物質情報学5（量子力学），担当 谷村省吾，講義ノート6

量子力学の運動方程式

古典力学は，主に，人間的なサイズの物体の運動を記述・分析・予測する理論体系である．古典力学を使って，所望の運動を物体にさせるしかけを作ることもできる．エレベーターやロボットやロケットなどは，古典力学を応用して，人間の望んだとおりに動くようにデザインされた機械だと言える。

量子力学は，原子や電子などミクロの系の時間変化を記述・分析・予測する．量子力学の予測が正しいことが実験で確かめており，人の狙いどおりに電子や光子が動くしくみをデザインすることもできる．そうやって作られたのが，発光ダイオードやレーザーやトランジスタやコンピュータである．

量子系の時間変化の記述の仕方には，シュレーディンガー描像とハイゼンベルク描像と呼ばれる2通りの流儀がある．具体的なハミルトニアンの数式を定めることによって，物理系の数理モデルが作られる．

今回で量子力学の基本的な枠組みは完成する．つまり，**物理系の状態はヒルベルト空間のベクトルで表され，物理量はヒルベルト空間上の演算子で表され，系の状態の時間変化はハミルトニアンとシュレーディンガー方程式で決まる．**あとは，**現実の現象をうまく説明できるようなハミルトニアンを見つけて，方程式を立てて，解き，得られた答えを現実と照らし合わせて解釈する**という問題が残る．

シュレーディンガー方程式

系の状態ベクトルは時間とともに変化する．時刻 t における状態ベクトルを $|\psi(t)\rangle$ と書く．状態ベクトルの変化の仕方を決めるのが**シュレーディンガー方程式** (Schrödinger equation)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \tag{1}$$

である．ここで $\hat{H}$ は**ハミルトニアン** (Hamiltonian) と呼ばれる演算子である．また，

$$h = 6.626070040 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s} \tag{2}$$

は**プランク定数** (Planck constant) と呼ばれる．h は [エネルギー × 時間] の次元を持つ物理定数であり，J はエネルギーの単位のジュール，s は時間の単位の秒 (second) である．理論では，h を 2π で割った

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054571800 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s} \tag{3}$$

が使われることも多い．$\hbar$ は「エイチ・バー」とか「エイチ・スラッシュ」と読まれる．具体的な計算は，有効数字3ケタの近似値

$$h \fallingdotseq 6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s} \tag{4}$$

$$\hbar \fallingdotseq 1.05 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s} \tag{5}$$

で間に合うことが多い．

シュレーディンガー方程式にはハミルトニアンという演算子が現れるが，唯一のハミルトニアンを決める絶対的な規則はなく，むしろ**ハミルトニアンの候補となる演算子が複数ある**と考えるべきである．ハミルトニアンとして具体的な演算子を一つ選ぶごとに一つのモデルが定まり，それを分析することによって，いろいろな予測を引き出せる．**ハミルトニアンは予測が実験と合うように選ばれるものである**．

ただ，ハミルトニアンの選び方に関して，すべてのモデルに共通する規則はある．原則とし

て，**ハミルトニアンは自己共役演算子でなくてはならない**：

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H} \tag{6}$$

問 1. ヒルベルト空間 $\mathbb{C}^2$ の状態ベクトル

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \tag{7}$$

が，ハミルトニアン

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & \alpha \\ \alpha & \varepsilon \end{pmatrix} \tag{8}$$

に関してシュレーディンガー方程式 (1) を満たしているとする．ただし，ε, α は実数とする．
(i) シュレーディンガー方程式の初期値問題を解け．つまり，$c_1(t), c_2(t)$ を $c_1(0), c_2(0)$ と t の関数で表せ．
(ii) 初期状態が

$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{9}$$

だった場合の $c_1(t), c_2(t)$ を求めよ．また，$p_1(t) = |c_1(t)|^2$, $p_2(t) = |c_2(t)|^2$ を求め，それぞれグラフを描け．関数の周期 T を求めよ．また，この解の物理的意味を検討せよ．
(iii) 初期状態が

$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{10}$$

だった場合の $c_1(t), c_2(t)$ を求めよ．また，$p_1(t) = |c_1(t)|^2$, $p_2(t) = |c_2(t)|^2$ を求め，それぞれグラフを描け．また，この解の物理的意味を検討せよ．

問 2. $|\psi(t)\rangle$ がシュレーディンガー方程式 (1) を満たすならば，任意の t に対して

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle \tag{11}$$

が成り立つことを証明せよ．この式を**ノルムの保存則**または**確率の保存則**という．

問 3. 演算子 $\hat{A}$ の指数関数を

$$\begin{aligned} e^{\hat{A}} &:= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n \\ &= I + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \cdots \end{aligned} \tag{12}$$

