Quantum Mechanics

Toshiya Tanaka

2021 年 8 月 3 日

このノートについて

このノートは私個人の勉強ノートです．間違いや誤植などがたくさんあると思うので，書いてあることが正しいかどうかの判断は読者の役割となります．間違いを見つけた方は私のために教えてください．

多くの量子力学の教科書は，計算できることが主となっているように思いますが，このノートは何をやりたいか（私が）わかることを主眼において書きます．また，題材は私の趣味が大きく反映されたものになるでしょう．それから，脚注は感想を書いたりするのに使う傾向があります．[iii]

私はどちらかというと，物理的に $\cdots$ とかこういう現象があって $\cdots$ とかより，数学の言葉でスパッと言ってもらった方が納得できるタイプなので，そういう書き方になるかと思います．数学書の定義，定理，証明のスタイルは気に入っていて，それを流用して定義 (Definition), 主張 (Claim), 導出 (drivation) スタイルで書くことがありますが，あまり気にしないでください．もちろん厳密ではありません．また，詳しい計算などは参考文献に投げることがあります．できるだけリンクを張るようにするので，そちらを見てください．

自主ゼミについて

このノートは標準的な教科書の流れと違うので，そのへんは多少注意してください．まあ，授業と同じことをやるよりも違うことをやった方が楽しいと思うので，違うことを楽しんでもらえたらなと思います．

前にも書きましたが，すべてにおいてそうですが，特に学習をしている段階の個人が書いているものなので，書いてあることを鵜呑みにせず，批判的に読んだり聞いたりしてほしいです．正しいかどうかは考えて判断してほしいと思います．

ノートは随時改訂するので注意してください．

ゼミではどんどん質問してください．誤植についても指摘してください．そういう議論はお互いのためだと思います．そもそも，そういうのがないのならノート読んでおしまいでいいのでは？

現時点での進行予定

1. 量子論の概観，状態や状態空間
2. 例として qubit
3. 時間発展
4. path integral
5. 位置と運動量による表示と Fourier 変換
6. 1 次元の波動力学
7. 角運動量の一般論
8. 3 次元の波動力学
9. 水素原子と対称性

[i] 脚注が多い文書は思想が強い傾向にあり，結構そういうの読むの好きです．好きな人は読んでください．
[ii] というような脚注の使い方をします．

目次

第 1 章

基礎

1.1　量子力学の法則

量子 (quantum) とは，とびとびの値を取るという意味である．歴史的に見れば，連続であってほしい量が，なぜか離散的にあらわれて不思議だということから名前が付けられたようだが，歴史的な流れでつけられた名前が本質を表している保証はないと思う．歴史的な流れは排除して，完成された理論として量子力学を理解するのが，見通しがよいと思う．

1.1.1　枠組み

量子力学の基本的な枠組みを列挙する．[i]

1. 状態は内積の定義された複素線形空間の non zero の元である．
2. 物理量は状態空間の間の線形写像を与える．
3. 観測される値は，観測する物理量の固有値のいずれかになる．
4. 状態 $|\psi\rangle$ に対する物理量 A の測定により a_i という値を観測する確率は，$|\langle a_i|\psi\rangle|^2$ である．
5. 系に対する観測以外の操作は（反）unitary 変換で指定される．
6. 系 1 と系 2 の状態空間が $\mathcal{H}_1$,$\mathcal{H}_2$ のとき，合成系の状態空間は $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ である．

以下で，各法則に関する説明を行う．

状態は内積の定義された複素線形空間の non zero の元である．

ある状態があって，それに $|\psi\rangle$ と名前を付ける．可能な状態は $|\psi\rangle$，$|\phi\rangle$，... とあるとすると，これらをすべて集めた集合 $\mathcal{H} := \{|\psi\rangle, |\phi\rangle, \ldots\}$ を状態空間[ii]と呼ぶ．$\mathcal{H}$ には状態の重ね合わせという演算 $+$ が入っており，任意の $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}, c_1, c_2 \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ に対して $|\chi\rangle = c_1 |\psi\rangle + c_2 |\phi\rangle$ も $\mathcal{H}$ の元である．これを数学的には $\mathcal{H}$ は線形空間であるということで，物理的には重ね合わせの原理[iii]という．

また，$\mathcal{H}$ の構造としては，更に内積 $(\bullet, \bullet) : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \to \mathbb{C}$ が定義[iv]されており，これを $\langle\psi|\phi\rangle := (|\psi\rangle, |\phi\rangle)$ と書く．[v]

