

シュレーディンガー方程式とハイゼンベルク方程式

量子力学の基本的な運動方程式であるシュレーディンガー方程式を見ていきます。最後にハイゼンベルク方程式を導出します。

前半に波動関数でのシュレーディンガー方程式を扱い、後半でブラケット表記の場合を扱っています。演算子にハットをつけてるときとつけてないときがあるので気を付けてください。

波動関数 $\psi(x, t)$ の時間変化はハミルトニアン演算子 \hat{H} による微分方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t) \quad (1)$$

と仮定されていて、シュレーディンガー方程式と呼ばれます。微分方程式としては、時間依存性 (時間発展) をハミルトニアン演算子 H が握っていると言えて、これがシュレーディンガー方程式の重要な意味です。しかし、これだけだと知りたい系 (対象) のハミルトニアン演算子が何か分からないので、仮定を加えます。

解析力学の話から、ハミルトニアンは時間の変化を起こす生成子です (解析力学の「正準変換」参照)。このことは、ハミルトニアン演算子 \hat{H} が時間変化になっている (1) と対応しています。このような解析力学との対応から仮定を作ります。

古典的な一般化座標 q とその正準共役な運動量 p があり、それらが観測量に対応する演算子 (エルミート演算子) であるとき

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$$

となるとします。正準変数による交換関係を正準交換関係 (canonical commutation relation, CCR と略される) と言います。これは古典的なポアソン括弧

$$\{q, p\}_{PB} = \frac{\partial q}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial q}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial q} = 1$$

を演算子としての交換関係に置き換えたものです (1次元にしていますが3次元でも同じ)。正準共役である2つの量の積はエネルギー × 時間の次元を持ち、最も分かりやす例がエネルギー E と時間 t の関係です。

このような古典論から量子力学へ移行する手続きを量子条件と言います。この量子条件はディラックによって一般化され、量子論全般で使われる基本的なものとなっています。

量子条件から、位置を固有値とする位置演算子 \hat{x} と運動量を固有値とする運動量演算子 \hat{p} の形を決めます。交換関係は量子条件から

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

今の演算子は波動関数に作用するので、交換関係を計算するときは $[\hat{x}, \hat{p}]\psi$ のように波動関数がいるとします。そうすると、演算子を

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, \quad \hat{p} = p$$

とすると

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} p - pi\hbar \frac{\partial}{\partial p} = i\hbar \frac{\partial p}{\partial p} + i\hbar p \frac{\partial}{\partial p} - pi\hbar \frac{\partial}{\partial p} = i\hbar$$

となるので、条件を満たします。もしくは、

$$\hat{x} = x, \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2)$$

としても

$$[\hat{x}, \hat{p}] = -xi\hbar \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x = -xi\hbar \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial x}{\partial x} + xi\hbar \frac{\partial}{\partial x} = i\hbar$$

同じように条件を満たします。量子条件を満たす 2 つの場合が求まりましたが、微分が位置か運動量の微分になっているので、波動関数の変数が位置か運動量かで使い分けられます。それぞれの場合を位置表示、運動量表示と言います。

\hat{x}, \hat{p} の形が分かった後は、知りたい系のハミルトニアンを位置と運動量にそれを当てはめることで力学から量子力学へ移行されます。このように、古典論から正準交換関係を満たすようにして量子力学へ移行することを正準量子化 (canonical quantization) と言います。正準量子化は、古典的な正準変数の組を量子条件 (正準交換関係) に従うように演算子化することです。大抵は位置 x を x 、運動量 p を $-i\hbar \partial / \partial x$ にすることを指し、この置き換えが古典論から量子力学へ移行する手続きになります。なので、ある系の古典的なハミルトニアン $H(x, p)$ が与えられていれば、その系のシュレーディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \hat{H}(\mathbf{x}, -i\hbar \nabla) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (3)$$

となります。

例として自由粒子を見ておきます。自由粒子のハミルトニアンは、 \mathbf{p} を 3 次元運動量として

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

ついでに、位置のみに依存するポテンシャル $V(x)$ があるとして、 $V(x)$ もつけます。なので、演算子化すれば

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}) \quad (\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}, \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} = -i\hbar \nabla)$$

これから

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (4)$$

となり、よく出てくるシュレーディンガー方程式となります。方程式の形が波動方程式と同じことから分かるように (左辺が 1 階の時間微分ですが虚数があるために同じ意味になっている)、シュレーディンガー方程式は量子力学という概念を外せば、ただの波を記述する方程式です。特殊なのは、水面の波や電磁場とは違い、確率を表す波というだけです。

今のハミルトニアンには時間依存性がないので、 $\psi(\mathbf{x}, t) = F(t)G(\mathbf{x})$ と仮定すれば

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) \\ i\hbar G(\mathbf{x}) \frac{dF(t)}{dt} &= F(t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) G(\mathbf{x}) \\ i\hbar \frac{1}{F(t)} \frac{dF(t)}{dt} &= \frac{1}{G(\mathbf{x})} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) G(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

