3{}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

を表す。

例題1.6　完全性の条件

状態ベクトル $\{|\varphi_i\rangle\} = |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \cdots$ を，正規直交完全系をなす基底ベクトルとする。このとき，

$$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = 1 \tag{1.22}$$

が成り立つことを示せ。ただし，(1.22) の右辺は単位演算子で，単位行列で表される。(1.22) は『量子力学 I』の (5.18) に対応する。

解　$\{|\varphi_i\rangle\}$ は完全系をなしているから，任意の状態ベクトル $|\varphi\rangle$ は，適当な定数 $\{c_j\}$ を用いて，

$$|\varphi\rangle = \sum_j c_j|\varphi_j\rangle$$

と展開できる。そこで，$|\varphi\rangle$ を (1.22) の左辺に右から作用させると，$\{|\varphi_i\rangle\}$ の規格直交性 $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{i,j}$ を用いて，

$$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\varphi\rangle = \sum_{i,j} c_j|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \sum_j c_j|\varphi_j\rangle = |\varphi\rangle \tag{1.23}$$

となる。よって，$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ は単位演算子である。■

(1.23) は，

$$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\varphi\rangle = \sum_i c_i|\varphi_i\rangle$$

と書けるから，展開係数 $\{c_i\}$ は，

$$c_i = \langle\varphi_i|\varphi\rangle \tag{1.24}$$

と表される。(1.24) は，波動関数を用いた (1.16) に対応する。

連続スペクトルをもつ演算子

連続固有値 a をもつ演算子 $\hat{A}$ を考える。

$$\hat{A}|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle$$

を満たす固有ベクトル $|\varphi_a\rangle$ の規格直交条件は，クロネッカーのデルタをデルタ関数に変えて，

$$\langle\varphi_a|\varphi_{a'}\rangle = \delta(a - a') \tag{1.25}$$

と表される。

例題1.7　固有関数の表現

(1)　連続スペクトルをもつ固有ベクトル系 $\{|\varphi_a\rangle\}$ が規格直交完全系をなすとき，

$$\int \mathrm{d}a|\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| = 1 \tag{1.26}$$

が成り立つことを示せ。

(2)　連続変数 a の関数 $\varphi(a)$ からなるヒルベルト空間において，基底ベクトル $|\varphi_{a'}\rangle$（正規直交完全系をなす）としてデルタ関数 $\delta(a - a')$ を用いることができることを示せ。

解

(1)　任意の状態ベクトル $|\varphi\rangle$ は，完全系をなすベクトル $\{|\varphi_a\rangle\}$ で，適当な定数 c_a を用いて，

$$|\varphi\rangle = \int c_a|\varphi_a\rangle \mathrm{d}a \tag{1.27}$$

と展開される。状態ベクトル (1.27) を (1.26) の左辺に右から作用させ，