物理量は状態空間の間の線形写像を与える．

位置や運動量などの物理量の観測は（可観測量，Observable）は線形写像 $A\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H},\ |\psi\rangle \ \mapsto A|\psi\rangle$ を与える．これは物理では演算子，数学では作用素という．特に self adjoint のクラスに属するものが，物理量に対応する．

---

[i] 1 から 4 の意味を理解するよい実験として Stern Gerlach の実験がある．

[ii] （完備な）内積空間を Hilbert 空間というので，$\mathcal{H}$ と書く．ただし，量子力学の状態空間とは微妙な違いがあり，正定値でない内積が出てきたり，そもそも位置の固有状態が Hilbert 空間の元でないことなどがあるので，Hilbert 空間とは言わないようにしている．

[iii] 量子力学は粒子と波の二重性があるといわれることが多いが，粒子は粒子だと思う．粒子がとる物理量に揺らぎがあり，それらの情報に線形性があるというだけな気がする．実際，基礎方程式の Schrödinger 方程式は波動方程式ではない．i.e., 時間については一階微分である．

[iv] 数学では $(\psi, c\phi) = c^*(\psi, \phi)$ と後ろを共役線形に定義するが，物理では $(c\psi, \phi) = c^*(\psi, \phi)$ と前を共役線形にすることが多い．本稿では後者の定義を用いる．

[v] ここで，$\langle\psi|$ は $|\psi\rangle$ の双対ベクトルである．このように書けるのは，Riesz の表現定理により，$f(|\phi\rangle) \in \mathbb{C}$ なる線形汎関数 f と，$(|\psi\rangle, |\phi\rangle)$ なる $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ の間に one-to-one の関係があることが保証されるからである．

観測される値は，観測する物理量の固有値のいずれかになる．

物理量 A に対し，$A\,|a_i\rangle = a_i\,|a_i\rangle$ なる関係を持たす $|a_i\rangle \in \mathcal{H}$ と $a_i \in \mathbb{C}$ があり，それぞれ固有状態 (eigenstate)，固有値 (eigenvalue) という．線形写像が self adjoint ならば，eigenstate により完全系を構成することが出来る．i.e., 任意の状態が eigenstate により

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i\,|a_i\rangle \quad ; \quad c_i \in \mathbb{C} \tag{1.1.1}$$

なる分解ができる．状態 $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ に対し，物理量 A を測定したときに，得られる値は a_i のいずれかとなる．これが観測量が離散的になりうる理由である．

状態 $|\psi\rangle$ に対する物理量 A の測定により a_i という値を観測する確率は，$|\langle a_i|\psi\rangle|^2$ である．

観測値は物理量の固有値のどれかを取るが，どれを取るかのルールがある．状態 $|\psi\rangle = \sum c_i\,|a_i\rangle$ の状態で，物理量 A を測定すると， 確率 $|\langle a_i|\psi\rangle|^2 = |c_i|^2$ で固有値 a_i を得る．また，測定後の状態は $|a_i\rangle$ になる．

系に対する観測以外の操作は（反）unitary 変換で指定される．

系に対する時間発展，回転，平行移動などの操作は unitary 変換が指定する．ただし，時間反転は反 unitary 変換である．Heimitian operator A があって，$\exp(iA)$ は unitary 変換である．すなわち，物理量に対応した系の操作があるということで，これが古典力学で保存量が微小変換の生成子になっていることと対応していることをのちに見る．

系 1 と系 2 の状態空間が $\mathcal{H}_1$,$\mathcal{H}_2$ のとき，合成系の状態空間は $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ である．

$\mathcal{H}_1 = \mathrm{Span}\{|a_i\rangle\}$, $\mathcal{H}_2 = \mathrm{Span}\{|b_j\rangle\}$ としたとき，合成系の状態空間は $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ である．合成系の基底は $|a_i\rangle \otimes |b_j\rangle$ たちである．

1.2 内積記法と bra-ket notation について

この Section では，内積記法と bra-ket notation は同じようで強調点が少し違う[vi]ということについて述べる．

1.2.1 内積による定義

Definition 1.2.1 (内積)

$\mathcal{H}$ を線形空間とする．任意の $\psi, \phi \in \mathcal{H}$ に対して，演算 $\langle \bullet, \bullet \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \to \mathbb{C}$ が定まり[vii]，次を満たすもの[viii]を内積という．$\psi, \psi_1, \psi_2, \phi, \phi_1, \phi_2 \in \mathcal{H}$, $c \in \mathbb{C}$ に対して

$$\langle \phi, \psi_1 + \psi_2 \rangle = \langle \phi, \psi_1 \rangle + \langle \phi, \psi_2 \rangle \tag{1.2.1}$$
$$\langle \phi_1 + \phi_2, \psi \rangle = \langle \phi_1, \psi \rangle + \langle \phi_2, \psi \rangle \tag{1.2.2}$$
$$\langle \phi, c\psi \rangle = c\langle \phi, \psi \rangle \tag{1.2.3}$$
$$\langle c\phi, \psi \rangle = c^*\langle \phi, \psi \rangle \tag{1.2.4}$$
$$\langle \phi, \psi \rangle = \langle \psi, \phi \rangle^* \tag{1.2.5}$$