と書けます。そうすると、左辺は t のみ、右辺は x のみの式になっていて、それが等しいことから

$$i\hbar \frac{1}{F(t)} \frac{dF(t)}{dt} = E$$

$$\frac{1}{G(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) G(x) = E$$

として、同じ定数 E になっているはずで、これから時間の方の式から

$$i\hbar \frac{dF(t)}{F(t)} = E dt$$

$$F(t) = C e^{-iEt/\hbar}$$

となります (C は定数)。よって、 $G(x)$ を $\psi(x)$ と書くことにして、 $\psi(x, t) = C e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$ とすることで、シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

これを時間に依存しないシュレーディンガー方程式と言い、定数 E をエネルギーと見なします (左辺がハミルトニアン演算子なので、その固有値はエネルギー。もしくはド・ブロイ波から E はエネルギー)。この形で書けるときを定常状態と言います。

波動関数に対するシュレーディンガー方程式は波としての性質を記述するものです。なので、2重スリットの実験に代表される電子は波としての性質を持っている、という部分を数式化したものと言えます。ここで重要になるのは、電子は粒子と波の2重性を持っているという点で、シュレーディンガー方程式は波動性しか記述しません。つまり、粒子性については教えてくれません。ここで言っている粒子性は量子論の中での粒子性のことで、量子論が支配する領域での粒子と粒子がぶつかって散乱するといった話です。散乱問題はシュレーディンガー方程式からも十分計算できますが (確率振幅さえ分かればよい)、粒子としての本質的な意味を含めることが出来ません。これを改善するのが場の量子論で、第二量子化 (場の量子化) と呼ばれる手続きです。

また、かなり話は変わりますが、重力場を量子化する方法としても正準形式は使われています (ADM 形式や、それを拡張した Ashtekar 形式によるループ量子重力理論)。

シュレーディンガー方程式からカレント (current) を作ります。カレントは、流体力学なんかで出てくる流束 (flux) に対応する量です。定義としては、単位時間、単位面積あたりに入ってくる量です (電磁気学の「マクスウェル方程式・ゲージ変換」参照)。つまり、次元としては入ってくる量の次元を X 、時間を T 、長さを L とすると $X T^{-1} L^{-2}$ で与えられます。

例えば、入ってくる量が質量を持った粒子なら、 X は質量の次元になります (この場合では質量流束と呼ばれます)。電磁気での電流密度も同じです (定義によっては単位面積が外れます)。いまいちはっきりしないですが、流束は流体とか熱のような移動現象を考えている場合、カレントは電流に関連する場合に使われているようです (電流密度が current density だからと解析力学での保存カレントから)。ここではカレントとしていきます。ちなみに、電磁気では電束密度 (electric flux density) もありますが、こっちは電荷から出ている電気力線を見ているもので、流束扱いされません。

シュレーディンガー方程式 (4) の複素共役を取ると

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi^*$$

(4) に ψ^* をかけたものと、これに ψ をかけたものは

$$i\hbar \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \nabla^2 \psi + V \psi^* \psi \right)$$

$$-i\hbar \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi \nabla^2 \psi^* + V \psi \psi^* \right)$$

波動関数は複素数なので ψ^*, ψ は入れ替えて問題ないので、2つの式を引くと

$$\begin{aligned} i\hbar\psi^* \frac{\partial}{\partial t}\psi + i\hbar\psi \frac{\partial}{\partial t}\psi^* &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) &= -\frac{\hbar}{2im}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \end{aligned}$$

$\psi^*\psi$ は量子力学の仮定から、確率密度 P です。右辺を

$$\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^* = \nabla \cdot (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$

と書き換えることで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \frac{\hbar}{2im}\nabla \cdot (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}P + \nabla \cdot \mathbf{J} &= 0 \end{aligned}$$

となり、連続の方程式の形になります。このときの \mathbf{J} がシュレーディンガー方程式に対応するカレント (確率の流れ密度) になります。このように物質の流れではなく、確率の流れに対応したものととして連続の方程式が出てきます。

重要なのは確率 $P = \psi^*\psi$ が連続の方程式に従うことです。連続の方程式を無限大の3次元空間で積分して

$$\frac{d}{dt} \int d^3x P(\mathbf{x}, t) = - \int d^3x \nabla \cdot \mathbf{J}$$

左辺が偏微分でなくなっているのは積分によって x の依存性がなくなるためです。積分の中に入れるなら偏微分になります (細かい話は連続体の力学の「連続体の運動方程式」参照)。右辺はガウスの発散定理から

$$\int d^3x \nabla \cdot \mathbf{J} = \int dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}$$

右辺は無限遠での面積分で、 \mathbf{n} はその閉曲面の法線ベクトルです。そうすると、波動関数は無限遠で0になっているので、右辺は0になり

$$\frac{d}{dt} \int d^3x P(\mathbf{x}, t) = 0$$

よって

$$\int d^3x |\psi|^2 = const$$

となり、 $|\psi|^2$ の積分は時間とは無関係な定数です。定数なので1に規格化でき、時間に無関係に1のままになります。このため、常に確率として使用できます (時間 t_1 では全ての可能な状態を足したら100%、時間 t_2 では80%になるということがない)。このように、シュレーディンガー方程式の解が連続の方程式に従うことで確率解釈が可能になっています。また、 $P(\mathbf{x}, t) = |\psi|^2$ の時間微分を直接積分しても同じ結果が出てきます。