で定義する．実数変数 t について

$$\frac{d}{dt} e^{t\hat{A}} = \hat{A} \cdot e^{t\hat{A}} = e^{t\hat{A}} \cdot \hat{A} \tag{13}$$

$$\left(e^{\hat{A}}\right)^\dagger = e^{(\hat{A}^\dagger)} \tag{14}$$

が成り立つことを示せ．

問 4. ω を実数として

$$\hat{A} := \begin{pmatrix} 0 & \omega \\ -\omega & 0 \end{pmatrix} \tag{15}$$

とおく．任意の自然数 n について $\hat{A}^n$ 求めよ．また，$e^{t\hat{A}}$ を求めよ．

問 5. 実数 t とベクトル $|\psi\rangle \in \mathscr{H}$ に対して

$$\hat{U}(t) := e^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{16}$$

$$|\psi(t)\rangle := \hat{U}(t)|\psi\rangle \tag{17}$$

とおくと，この $|\psi(t)\rangle$ は方程式 (1) を満たすことを示せ．また，

$$\hat{U}(t)^\dagger = e^{i\hat{H}t/\hbar} \tag{18}$$

であることを証明せよ．(16) の $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ は**時間発展演算子** (time-evolution operator) と呼ばれる．

エネルギー固有状態は定常状態

ハミルトニアンの固有値問題

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle, \qquad |\phi_n\rangle \neq 0 \tag{19}$$

にあてはまる固有値 E_n を**エネルギー固有値** (energy eigenvalue) といい，固有ベクトル $|\phi_n\rangle$ を**エネルギー固有状態**という．ハミルトニアンの固有値問題 (19) のことを**時間に依らな**

いシュレーディンガー方程式 (time-independet Schrödinger equation) ともいう．

E_n の n はエネルギー固有値を区別する番号である．$E_1, E_2, E_3, \cdots$ のように飛び飛びのエネルギー値があることを念頭に置いて n という文字を使ったが，必ずしもエネルギー値は不連続とは限らず，連続的な値をとることもある．

問 6．(19) を満たす固有ベクトル $|\phi_n\rangle$ に関して

$$|\psi(t)\rangle := e^{-iE_n t/\hbar}\,|\phi_n\rangle \tag{20}$$

で定められる $|\psi(t)\rangle$ はシュレーディンガー方程式 (1) を満たすことを確認せよ．また，このとき，任意のベクトル $|\chi\rangle$ について

$$\Big|\langle\chi|\psi(t)\rangle\Big| = \Big|\langle\chi|\psi(0)\rangle\Big| \tag{21}$$

が成り立つことを示せ．

上の式 (21) は，**エネルギー固有状態においては確率分布が時間変化しない**ことを意味している．ゆえに，エネルギー固有状態のことを**定常状態** (stationary state) ともいう．

問 7．ε, α を実数とする．ヒルベルト空間 $\mathbb{C}^3$ 上のハミルトニアン

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & \alpha & 0 \\ \alpha & \varepsilon & \alpha \\ 0 & \alpha & \varepsilon \end{pmatrix} \tag{22}$$

のエネルギー固有値と固有ベクトルを求めよ．また，このハミルトニアンに対するシュレーディンガー方程式 (1) の初期値問題を解け．

ハイゼンベルク方程式

状態ベクトルの時間変化を与える式 (16), (17) と，物理量の期待値を与える公式

$$\langle\hat{A}\rangle \;=\; \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \tag{23}$$

（ノート 3 の「期待値」の式を参照せよ）とを組み合わせると，時刻 t における物理量の期待値は

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle_t &= \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \\ &= \langle\hat{U}(t)\psi|\hat{A}|\hat{U}(t)\psi\rangle \\ &= \langle\psi|\hat{U}(t)^\dagger\hat{A}\hat{U}(t)|\psi\rangle \end{aligned} \tag{24}$$

に等しいことがわかる．ここで，演算子 $\hat{U}$ のエルミート共役 $\hat{U}^\dagger$ の定義式

$$\langle\hat{U}\psi|\chi\rangle = \langle\chi|\hat{U}\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\chi\rangle \tag{25}$$

を使った．さらに

$$\hat{A}(t) := \hat{U}(t)^\dagger\cdot\hat{A}\cdot\hat{U}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\,\hat{A}\,e^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{26}$$

と定め，$\hat{A}(t)$ を**ハイゼンベルク描像における演算子**，あるいは物理量 A に対する**ハイゼンベルク演算子**という．このとき，

$$\langle\hat{A}\rangle_t = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \langle\psi|\hat{A}(t)|\psi\rangle \tag{27}$$

が成り立つ．つまり同じ物理量の時間変化する期待値を求めるときに，状態ベクトルが時間変化すると思ってもよいし，物理用が時間変化すると思ってもよい．

問 8．式 (26) の $\hat{A}(t)$ が

$$i\hbar\frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}(t),\, \hat{H}] \tag{28}$$