が成り立つ．

内積の定まった線形空間を内積空間という．

数学的には量子力学は Hilbert 空間上 (完備な内積空間) で作用素を考えるなどであるので，内積で与えるのが自然らしい．

[vi] この topic の元ネタは http://kir018304.kir.jp/nc/htdocs/?action=common_download_main&upload_id=99 にある pdf.

[vii] $\langle \mathrm{hoge}, \mathrm{hoge} \rangle$ は不等号 $< \mathrm{hoge}, \mathrm{hoge} >$ ではなく langle,rangle で挟みましょう．

[viii] 数学と物理では若干流儀が違って，数学では前の後ろのスロットに対して反線形に定義するのがスタンダードだと思う．また $*$ は複素共役のこと．数学で複素共役は $^-$ を使うことが多いと思う．

Definition 1.2.2 (内積流の Hermitian conjugate)

任意の (Hermitian でなくてもよい) 演算子 A に対し，$\langle B\phi, \psi \rangle = \langle \phi, A\psi \rangle$ なる演算子 B を A の Hermitian conjugate といい，$A^\dagger := B$ と定める．

1.2.2 bra-ket による定義

内積記法は同じ集合 $\mathcal{H}$ から取った二つの元に注目するが，bra-ket notation は $\mathcal{H}$ とその dual に対し注目する．

Definition 1.2.3 (bra-ket 流の Hermitian conjugate)

写像 † を

$$\begin{tikzcd} \dagger\colon \mathcal{H} \arrow[r] & \mathcal{H}^* \\[-20pt] \rotatebox{90}{$\in$} & \rotatebox{90}{$\in$} \\[-20pt] \lvert\psi\rangle \arrow[r, mapsto] & \langle\psi\rvert \end{tikzcd}$$

で定義する．

お絵かきタイム

図式で書くと，

$$\begin{tikzcd} & \mathbb{C} \ni \langle\phi\rvert A \lvert\psi\rangle \\ \mathcal{H} \arrow[ur, "\mathcal{H}^* \ni \langle\phi\rvert \circ A"] \arrow[r, "A"] & \mathcal{H} \arrow[u, "\langle\phi\rvert \in \mathcal{H}^*"'] \\[-20pt] \rotatebox{90}{$\in$} & \rotatebox{90}{$\in$} \\[-20pt] \lvert\psi\rangle \arrow[r, mapsto] & A\lvert\psi\rangle \end{tikzcd}$$

のようになる．双対のほうに注目すると

$$\begin{tikzcd} \mathcal{H}^* & \mathcal{H}^* \arrow[l, "\overleftarrow{A}"'] \\[-20pt] \rotatebox{90}{$\in$} & \rotatebox{90}{$\in$} \\[-20pt] \langle\phi\rvert \overleftarrow{A} & \langle\phi\rvert \arrow[l, mapsto] \end{tikzcd}$$

のようになる．$\overleftarrow{A}$ は A が $\langle\phi\rvert$ に右からかかっているということを強調する意味である．

すなわち，$\langle\phi\rvert A \lvert\psi\rangle$ は A が Hermitian かどうかにかかわらず，誤解なしにこのように書け，演算子 A が左右どちらにかかっているとみてもよい．

誤解を招きやすいがよく用いられる記法として $\langle\phi|A\psi\rangle$ という記法がある[ix]．これは bra-ket に似せているが，双対構造が反映されない内積記法である[x]．これらの記法間の関係は

$$\begin{aligned} \langle\phi\rvert A \lvert\psi\rangle = (\lvert\phi\rangle)^\dagger A \lvert\psi\rangle &= \langle\phi|A\psi\rangle = \langle\phi, A\psi\rangle && (1.2.6) \\ &= \left\langle A^\dagger\phi \middle| \psi\right\rangle = \langle A^\dagger\psi, \psi\rangle && (1.2.7) \\ &= \left(A^\dagger \lvert\phi\rangle\right)^\dagger \lvert\psi\rangle && (1.2.8) \end{aligned}$$

である．

[ix] Konishi Paffuti の本もこの記法が用いられている．有名な和書では岩波の現代物理学の基礎で用いられており，誤解されていることがネタ pdf で言及されている．