ちなみに

$$\begin{aligned}\psi^* \nabla \psi &= (\text{Re}\psi - i\text{Im}\psi) \nabla (\text{Re}\psi + i\text{Im}\psi) = \psi_R \nabla \psi_R + \psi_I \nabla \psi_I + i\psi_R \nabla \psi_I - i\psi_I \nabla \psi_R \\ \psi \nabla \psi^* &= (\text{Re}\psi + i\text{Im}\psi) \nabla (\text{Re}\psi - i\text{Im}\psi) = \psi_R \nabla \psi_R + \psi_I \nabla \psi_I - i\psi_R \nabla \psi_I + i\psi_I \nabla \psi_R\end{aligned}$$

$\text{Re}\psi, \text{Im}\psi$ は ψ の実部と虚部で、 $\text{Re}\psi = \psi_R, \text{Im}\psi = \psi_I$ としています。これらを使うと

$$\begin{aligned}\mathbf{J} &= \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \\ &= \frac{\hbar}{2im} (\psi_R \nabla \psi_R + \psi_I \nabla \psi_I + i\psi_R \nabla \psi_I - i\psi_I \nabla \psi_R - (\psi_R \nabla \psi_R + \psi_I \nabla \psi_I - i\psi_R \nabla \psi_I + i\psi_I \nabla \psi_R)) \\ &= \frac{\hbar}{m} (\psi_R \nabla \psi_I - \psi_I \nabla \psi_R)\end{aligned}$$

これは $\hbar\psi^* \nabla \psi / im$ の実部と等しいので

$$\mathbf{J} = \text{Re}\left(\frac{\hbar}{im} \psi^* \nabla \psi\right)$$

となっています。

波動関数を使って見てきましたが、ここからブラケット表記を使ってシュレーディンガー方程式 (1) を導出します。ブラケット表記でも時間微分の形を先に仮定してもいいですが、時間発展演算子から始めることにします。演算子のハットを省くので注意してください。

量子力学の仮定から時間発展をさせるユニタリー演算子 U を導入して、状態の時間変化を

$$U(t, t_0)|\psi; t_0\rangle = |\psi; t\rangle$$

とします。これは時間 t_0 での状態 $|\psi; t_0\rangle$ が時間 t の状態 $|\psi; t\rangle$ になることを表わしています。 t_0 は固定された時間 (初期条件の時間) とします。ユニタリー演算子なので、同じ状態による内積 $\langle\psi; t|\psi; t\rangle$ は時刻に関係なく

$$1 = \langle\psi; t_0|\psi; t_0\rangle = \langle\psi; t_0|U^\dagger U|\psi; t_0\rangle = \langle\psi; t|\psi; t\rangle \quad (U^\dagger U = 1)$$

となっています (確率が 1 になるためにはこうなっていないといけない)。また、時間発展を表すものなので

$$U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)|\psi; t_0\rangle = U(t_2, t_1)|\psi; t_1\rangle = |\psi; t_2\rangle$$

となることから

$$U(t_2, t_1)U(t_1, t_0) = U(t_2, t_0)$$

という性質を持たせます (ユニタリー行列同士の積はユニタリー行列)。また、同じ時間での $U(t, t)$ では変化が起きないので

$$U(t, t) = 1$$

とします。これらの性質から U に対する微分方程式を作れます。また、時間発展演算子については「相互作用描像」でも触れています。

t_2 を $t_2 = t_1 + \Delta t$ として、 $U(t_2, t_1)$ を微小な Δt で展開すると

$$U(t_1 + \Delta t, t_1)U(t_1, t_0) = U(t_1 + \Delta t, t_0)$$

$$(U(t_1, t_1) + \Delta t \frac{\partial U(t, t_1)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} + \dots)U(t_1, t_0) = U(t_1 + \Delta t, t_0)$$

$U(t_1, t_1) = 1$ から

$$(1 + \Delta t \frac{\partial U(t, t_1)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} + \dots)U(t_1, t_0) = U(t_1 + \Delta t, t_0)$$

$$U(t_1 + \Delta t, t_0) - U(t_1, t_0) = \Delta t \frac{\partial U(t, t_1)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} U(t_1, t_0) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \frac{\partial^2 U(t, t_1)}{\partial t^2} \Big|_{t=t_1} U(t_1, t_0) + \dots$$

$$\frac{U(t_1 + \Delta t, t_0) - U(t_1, t_0)}{\Delta t} = \frac{\partial U(t, t_1)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} U(t_1, t_0) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\partial^2 U(t, t_1)}{\partial t^2} \Big|_{t=t_1} U(t_1, t_0) + \dots$$

$$\frac{\partial U(t_1, t_0)}{\partial t_1} = T(t_1)U(t_1, t_0)$$

$$\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = T(t)U(t, t_0) \tag{5}$$

