量子力学の基礎的事項*

仮定 I 系の座標を q とすると時刻 t における系の状態は波動関数 $\Psi(q,t)$ によって与えられる。なお $|\Psi(q,t)|^2$ は系の座標が q〜$q+\mathrm{d}q$ をとる確率を表わす。

仮定 I より、

$$\int |\Psi(q,t)|^2 \mathrm{d}q = 1$$

Ψ は一価連続有限である。Ψ と $\Psi e^{i\theta}$ は、同じ状態を表わす。

仮定 II 系の波動関数 Ψ は

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

を満足する。

仮定 III 古典物理量 $F(q,p)$ の測定値 f は

$$\hat{F}\psi = f\psi$$

を適当な境界条件の下に解いて得られる。ただし $\hat{F}$ は $F(q,p) \to F(q,(\hbar/i)(\partial/\partial q))$ の変換により得られる演算子である。

$\hat{F}\psi = f\psi$ を解いて得られた解 f_i を F の固有値、ψ_i を固有関数と呼ぶ。

仮定 IV 古典物理量 F の演算子 $\hat{F}$ は一次演算子である。すなわち c を任意定数として

$$\hat{F}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{F}\Psi_1 + \hat{F}\Psi_2$$

$$\hat{F}(c\Psi) = c\hat{F}\Psi$$

が成立する。

注意：固有関数の重ね合せは、一般に固有状態ではない。

(定理 1) 演算子 $\hat{F}$ の固有値 f_i が n 重に縮重しているとき、すなわち f_i に n 個の固有関数 ψ_{ik} (k=1,2,...,n) が対応するとき、それらの任意の一次結合

$$\psi_i' = \sum_{k=0}^{n} c_k\psi_{ik}$$

も f_i に対応する $\hat{F}$ の固有関数である。

仮定 V 古典物理量 F の演算子 $\hat{F}$ は、エルミート演算子である。すなわち系の任意の状態 Ψ、Φ に対して

$$\int \Psi\hat{F}\Phi dq = \int \Phi\hat{F}^*\Psi dq$$

が成立する。

(定理 2) エルミート演算子の固有値は実数である。

(定理 3) エルミート演算子 $\hat{F}$ の異なった固有値 f_i、f_j に対応する波動関数 ψ_i、ψ_j は直交する。すなわち

$$\int \psi_i^*\psi_j dq = 0$$

が成立する。

仮定 VI 系の状態を表わす波動関数 $\Psi(q,t)$ は系の任意の古典物理量の固有関数 $\psi_i(q)$ の一次結合で表わすことができる。すなわち

$$\Psi(q,t) = \sum_i c_i(t)\psi_i(q)$$

が成立する。

仮定 VII 系が波動関数 Ψ で表わされる状態にあり、Ψ が古典物理量 F 演算子 $\hat{F}$ の固有関数 ψ_i で

$$\Psi = \sum_i c_i\psi_i$$

と展開されるとき、F の測定値として固有値 f_i を得る確率は $|c_i|^2$ である。

(定理 4) 系が波動関数 $\Psi(q,t)$ で表わされる状態にあるとき、古典物理量 F を測定したときの期待値は

$$< F > = \int \Psi^*(q,t)\hat{F}\Psi(q,t)dq$$

となる。

(定理 5) 古典物理量 F, G の演算子 $\hat{F}, \hat{G}$ が可換ならば、$\hat{F}, \hat{G}$ に共通な固有関数系が存在する。すなわち、F, G は同時に確定値を持つ。その逆も成立する。

$\hat{F}, \hat{G}$ が可換であるとは、交換子 $[\hat{F},\hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$ が 0 のことを言う。

(定理 6) ある物理量 F の期待値 $< F >$ の時間変化について、次の式が成り立つ。

$$\frac{d}{dt} < F > = \frac{i}{\hbar} < \hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H} > + < \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} >$$

*原田義也著、「量子化学」（裳華房）より抜粋