[x] ので，私は折衷記法は使わない方がよいと思う．

1.3 時間発展

1.4 波動力学

1.4.1 基底による表示

状態 $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ は位置の固有状態の線形結合として

$$|\alpha\rangle = \int \mathrm{d}x\,' \,|x'\rangle \langle x'|\alpha\rangle \tag{1.4.1}$$

と展開できる．この展開係数 $\psi(x,t) := \langle x'|\alpha\rangle$ を波動関数という．

この位置のように，任意の状態を線形結合により表せる物理量には例えば運動量 P がある．運動量の固有状態の組を $\{|p\rangle\}$ とする．すなわち，$P\,|p\rangle = p\,|p\rangle$．これを位置基底により表現すると

$$\langle x|\,P\,|p\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x|p\rangle = p\,\langle x|p\rangle \tag{1.4.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\langle x|p\rangle = \frac{ip}{\hbar}\langle x|p\rangle \tag{1.4.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi_p(x,t) = \frac{ip}{\hbar}\psi_p(x,t) \tag{1.4.4}$$

の微分方程式を満たすことが分かる．複素定数 N としてこの解を

$$\psi_p(x,t) = N\exp\left(\frac{ip}{\hbar}x\right) \tag{1.4.5}$$

とかく．この定数は $|x\rangle$ の規格化によって決定できて，

$$\begin{aligned}\langle x'|x\rangle &= \int \mathrm{d}p\ \ \langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle &(1.4.6)\\ &= \int \mathrm{d}p\ |N|^2\exp\left(\frac{ip(x-x')}{\hbar}\right) &(1.4.7)\\ &= \delta(x-x') &(1.4.8)\\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}p\ \ \exp\left(\frac{ip(x-x')}{\hbar}\right) &(1.4.9)\end{aligned}$$

となる．(1.4.9) では Dirac delta の Fourier 変換を使った．ここで，(1.4.7) と (1.4.9) を比較すると

$$|N| = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tag{1.4.10}$$

として決定できる．結局

$$\psi_p(x,t) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \tag{1.4.11}$$

となる．また，この Hermitian conjugate をとると

$$\phi_x(p) := \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{-ipx}{\hbar}\right) \tag{1.4.12}$$

また，これらより，任意の状態 $|\alpha\rangle$ に対して

$$\begin{aligned}\psi_\alpha(x,t) = \langle x|\alpha\rangle &= \int \mathrm{d}p\ \ \langle x|p\rangle\langle p|\alpha\rangle &(1.4.13)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{d}p\ \phi_\alpha(p,t)\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) &(1.4.14)\end{aligned}$$

および，

$$\begin{aligned}\phi_\alpha(p,t) = \langle p|\alpha\rangle &= \int \mathrm{d}x\ \ \langle p|x\rangle\langle x|\alpha\rangle &(1.4.15)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \mathrm{d}x\ \psi_\alpha(x,t)\exp\left(\frac{-ipx}{\hbar}\right) &(1.4.16)\end{aligned}$$

1.4.2 調和振動子の例

1.5 角運動量

1.6 path integral による定式化

Claim 1.6.1
time interval $[T_0, T]$ において，状態 $|q_0\rangle$ から $|q\rangle$ への遷移振幅は

$$\langle q| \exp\left(\frac{-iH(T-T_0)}{\hbar}\right)|q_0\rangle = \int [\mathcal{D}x] \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) \tag{1.6.1}$$

と何らかの意味の「積分」でかける．ここで $S = \int_{T_0}^{T} \mathrm{d}t\ L(q, \dot{q})$，$L(q, \dot{q})$ は古典 Lagrangian.

<u>*Derivation.*</u> 分割 $T_0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_N = T \text{s.t.} t_i - t_{i-1} = \varepsilon$ を考えと，propagator は

$$\begin{aligned}
G(q, t; q_0, t_0) &\coloneqq \langle q| \exp\left(\frac{-iH(T-T_0)}{\hbar}\right)|q_0\rangle \\
&= \langle q| \exp\left(\frac{-iH(t_N - t_{N-1})}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iH(t_{N-1} - t_{N-2})}{\hbar}\right) \ldots \exp\left(\frac{-iH(t_1 - t_0)}{\hbar}\right)|q_0\rangle \\
&= \langle q| \ldots \exp\left(\frac{-iH(t_{i+1} - t_i)}{\hbar}\right)\left(\int \mathrm{d}q_i\ \ |q_i\rangle\langle q_i|\right) \exp\left(\frac{-iH(t_i - t_{i-1})}{\hbar}\right) \ldots |q_0\rangle \\
&= \int \prod_{i=0}^{N-1} \mathrm{d}q_i\ G_{i+1,i}(q_{i+1}, q_i; t_{i+1}, t_i)
\end{aligned} \tag{1.6.2}$$