下から 2 行目に行くときに $\Delta t = 0$ の極限をとって、右辺の「 \dots 」には Δt が残っているためにこの極限で消えます。最後の行は任意の時間 t という意味で書き換えています。

$|\psi; t_0\rangle$ の t_0 は固定されているので

$$\frac{\partial}{\partial t}(U(t, t_0)|\psi; t_0\rangle) = \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} |\psi; t_0\rangle$$

これを (5) に使えば

$$\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = T(t)U(t, t_0)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(U(t, t_0)|\psi; t_0\rangle) = T(t)U(t, t_0)|\psi; t_0\rangle$$

$$\frac{d}{dt}|\psi; t\rangle = T(t)|\psi; t\rangle$$

となります。 t のみに依存するので常微分にしています。同じことは、時間変化が微小なら U を Δt の 1 次までで展開すると

$$U(t_0 + \Delta t, t_0) = U(t_0, t_0) + \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} \Big|_{t=t_0} \Delta t = 1 + T(t_0)\Delta t$$

$$U(t_0 + \Delta t, t_0)|\psi; t_0\rangle = (1 + T(t_0)\Delta t)|\psi; t_0\rangle = |\psi; t_0 + \Delta t\rangle \tag{6}$$

となるので、 t_0 を t として

$$(1 + T(t)\Delta t)|\psi; t\rangle = |\psi; t + \Delta t\rangle$$

$$\frac{|\psi; t + \Delta t\rangle - |\psi; t\rangle}{\Delta t} = T(t)|\psi; t\rangle$$

$$\frac{d}{dt}|\psi; t\rangle = T(t)|\psi; t\rangle$$

となります。

また、もし $T(t)$ が t に依存していないなら単純な 1 階微分方程式になるので、 U は

$$\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = TU(t, t_0)$$

$$U(t, t_0) = \exp[T(t - t_0)]$$

と求めます ($U(t_0, t_0) = 1$ が初期条件)。ほとんどの場合で T は時間依存していないとするので、この形はよく出てきます。

(6) から T が時間発展を作っているのが分かります。そうすると、量子力学の仮定から演算子 T はハミルトニアン演算子 H になります。ハミルトニアン演算子は固有値としてエネルギーを持つ必要があるので、エルミート演算子ですが、 T はエルミート演算子ではないです。なので、エルミート演算子 A による e^{iA} はユニタリー演算子になることを利用して

$$\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = \frac{H(t)}{i\hbar} U(t, t_0) \quad (T = \frac{H}{i\hbar})$$

とします。 H の固有値はエネルギーなのでエネルギーの次元を持つことから、次元合わせのために、 \hbar もつけています (\hbar はエネルギー \times 時間の次元)。よって、状態の時間発展の微分方程式は

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi; t\rangle = H(t) |\psi; t\rangle \quad (7)$$

これがブラケット表記でのシュレーディンガー方程式です。この式はエネルギーについて測定することは状態 $|\psi; t\rangle$ の時間変化と同じと言っています (量子力学の仮定)。

ブラケットでのシュレーディンガー方程式が求まったので、波動関数 $\psi(x, t)$ にします。位置 x を固有値として持つ状態 $|x\rangle$ をかけて

$$i\hbar \langle x | \frac{d}{dt} |\psi; t\rangle = \langle x | H |\psi; t\rangle$$

左辺は偏微分にして位置に微分が作用しないようにして

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x | \psi; t\rangle = \langle x | H | \psi; t\rangle$$

$\langle x | \psi; t\rangle$ は波動関数 $\psi(x, t)$ になります。後は右辺の $\langle x | H | \psi; t\rangle$ が分かればいいです。そのために、量子条件をブラケット表記から見ておきます。

A をエルミート演算子、 a を固有値、 $|A\rangle$ を固有状態とします。 $|A\rangle$ が $|A'\rangle = |A + \Delta A\rangle$ に変化したとします。固有状態を変化させるので、変化後も固有状態のままとして

$$A|A'\rangle = a'|A'\rangle, \quad \langle A'|A = a'\langle A'|$$

$|A\rangle$ から $|A + \Delta A\rangle$ にする演算子を

$$D|A\rangle = |A + \Delta A\rangle$$

と与え、 $\Delta a = a' - a$ を微小として

$$\frac{|A + \Delta A\rangle - |A\rangle}{\Delta a} = \frac{D|A\rangle - |A\rangle}{\Delta a} = \frac{D - 1}{\Delta a} |A\rangle$$

$(D - 1)/\Delta a$ を演算子と見なし、それを K として

$$K|A\rangle = \frac{D - 1}{\Delta a}|A\rangle = \frac{|A + \Delta A\rangle - |A\rangle}{\Delta a}$$

D による作用は K を使えば

$$D|A\rangle = |A\rangle + \Delta a K|A\rangle = (1 + \Delta a K)|A\rangle$$

なので、 D は演算子 K によって

$$D = 1 + \Delta a K \tag{8}$$

となり、 K が $|A\rangle$ の変化分を作っています。

エルミート演算子の固有状態 $|A\rangle$ は 1 に規格化されてるとして

$$\langle A|A\rangle = 1$$

$|A'\rangle$ でも確率解釈が可能になるには

$$1 = \langle A|A\rangle = \langle A'|A'\rangle = \langle A|D^\dagger D|A'\rangle$$