を満たすことを示せ．この式を**ハイゼンベルクの運動方程式** (Heisenberg equation of motion) という．

問 9．ハミルトニアン $\hat{H}$ 自体のハイゼンベルク演算子

$$\hat{H}(t) := e^{i\hat{H}t/\hbar}\,\hat{H}\,e^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{29}$$

を定めてもよいが，$\hat{H}(t) = \hat{H}$ となることを示せ．

つまり，$\hat{H}$ は時間変化しない物理量を表している．一般に，時間変化しない物理量を**保存量** (conseved quantity) という．保存量の代表はエネルギーであり，ゆえにハミルトニアンの固有値をエネルギー固有値と呼ぶ．また，**質点のハミルトニアンを作るときは，運動エネルギーと位置エネルギーの和のような関数を作ってそれを演算子に読み替えることが多い．**

問 10．演算子の交換子 $[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ は次の性質を満たすことを示せ．ただし λ は任意の複素数．

$$[\hat{B},\hat{A}]=-[\hat{A},\hat{B}] \tag{30}$$
$$[\lambda\hat{A},\hat{B}]=\lambda[\hat{A},\hat{B}] \tag{31}$$
$$[\hat{A},\lambda\hat{B}]=\lambda[\hat{A},\hat{B}] \tag{32}$$
$$[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{B},\hat{C}] \tag{33}$$
$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}] \tag{34}$$
$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}] \tag{35}$$
$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}+\hat{A}[\hat{B},\hat{C}] \tag{36}$$
$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0 \tag{37}$$

性質 (35), (36) は**ライプニッツ則** (Leibniz rule) と呼ばれる．(37) は**ヤコビ律** (Jacobi law) とか**ヤコビの恒等式** (Jacobi identity) と呼ばれる．

問 11．(i) ばね定数 k のばねに質量 m の質点がつながっているとして，この質点の運動を考える．$k=m\omega^2$ とおいて定数 ω を定める．言い換えると，$\omega=\sqrt{k/m}$ である．ω が時間の逆数の次元を持つことを確かめよ．
(ii) 位置 $\hat{Q}$ と運動量 $\hat{P}$ は正準交換関係

$$[\hat{Q},\hat{P}]=i\hbar \tag{38}$$

を満たす自己共役演算子である．おもりの位置と運動量を $\hat{Q}$ と $\hat{P}$ で表すと，ばねにつながれたおもりのハミルトニアンは

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{P}^2+\frac{1}{2}k\hat{Q}^2 \tag{39}$$

である．このハミルトニアンから運動方程式

$$\frac{d\hat{Q}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{Q},\hat{H}],\quad \frac{d\hat{P}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{P},\hat{H}] \tag{40}$$

を具体的に書け．
(iii) 上で求めた運動方程式を解け．ただし，$\hat{Q}(t),\hat{P}(t)$ を $\hat{Q}(0),\hat{P}(0)$ と t で表す式を運動方程式の初期値問題の解という．
(iv) 演算子 $\hat{A},\hat{A}^\dagger$ を

$$\hat{A}:=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{Q}+i\hat{P}), \tag{41}$$
$$\hat{A}^\dagger:=\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{Q}-i\hat{P}) \tag{42}$$

と定める．このとき，

$$[\hat{A},\hat{A}^\dagger]=1 \tag{43}$$

が成り立つことを示せ．
(v)

$$\frac{1}{2m}\hat{P}^2+\frac{1}{2}k\hat{Q}^2=\hbar\omega\left(\hat{A}^\dagger\hat{A}+\frac{1}{2}\right) \tag{44}$$

が成り立つことを示せ．
(vi)

$$\hat{N}:=\hat{A}^\dagger\hat{A} \tag{45}$$

とおくと，

$$[\hat{N},\hat{A}]=-\hat{A}, \tag{46}$$
$$[\hat{N},\hat{A}^\dagger]=\hat{A}^\dagger \tag{47}$$

が成り立つことを示せ．
(vii) $\hat{N}$ の固有値は $n=0,1,2,3,\cdots$ であることを証明せよ．つまり，非負整数 n に対して，状態ベクトル $|\phi_n\rangle$ で

$$\hat{N}|\phi_n\rangle=n|\phi_n\rangle,\qquad \langle\phi_n|\phi_n\rangle=1 \tag{48}$$

を満たすものが存在し，これら以外に $\hat{N}$ の固有値・固有ベクトルは存在しないことを証明せよ．

以上より，振動子のハミルトニアン (39) のエネルギー固有値 E_n は

$$\hat{H}|\phi_n\rangle=E_n|\phi_n\rangle,\ E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),\ n=0,1,2,\cdots \tag{49}$$

で与えられる．$n=0$ の状態を**基底状態** (ground state)，$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$ を**基底エネルギー**または**ゼロ点振動エネルギー**という．