となる．Hamiltonian を $H = P^2/(2m) + V(Q)$ とおくと，

$$\begin{aligned}
\langle q_{i+1}| H |q_i\rangle &= \int \mathrm{d}p_i\ \ \langle q_{i+1}|p_i\rangle \langle p_i| \left(\frac{P^2}{2m} + V(Q)\right)|q_i\rangle & (1.6.3) \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \mathrm{d}p_i\ \ \exp\left(\frac{ip_i(q_{i+1} - q_i)}{\hbar}\right) H(p_i, q_i) & (1.6.4)
\end{aligned}$$

となるので，

$$G_{i+1,i} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \mathrm{d}p_i\ \ \exp\left(\frac{ip_i(q_{i+1} - q_i)}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iH(t_{i+1} - t_i)}{\hbar}\right) \tag{1.6.5}$$

となる．ここで，$N \to \infty$ の極限で被積分関数の指数の肩は Lagrangian の時間積分，すなわち作用 S になる．[xi] これを

$$G(q, t; q_0, t_0) = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{i=1}^{N-1} \frac{\mathrm{d}p_i\ \mathrm{d}q_i}{2\pi\hbar} \exp\left(i \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_i(q_{i+1} - q_i)}{\hbar} - H(p_i, q_i)\right) \eqqcolon \int [\mathcal{D}x] \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) \tag{1.6.6}$$

と書く．

[xi] ところが問題があって同時に積分測度 $\prod \mathrm{d}p_i\ \mathrm{d}q_i$ も無限次元になってしまう．量子力学 $(0+1$ 次元場の量子論) では Feynman-Kac formula によってこの極限の存在および収束が厳密に示されているそうである．しかし，高次元の場の理論では証明はなされていないらしい．

第 2 章

計算

2.1　1 次元量子系

2.1.1　自由粒子

一次元自由粒子の Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.1.1}$$

である．変形して，

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = -k^2\psi(x) \quad ; \quad k \coloneqq \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0 \tag{2.1.2}$$

である．この一般解は任意定数 $C_1, C_2 \in \mathbb{C}$ または $A \in \mathbb{C}, \delta \in \mathbb{R}$ を用いて

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} = A\sin(kx+\delta) \tag{2.1.3}$$

と書ける．[i]

これは，無限に高い井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (x \leq 0,\ L \leq x) \end{cases} \tag{2.1.4}$$

で規格化したのち，井戸の幅を無限大にするというのが一つの方法である．[ii] この方法を用いるとき，ナイーブな差異として境界条件の取り方があるが，意外と面白いので紹介する．

Dirichlet 型境界条件

まず，一番簡単なのは「境界で波動関数がゼロ」i.e.,$\psi(0) = \psi(L) = 0$ とすることである．これを Dirichlet 型境界条件[iii] という．このとき，Eq(2.1.3) の sine の解を採用すると簡単で，

$$A\sin\delta = A\sin(kL+\delta) = 0 \tag{2.1.5}$$

なので，$\delta = 0,\ kL = n\pi\ (n \in \mathbb{Z}_{>0})$ となる．一つの固有状態を規格化しておくと，

$$\int_0^L \mathrm{d}x\ |A|^2 \sin^2(kx) = 1 \tag{2.1.6}$$

---

[i] 以前 https://www.mns.kyutech.ac.jp/~okamoto/education/quantum/quantum-1dim100802.pdf を参照して，自由粒子では重ね合わせの状態は取らないなど議論していたが，それは誤りであると栗本先生から指摘を受けた．私が誤っていた点は，演算子が可換ならば同時固有状態を取ることが出来るが，すべての状態が同時固有状態なわけでないということ．固有状態の線形結合は一般に固有状態でないからそれは当たり前．

[ii] もう一つ，Dirac delta を使う規格化がある．

[iii] これは PDE の言葉だろうか？例えば Laplacian は Hermitian であってほしいわけだが，そうであるためには表面項が消える必要があって，その時に Derichlet を入れたりする．他に，微分が境界で消える Neumann であったりこの後の PBC も表面項を消す境界条件になっていたりする．

の条件から，$|A| = \sqrt{2/L}$ と決まり，固有関数は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad ; \quad n \in \mathbb{Z}_{>0} \tag{2.1.7}$$

となる．

ところで，これは何の固有状態であるかというと，エネルギーの固有状態である．エネルギー,i.e., Hamiltonian, の構成上，これは運動量の固有状態になっていてほしいが，そうはなっていない．[iv]実際，

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = -i\hbar\sqrt{\frac{2}{L}}\frac{n\pi}{L} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \tag{2.1.8}$$