となっていればいいので、 D はユニタリー演算子 ($D^\dagger = D^{-1}$) とします。ユニタリー演算子なので

$$(1 + \Delta a K)^\dagger (1 + \Delta a K) = 1$$

$$\Delta a^2 K^\dagger K + \Delta a(K + K^\dagger) = 0$$

Δa は微小なので Δa^2 項を無視することで、 K の関係として

$$0 = \Delta a(K + K^\dagger)$$

$$= K + K^\dagger$$

$$K = -K^\dagger$$

が分かります。

次に A と K の交換関係を求めます。作用する順番を変えると

$$AD|A\rangle = A|A'\rangle = a'|A'\rangle, \quad DA|A\rangle = aD|A\rangle = a|A'\rangle$$

この 2 つを引き、(8) を使えば

$$(AD - DA)|A\rangle = (a' - a)|A'\rangle$$

$$= \Delta a|A'\rangle$$

$$= \Delta aD|A\rangle$$

$$= \Delta a(1 + \Delta a K)|A\rangle$$

$$\simeq \Delta a|A\rangle$$

最後に Δa^2 項を無視しています。これから A, D の交換関係は

$$AD - DA = \Delta a \quad (9)$$

$D = 1 + \Delta a K$ を入れれば

$$A(1 + \Delta a K) - (1 + \Delta a K)A = \Delta a AK - \Delta a KA = \Delta a(AK - KA)$$

から

$$AK - KA = 1 \quad (10)$$

となり、エルミート演算子 A と、状態の微小変化を作る演算子 K との交換関係が求まります。ただし、(9),(10) は $|A\rangle$ に作用すること前提の関係式です。

(10) に $i\hbar$ をかければ

$$i\hbar[A, K] = [A, i\hbar K] = i\hbar$$

K は $K = -K^\dagger$ なので、 $(i\hbar K)^\dagger = -i\hbar K^\dagger = i\hbar K$ から $i\hbar K$ はエルミート演算子です。なので、 A と $i\hbar K$ を正準変数による組とし、具体的に位置演算子 x とその共役な運動量演算子 p とすれば

$$[x, p] = i\hbar \quad (p = i\hbar K)$$

となり、正準変数による量子条件 (正準交換関係) になります。また、このときの D は、 $|A\rangle$ を位置 $|x\rangle$ 、 $i\hbar K$ を運動量演算子 p に置き換えると

$$D|x\rangle = (1 - \Delta x \frac{i}{\hbar} p)|x\rangle = |x\rangle - \Delta x \frac{i}{\hbar} p|x\rangle = |x + \Delta x\rangle \quad (D = 1 + \Delta a K = 1 - \Delta x \frac{i}{\hbar} p)$$

となっており、運動量演算子が位置の状態の微小変化を与えています。これは運動量演算子の重要な性質です。この性質は解析力学での運動量は位置の変化の生成子になることに対応しています。

D が求まったので、 $\langle x|H|\psi; t\rangle$ が分かります。時間は無関係なので、 $|\psi; t\rangle$ は $|\psi\rangle$ と書きます。演算子 D を $|\psi\rangle$ に作用させて、位置は連続的なので積分による完全性を挟み込むと

$$D|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x'|D|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle (x'|D)|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x' - \Delta x'|\psi\rangle$$

D の作用は

$$\langle x|D = (D^\dagger|x\rangle)^\dagger = |x - \Delta x\rangle^\dagger = \langle x - \Delta x| \quad (D^\dagger = 1 - \Delta a K)$$

となることを使っています。そうすると、波動関数として $\psi(x' - \Delta x')$ が出てくるので、これを1次まで展開します。 $|\psi\rangle$ は $|\psi; t\rangle$ なので、偏微分による展開として

$$\langle x' - \Delta x'|\psi\rangle = \psi(x' - \Delta x') \simeq \psi(x') - \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \Delta x' = \langle x'|\psi\rangle - \Delta x' \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\psi\rangle$$

これを入れて

$$\int dx' |x'\rangle \langle x' - \Delta x' | \psi \rangle = \int dx' |x'\rangle (\psi(x') - \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \Delta x')$$

そうすると

$$D|\psi\rangle = (1 - \Delta x \frac{i}{\hbar} p)|\psi\rangle$$

なので

$$\begin{aligned} \langle x | (1 - \Delta x \frac{i}{\hbar} p) | \psi \rangle &= \int dx' \langle x | x' \rangle (\psi(x') - \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \Delta x') \\ \langle x | \psi \rangle - \Delta x \frac{i}{\hbar} \langle x | p | \psi \rangle &= \int dx' \delta(x - x') (\psi(x') - \frac{\partial \psi(x')}{\partial x'} \Delta x') \\ \psi(x) - \Delta x \frac{i}{\hbar} \langle x | p | \psi \rangle &= \psi(x) - \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \Delta x \\ \langle x | p | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \end{aligned}$$