と sine が cosine になっており，固有関数でない．Hamiltonian では二回微分することで sine が sine に戻っていた．

2 状態 ψ, ϕ を考えると，

$$\begin{aligned}(\phi, P\psi) &= \int_0^L \mathrm{d}x\ \phi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)f(x) &(2.1.9)\\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x}\phi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)\right]_0^L + \int_0^L \mathrm{d}x\ \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi(x)\right)^*\psi(x) &(2.1.10)\\ &= (P\phi, \psi) &(2.1.11)\end{aligned}$$

となる．これは，運動量は Hermitian ということ．ところが，P と $P^\dagger$[v]の定義域を見てみると，$\mathrm{dom}P = \{\psi\colon \mathbb{R} \to \mathbb{C} \mid \psi(0) = \psi(L) = 0\}$ なのに対し，$\mathrm{dom}P^\dagger = \{\phi\colon \mathbb{R} \to \mathbb{C} \mid \text{特に制限なし}\}$ である．[vi]

すなわち Dirichlet 境界条件の下で運動量演算子が Hermitian だが self adjoint でない[vii]ということである．[viii]

周期的境界条件

別の境界条件の取り方として，周期的境界条件 (Periodic boundary condition; PBC)$\psi(x) = \psi(x+L)$ がある．Eq(2.1.3) で exponential のほうを使うと $kL = 2n\pi (n \in \mathbb{Z}_{\geq 0})$ となる．先ほどと違い等号がつくのは，exponential では引数が 0 でも null state にならないから．また，ground state 以外では縮退していて，固有状態を全て別々に扱うことにすると，負の整数も許して勘定することが出来る．すなわち固有状態 $\langle \ldots, e^{2i\pi x/L\cdot(-1)}, 1, e^{2i\pi x/L\cdot 1}, \ldots\rangle$ たちが全状態空間を張るということ．具体的な規格化などは次にやる．

この境界条件の下では上に列挙したエネルギー固有状態たちは運動量の同次固有状態になり，運動量はちゃんと self adjoint である．

Twisted boundary condition

もう少し変な境界条件の取り方もできて，量子力学の基本的要請から phase の違いは同一視できるので「一周して同じ状態」という境界条件を PBC より一般に $\psi(x+L) = e^{i\theta}\psi(x)$ といれることが出来る．これを twisted boundary condition という．

境界条件より，

$$kL = \theta + 2\pi n \quad n \in \mathbb{Z} \tag{2.1.12}$$

となる.，正負をまとめることで k および n は負の値も取ることに注意.

k の定義から，エネルギー固有値は

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mL^2}(\theta + 2\pi n)^2 \tag{2.1.13}$$

---

iv このことは谷村先生に 2021 年 03 月 02 日の集中講義で質問し答えていただいた．

v 関数 f, g と演算子 A があって，内積を $(f, Ag) = (Bf, g)$ とする演算子 B をもって $A^\dagger := B$ と定め，A の Hermitian conjugate という．

vi これは部分積分した第一項を見れば，ψ の条件で表面項が消えてくれるので ϕ に制限を書ける必要がないことが分かる．

vii 最近 https://arxiv.org/abs/quant-ph/0103153 が話題になっていた気がする．

viii Hermitian とは $P = P^\dagger$ のことで，self adjoint はそれに加え両者の定義域が一致していることまで要求する．self adjoint operator は Hermitian operator より狭いクラスということ．self adjoint $\subset$ Hermitian みたいな感じ．物理量は self adjoint のクラス．

となり，固有状態は

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(i \frac{\theta + 2\pi n}{L} x \right) \tag{2.1.14}$$

となる．

ここで，

- $\theta = 0$ のとき，i.e., 通常の PBC のとき，

$$E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n^2 \tag{2.1.15}$$

  となる．spectrum は $n \neq 0$ のとき正負の組で二重に縮退するが，ground state は縮退しない．
- $\theta = \pi$ のとき，

$$E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \tag{2.1.16}$$

  で，すべての $n \in \mathbb{Z}$ において縮退する．
- $\theta \neq 0, \pi$ のとき，すべての $n \in \mathbb{Z}$ において縮退しない．

さて，θ の制限を外して，$\theta : 0 \to 2\pi$ に連続的に（断熱的に）動かすことを考える．すると，$|n\rangle$ だった状態が $\theta = 2\pi$ をまたいだ瞬間 $|n+1\rangle$ に移ってしまう．[ix]これは spectral flow と呼ばれるらしく，非常に面白い．