これは p が何個あっても同様にできるので

$$\langle x | p^n | \psi \rangle = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \langle x | \psi \rangle = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi(x)$$

このように、位置が左にあるときに運動量演算子をブラケットの外に出すと微分演算子となります。
また、完全性を挟むと

$$\langle x | p | \psi \rangle = \int dx \langle x | p | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle$$

となっており、これは

$$\int dx \langle x | p | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx \delta(x - x') (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}) \langle x' | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle$$

となることが要求されるので

$$\langle x | p | x' \rangle = \delta(x - x') (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'})$$

と分かります。

位置演算子が挟まれている場合は単純で

$$\langle x | x | \psi \rangle = \int dx' \langle x | x | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx' x' \langle x | x' \rangle \psi(x') = \int dx' x' \delta(x - x') \psi(x') = x\psi(x)$$

となるだけです。

これらの結果から、位置演算子 \hat{x} と運動量演算子 \hat{p} から作られる演算子 \hat{O} に対しては

$$\langle x|\hat{O}(\hat{x}, \hat{p})|\psi\rangle = \hat{O}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\langle x|\psi\rangle = \hat{O}(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi(x) \quad (11)$$

と置き換えられます。区別をはっきりさせるために演算子にハットをつけてます。というわけで、3次元でも同様なので

$$\langle \mathbf{x}|\hat{H}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}})|\psi; t\rangle = \hat{H}(\mathbf{x}, -i\hbar\nabla)\psi(\mathbf{x}, t)$$

となり、波動関数のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = \hat{H}(\mathbf{x}, -i\hbar\nabla)\psi(\mathbf{x}, t) \quad (12)$$

が導出されます。

ちなみに、ハミルトニアン演算子によると仮定してシュレーディンガー方程式を作りましたが、先に波であることからシュレーディンガー方程式 (12) を仮定して、そこから時間発展演算子がハミルトニアンと求めることもできます (ここでの話を逆に辿っていけばいい)。ようは与えられた状況から実験結果を再現するためには何を仮定すればいいのかというだけです。

運動量演算子による波動関数の位置の微小変化を見ておきます。D から

$$\begin{aligned} \langle x|D|\psi\rangle &= \langle x|(1 - \frac{i}{\hbar}\Delta xp)|\psi\rangle = \psi(x) - \Delta x\frac{i}{\hbar}\langle x|p|\psi\rangle = \psi(x, t) - \Delta x\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) \\ &\simeq \psi(x - \Delta x) \end{aligned}$$

時間は無関係なので省いています。これから

$$(1 - \frac{i}{\hbar}\Delta xp)\psi(x) \simeq \psi(x - \Delta x)$$

として、波動関数の位置の微小変化を運動量演算子 $p = -i\hbar\partial/\partial x$ で書けます。これは右辺から見ればテイラー展開をただで、量子力学においては運動量演算子が位置の微分に対応するために、テイラー展開したときの微分が運動量演算子で書けるということです。また、 $x + \Delta x$ にするなら

$$(1 + \frac{i}{\hbar}\Delta xp)\psi(x) \simeq \psi(x + \Delta x)$$

とすればいいだけです。

微小変化を無限回繰り返せば有限の変化になるので、位置の変化を $a = N\Delta x$ として

$$P(a) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 - \frac{i}{\hbar}\frac{a}{N}p)^N = \exp[-\frac{i}{\hbar}ap]$$

とすれば、有限の位置の変化を与える演算子になります。このときは

$$P(a)\psi(x) = \psi(x - a)$$

となります。

「量子力学の仮定」の波動関数のとこで触れたように位置演算子の固有状態 $|x\rangle$ と運動量演算子の固有状態 $|p\rangle$ による $\langle x|p\rangle$ が変換関数と呼ばれる理由も (12) から分かります。区別をはっきりさせるために演算子にハットをつけます。 $\langle x|\hat{p}|p\rangle$ は (12) から

$$\langle x|\hat{p}|p\rangle = -i\hbar \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle$$

左辺は、 p を \hat{p} の固有値として $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$ から

$$p\langle x|p\rangle = -i\hbar \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle$$

$\langle x|p\rangle$ は関数なので、 $\langle x|p\rangle$ に対する微分方程式として解けば

$$\langle x|p\rangle = C \exp\left[\frac{i}{\hbar}px\right]$$

C は任意定数です。運動量の状態から作られる波動関数 $\bar{\psi}(p) = \langle p|\bar{\psi}\rangle$ に完全性を挟んで、これを使えば

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(p) &= \int_a^b dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int_a^b dx \langle p|x\rangle \psi(x) \\ &= C \int_a^b dx \exp\left[-\frac{i}{\hbar}px\right] \psi(x) \quad (\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^*) \end{aligned}$$