2.1.2 調和振動子

Hamiltonian は

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \tag{2.1.17}$$

で与えられ，Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \tag{2.1.18}$$

である．この系は重要で，[x]二通りの解法を記す．

微分方程式を解く

一つ目は，Schrödinger 方程式を愚直に解く方法である．Hemite 多項式が出てきて，特殊関数のよい例を見れる．

まず，方程式を簡略化するために無次元化[xi]をする．

$$\xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \tag{2.1.19}$$

$$\varepsilon := \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{2.1.20}$$

すると，Eq.(2.1.18) は

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} = \left(\xi^2 - \varepsilon\right)\psi(\xi) \tag{2.1.21}$$

となる．$\xi \to \infty$ の asymptotic behavior は

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} \sim \xi^2 \psi(\xi) \tag{2.1.22}$$

[ix] これは境界を同一視した，i.e., 一次元円周 S^1 の topology を持たせた，ことで空間が単連結でなくなったことによるらしい．

[x] 安定点周りのポテンシャルは非自明な最低次までとすると，調和振動子型のポテンシャルになるので．

[xi] よく無次元化をすると方程式が簡単になると説明されるが，それはなぜなのか

より

$$\psi(\xi) \sim e^{\pm\xi^2/2} \tag{2.1.23}$$

の二解が考えられる．ところが，ψ は square integrable 出ないといけないので，$\psi(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}$ のみを採用する．

いま，$\psi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2}$ とする．Eq.(2.1.21) に代入して $H(\xi)$ に注目すると，

$$\frac{\mathrm{d}^2 H(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}H(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + (\varepsilon - 1)H(\xi) = 0 \tag{2.1.24}$$

の微分方程式を得る．これは Hermite の微分方程式として知られているものである．

ここで，級数解

$$H(\xi) = \sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 0}} a_n \xi^n \tag{2.1.25}$$

を仮定して，解を推定する．

Eq.(2.1.21) に代入して

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2 H(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}H(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + (\varepsilon - 1)H(\xi) &= \sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 2}} n(n-1)a_n\xi^{n-2} - 2\sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 1}} na_n\xi^n + (\varepsilon - 1)\sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 0}} a_n\xi^n && (2.1.26) \\
&= \sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 0}} (n+2)(n+1)a_{n+2}\xi^n - 2\sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 1}} na_n\xi^n + (\varepsilon - 1)\sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 0}} a_n\xi^n && (2.1.27) \\
&= 2a_2 + (\varepsilon - 1)a_0 + \sum_{n\in\mathbb{Z}_{\geq 1}} ((n+2)(n+1)a_{n+2} - (2n - \varepsilon + 1)a_n)\xi^n && (2.1.28) \\
&= 0 && (2.1.29)
\end{aligned}$$

が任意の ξ で成り立たないといけない．このことから，漸化式が得られて，

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} = (2n - \varepsilon + 1)a_0 \tag{2.1.30}$$

が成り立つ．$n \gg 1$ のとき，

$$\begin{aligned}
a_{n+2} &= \frac{(2n - \varepsilon + 1)}{(n+2)(n-1)}a_0 = \frac{2/n - (\varepsilon - 1)/n^2}{(1 + 2/n)(1 + 1/n)} && (2.1.31) \\
&\sim \frac{2}{n} && (2.1.32)
\end{aligned}$$

ゆえ，級数が無限に続くなら $H(\xi) \sim e^{\xi^2}$ となる．ところが，$\psi(\xi) \sim e^{\xi^2}e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2}$ となり，ψ の square integrable 性に反する．

結局，ある $n_0 \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ が存在して，$a_{n_0} \neq 0$，$a_{n_0+2} = 0$，すなわち，

$$2n_0 - \varepsilon + 1, \quad \varepsilon = 2n_0 + 1 \tag{2.1.33}$$

を満たす．

第 3 章

近似法

3.1 摂動論

3.1.1 Reyleigh-Schödinger 摂動展開

今，Hamiltonian H が可解な部分 H_0 と小さい寄与[i] gV, $(|g| \ll 1)$ [ii]の和で書け，パラメータ g を含む Schödinger 方程式

$$H(g)\left|\psi_n(g)\right\rangle = E_n(g)\left|\psi_n(g)\right\rangle \tag{3.1.1}$$

を解くことを目的とする．ただし，$g \to 0$ で可解な Schrödinger 方程式 $H\psi_n(x) = E_n\psi(x)$ の解に一致するとする．

単純に，固有値，固有状態を g に関して冪級数に展開してみる．

$$E_n(g) = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \cdots \tag{3.1.2}$$

$$\left|\psi_n(g)\right\rangle = \left|\psi_n^0\right\rangle + g\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + g^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \cdots . \tag{3.1.3}$$