これから分かるように、 $\langle x|p\rangle$ によって位置の波動関数 $\psi(x)$ から運動量の波動関数 $\bar{\psi}(p)$ に変換されています。そして、この変換はフーリエ変換で、量子力学ではこの変換は本当によく出てきます。また、ここでは $\psi(x)$, $\bar{\psi}(p)$ として違う関数と明確に表記しましたが、大抵の場合で $\psi(x)$, $\psi(p)$ として同じ記号が使われます (物理の人がよく使い、数学の人が嫌う表記)。

最後に、ハイゼンベルク (Heisenberg) 方程式を求めます。ある時間での観測量は量子力学では対応する演算子の期待値が対応し、これは時間に依存しない演算子を \hat{A} 、時間 t での状態を $|\psi; t\rangle$ として

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi; t | \hat{A} | \psi; t \rangle$$

と与えられています。 \hat{A} は陽に時間依存していません。状態の時間依存性はシュレーディンガー方程式 (7) によって与えられ、状態の時間発展演算子 \hat{U} は求めたように

$$i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0), \quad -i\hbar \frac{d\hat{U}^\dagger(t, t_0)}{dt} = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{H}(t)$$

となっています。 $t_0 = 0$ として $\hat{U}(t, 0)$ は $\hat{U}(t)$ と書いていきます。時間発展演算子を使うと期待値は

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi; t | \hat{A} | \psi; t \rangle = \langle \psi_0 | \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) | \psi_0 \rangle \quad (13)$$

$|\psi_0\rangle$ は $t = 0$ での状態です。そうすると、時間依存しない演算子 \hat{A} が

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t)$$

として時間依存する演算子 $\hat{A}(t)$ になり、状態が時間に依存しない形になります。これは、シュレーディンガー方程式での状態の時間変化を求めることで物理量が分かるという状況に対して、状態に作用する演算子 $\hat{A}(t)$ の時間変化を求めることで物理量が分かるという状況に変更されたこととなります ((13) から分かるようにどちらでも期待値は同じ)。

時間変化を知りたいので時間で微分すると

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t)) \\ &= i\hbar \frac{d\hat{U}^\dagger}{dt} \hat{A} \hat{U} + i\hbar \hat{U}^\dagger \hat{A} \frac{d\hat{U}}{dt} \\ &= -\hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H}(t) \hat{U} \end{aligned}$$

\hat{U} は $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ なので

$$\begin{aligned} -\hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H}(t) \hat{U} &= -\hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U} \\ &= -\hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U} \hat{A}(t) + \hat{A}(t) \hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U} \\ &= [\hat{A}(t), \hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U}] \end{aligned}$$

と変形できて

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{U}^\dagger \hat{H}(t) \hat{U}]$$

これをハイゼンベルク方程式やハイゼンベルクの運動方程式と言います。

ほとんどの場合でハミルトニアン演算子は時間に依存しないとするので、その場合を求めます。初期状態 $t = 0$ を $|\psi_0\rangle$ とし、ハミルトニアン演算子が時間依存していないシュレーディンガー方程式 (7) の解は

$$|\psi; t\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi_0\rangle = \hat{U}(t) |\psi_0\rangle$$

これを入れれば、同じ演算子同士は交換するので

$$\begin{aligned} \hat{H} \hat{U} &= \hat{H} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{H} = \hat{U} \hat{H} \\ \hat{U}^\dagger \hat{H} &= e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{H} = \hat{H} e^{i\hat{H}t/\hbar} = \hat{H} \hat{U}^\dagger \end{aligned}$$

から

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = -\hat{H} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} \hat{H} = -\hat{H} \hat{A}(t) + \hat{A}(t) \hat{H} = [\hat{A}(t), \hat{H}] \quad (14)$$

このときをハイゼンベルク方程式と言うことが多いです。

シュレーディンガー方程式とハイゼンベルク方程式は物理的には全く同じことを言っています。違うのは、シュレーディンガー方程式ではブラケット (波動関数) に時間依存性を含めることで系の時間発展を記述するのに対して、ハイゼンベルク方程式は演算子の時間発展によって記述する点です。これは見方の違いで、状態を止まって観測するか、状態と一緒に動いて観測するかの違いのようなものです。状態に時間依存を持たせる見方をシュレーディンガー描像 (Schrödinger picture) と言い、演算子に時間依存を持たせる見方をハイゼンベルク描像 (Heisenberg picture) と言います。描像でなく表示と言うことも多いです。

ほとんどの場合で (14) しか出てきませんが、演算子が時間依存する場合でも同様に求められます。ここでの時間依存は陽に時間依存していることで、 $\partial \hat{A} / \partial t \neq 0$ となるときです。陽に時間依存する演算子を \hat{A}_t と書くことにすると、これの微分による項が余計に出てきて

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d\hat{A}_t(t)}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt}(\hat{U}^\dagger(t)\hat{A}_t\hat{U}(t)) \\
&= -\hat{H}\hat{U}^\dagger\hat{A}_t\hat{U} + \hat{U}^\dagger\hat{A}_t\hat{U}\hat{H} + i\hbar\hat{U}^\dagger\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}\hat{U} \\
&= [\hat{A}_t(t), \hat{H}] + i\hbar\left(\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}\right)_H \quad \left(\left(\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}\right)_H = \hat{U}^\dagger\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}\hat{U} = e^{i\hat{H}t/\hbar}\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\right)
\end{aligned}$$

ハミルトニアン演算子が時間依存しているときは

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}_t(t), (\hat{H}(t))_H] + i\hbar\left(\frac{\partial\hat{A}_t}{\partial t}\right)_H$$

となります。

期待値の時間微分も見ておきます。演算子は \hat{A}_t として、シュレーディンガー方程式から

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi; t | \hat{A}_t | \psi; t \rangle \\
&= i\hbar \left(\frac{d}{dt} \langle \psi; t | \right) \hat{A}_t | \psi; t \rangle + i\hbar \langle \psi; t | \hat{A}_t \left(\frac{d}{dt} | \psi; t \rangle \right) + i\hbar \langle \psi; t | \frac{\partial \hat{A}_t}{\partial t} | \psi; t \rangle \\
&= -\langle \psi; t | \hat{H}(t) \hat{A}_t | \psi; t \rangle + \langle \psi; t | \hat{A}_t \hat{H}(t) | \psi; t \rangle + i\hbar \langle \psi; t | \frac{\partial \hat{A}_t}{\partial t} | \psi; t \rangle \\
&= \langle \psi; t | [\hat{A}_t, \hat{H}(t)] | \psi; t \rangle + i\hbar \langle \psi; t | \frac{\partial \hat{A}_t}{\partial t} | \psi; t \rangle \\
&= \langle [\hat{A}_t, \hat{H}(t)] \rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}_t}{\partial t} \right\rangle
\end{aligned}$$

演算子が陽に時間依存していなければ

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = \langle \psi; t | [\hat{A}, \hat{H}(t)] | \psi; t \rangle$$

さらに、 \hat{A} とハミルトニアン演算子が交換するなら

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = 0$$

として、期待値は時間に依存しない定数になります。このため、期待値が古典的な物理量に対応していると考えれば、時間依存しない演算子がハミルトニアン演算子と交換するなら、その演算子による物理量は保存量です。これはハミルトニアン演算子と重要な性質です。

・補足

シュレーディンガー方程式の変形として、プランク定数を消した形を求めます。量子論では、プランク定数を含んでいない部分とプランク定数を含んでいる部分による和の形が出てきます。プランク定数はミクロな物理に対する定数であることから、そのような式は古典的な項に量子的な寄与が加わっていることを表します。そして、プランク定数を 0 にした極限は古典的な場合と見ることもできます。マクロな現象を説明する古典的な方程式にプランク定数が表われてはおかしいというのは直感的に正しいと思えます。

このようなプランク定数の分離の例としてシュレーディンガー方程式の変形をします。状況を分かりやすくするために演算子にはハットをつけます。シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t)$$

に対して $\hbar \rightarrow 0$ とすれば、左辺が 0 になってしまいます。しかし、 $\psi(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar}S} \phi(x, t)$ として、 \hbar を外に出してみます。 S は関数で、位置と時間を変数に持ちます。そうすると

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}S} - \phi e^{\frac{i}{\hbar}S} \frac{\partial S}{\partial t} = \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}S} \phi(x, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial S}{\partial t} \phi = e^{-\frac{i}{\hbar}S} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}S} \phi(x, t)$$

右辺のハミルトニアン演算子は位置演算子 \hat{x} と運動量演算子 \hat{p} を含むので、位置 x は特に影響を受けませんが、運動量演算子のほうは影響を受けて

$$e^{-\frac{i}{\hbar}S} \hat{p} e^{\frac{i}{\hbar}S} = e^{-\frac{i}{\hbar}S} (e^{\frac{i}{\hbar}S} \hat{p} + \frac{\partial S}{\partial x} e^{-\frac{i}{\hbar}S}) = \hat{p} + \frac{\partial S}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial x}$$

交換関係

$$[\hat{p}, e^{\frac{i}{\hbar}S}] = \hat{p} e^{\frac{i}{\hbar}S} - e^{\frac{i}{\hbar}S} \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar}S} - i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}S} \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}S} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar}S}$$

を使っています。そうすると、ハミルトニアン演算子は変数として x と $\hat{p} + \partial S / \partial x$ の 2 つを持つようになります。よって、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial S}{\partial t} \phi = \hat{H}(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial x}) \phi(x, t)$$

という形になります。これを $\hbar \rightarrow 0$ とすると、ハミルトニアン演算子にはもはや演算子の要素はなくなるので演算子ではなく

$$-\frac{\partial S}{\partial t} \phi(x, t) = H(x, \frac{\partial S}{\partial x}) \phi(x, t)$$

となり、方程式の中からプランク定数は消えます。式の中に量子力学での演算子がなく、左辺は S の時間微分、右辺は位置と S の位置の微分という形になっています。このように、シュレーディンガー方程式は少しいじる事でプランク定数を含まない形にでき、古典的な方程式に変更され、それはハミルトン・ヤコビ方程式と一致します（解析力学の「ハミルトン・ヤコビ方程式」参照）。