これらを Eq.(3.1.1) に代入し，g の次数ごとに比較すると，

$$H_0\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle, \tag{3.1.4}$$

$$H_0\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + V\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{3.1.5}$$

など．これに，非摂動系の固有関数たちが完全系を成すことと $\left\langle\psi_n^{(i)}\right|$ や $\left\langle\psi_m^{(i)}\right|$, $(n \neq m)$ をかけることで，i 次の摂動の固有値，固有状態が逐次求まる．特に，一次の摂動は

$$E_n^{(1)} = \left\langle\psi_n\right|V\left|\psi_n\right\rangle \tag{3.1.6}$$

$$\left|\psi_n^{(i)}\right\rangle = \sum_{m\neq n}\left|\psi_m\right\rangle\frac{1}{E_n - E_m}\left\langle\psi_m\right|V\left|\psi_n\right\rangle \tag{3.1.7}$$

と表れる．[iii]

また，摂動の二次の固有値は，一次の結果から

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\left\langle\psi_n\right|V\left|\psi_m\right\rangle\frac{1}{E_n - E_m}\left\langle\psi_m\middle|\psi_n\right\rangle \tag{3.1.8}$$

となるなど．[iv]

---

[i] 演算子が小さいとは，これらを大きい行列だと思って，行列の全ての要素が小さいと思えばよい．

[ii] この係数 g は摂動の次数を見やすくするだけで，あとで $g = 1$ にとる，という説明もある．このときは V が小さいとみる．本稿では g を連続パラメータとして扱う．

[iii] Eq.(3.1.6) を見れば，付け加えた項の非摂動での固有状態における期待値であることが分かる．また，Eq.(3.1.7) となるために実はこの系に縮退があってはいけないこともわかる．

[iv] 摂動の二次も面白くて，まず一つは Eq.(3.1.8) において，$n = 0$ の ground state を考えると，必ずこの項は負になることである．もし，摂動の一次がゼロなら，摂動の二次まで考えると必ずエネルギーの期待値が小さくなるということ．これの一つの表れが van der Waals 力である．孤立した二つの電気双極子にその相互作用を入れるとペアを組んだ方がエネルギーが低くなる．

もうひとつは Eq.(3.1.8) の状態の遷移を見ると，状態 $\left|\psi_n\right\rangle$ が一旦 $\left|\psi_m\right\rangle$ に移り，$\left|\psi_n\right\rangle$ に戻っている．前述したように，縮退をしていないときエネルギーが異なる状態に移っているということが出来る．このような状態を virtual state と言ったりする．e-e 散乱で photon がエネルギーを媒介しているなどはこれの現れらしい．

3.2　変分法

変分法は ground energy の近似値を求める方法である．α でパラメトライズした状態 $|\psi(\alpha)\rangle$ に対し，エネルギーの期待値

$$f(\alpha) = \langle\psi(\alpha)| H |\psi(\alpha)\rangle = \int \mathrm{d}x\ f^*(x)Hf(x) \tag{3.2.1}$$

を最小化することによって，それを行う．

この方法が有効な理由は次のとおりである．H の eigenenergy, eigenvalue を $\varepsilon, |n\rangle$ と書く．任意の状態は $|\psi\rangle = \sum a_n |n\rangle$ と展開でき，

$$\begin{aligned}
\langle n| H |n\rangle &= \left(\sum_m a^* \langle m|\right) H \left(\sum_n a_n |n\rangle\right) && (3.2.2)\\
&= \sum_n \varepsilon_n |a_n|^2 && (3.2.3)\\
&\geq \left(\sum_n |a_n|^2\right)\varepsilon_0 = \varepsilon_0 && (3.2.4)
\end{aligned}$$

となる．この $|\psi\rangle$ は試行関数といい，系の対称性や波動関数の振る舞いから予測する．

3.2.1　変分法の例

3.3　半古典近似

参考文献

[1] Kenichi Konishi, Giampiero Paffuti. Quantum Mechanics A New Introduction. OXFORD.

[2] J.J. Sakurai　現代の量子力学 (上)　吉岡書店

[3] 猪木慶治，川合光　量子力学 I　講談社

[4] 清水明　量子論の基礎　サイエンス社

[5] 中原幹夫　理論物理学のための幾何学とトポロジー　日本評論社

[6] 立川さんの量子力学 II の講義ノート　https://member.ipmu.jp/yuji.tachikawa/lectures/2016-qm2/

[7] 東京大学駒場現代物理学の講義ページ https://member.ipmu.jp/yuji.tachikawa/lectures/2020-komaba/

[8] 栗本さんの講義ノート http://k2.sci.u-toyama.ac.jp/quantum1/