第 1 章

量子系の定常状態について

量子系の定常状態について私は長らくその定義を勘違いして覚えていた．ここでは量子力学をある程度学んだが，理解があやふやである，などの初学者向けに私と同じ轍を踏まぬように，量子系の定常状態について簡単にまとめておこう．

1.1 波動関数の絶対値が変化しないだけでは不十分!!

私のミスは恥ずかしながら表題の通りである．通常定常状態を想像すると，当然いつその系の状態を測定しても各点での相対存在確率 $\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ は一定であるはずである．そうでなければ，時間によってその点の存在確率が変化してしまいもはや定常と呼ぶにふさわしくないからである．と，ここまでは正しい推論なのであるが，だから逆に $\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ が一定であることをもって $|\Psi(t)\rangle$ が定常である．としたのが私のミスであった．実際には異なる 2 点の間の相対位相が一定でなければ，それは実験によって峻別できる状態であり，　従って異なる状態である．ここでは，ネットの有識者 (!?) に教わった事実等を用いて，量子系の定常状態を示す 3 つの命題が互いに同値であることを示す．なお，$\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ が時間変化しないが，変数分離されない場合について，実験的に時間変化することが確かめられる方法については，末尾にその証明を記したので確認されたい．

定常状態の定義

次の 3 命題は全て互いに同値である．これらを満たすとき $|\Psi(t)\rangle$ は定常状態である，と呼ばれる．

1. $|\Psi(t)\rangle$ がハミルトニアン $\hat{H}$ の固有状態，即ち $\hat{H}|\Psi(t)\rangle = E|\Psi(t)\rangle$ である．
2. $\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ が時間変化せず，かつ $\psi(\boldsymbol{r},t)$ が変数分離される．
3. 任意の (時間を含まない) 演算子 $\hat{O}$ に対して $\langle\Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle$ が時間変化しない．

$1 \Rightarrow 2$ の証明.

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle = E|\Psi(t)\rangle \tag{1.1}$$

とする．この式の両辺に左から $\langle \boldsymbol{r}|$ を作用させると,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = E\langle \boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = E\Psi(\boldsymbol{r},\, t) \tag{1.2}$$

が得られるので,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{E}{i\hbar}\Psi = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{E}{i\hbar}\right)\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = 0 \tag{1.3}$$

より,

$$\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = \varphi(\boldsymbol{r})e^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.4}$$

と変数分離された解になりそうである．　そこで，いま $\boldsymbol{r}$ と t の任意の関数を $\varphi(\boldsymbol{r},\, t)e^{\frac{E}{i\hbar}t}$ と表して,

$$\Psi(\boldsymbol{r},\, t) \equiv \varphi(\boldsymbol{r},\, t)e^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.5}$$

と置くと,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{E}{i\hbar}\Psi = \frac{\partial \varphi}{\partial t}e^{\frac{E}{i\hbar}t} + \frac{E}{i\hbar}\varphi e^{\frac{E}{i\hbar}t} - \frac{E}{i\hbar}\varphi e^{\frac{E}{i\hbar}t} = \frac{\partial \varphi}{\partial t}e^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.6}$$

となるので，式 (1.3) より,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}e^{\frac{E}{i\hbar}t} = 0 \tag{1.7}$$

でなければならない．これは,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \tag{1.8}$$

を意味するから,

$$\phi(\boldsymbol{r},\, t) = \phi(\boldsymbol{r}) \tag{1.9}$$

を意味する．従って，$\Psi(\boldsymbol{r},\, t)$ は,

$$\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = \varphi(\boldsymbol{r})e^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.10}$$

のように変数分離された形となる．このとき明らかに,

$$\Psi^*(\boldsymbol{r},\, t)\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = e^{-\frac{E}{i\hbar}t}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})e^{\frac{E}{i\hbar}t} = \varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.11}$$

より $\Psi^*(\boldsymbol{r},\, t)\Psi(\boldsymbol{r},\, t)$ は時間変化しないことが分かった． □

$1 \Rightarrow 3$ の証明．$1 \Rightarrow 2$ の証明で導いたように，$\Psi(\boldsymbol{r},\, t)$ は

$$\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = \varphi(\boldsymbol{r})e^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.12}$$

と表せるから,

$$
\begin{aligned}
|\Psi(t)\rangle &= \hat{1}|\Psi(t)\rangle & (1.13)\\
&= \int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle & (1.14)\\
&= \int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle\Psi(\boldsymbol{r},\, t) & (1.15)\\
&= \int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle e^{\frac{E}{i\hbar}t}\varphi(\boldsymbol{r}) & (1.16)\\
&= e^{\frac{E}{i\hbar}t}\int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle e^{\frac{E}{i\hbar}\cdot 0}\varphi(\boldsymbol{r}) & (1.17)\\
&= e^{\frac{E}{i\hbar}t}\int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle\Psi(\boldsymbol{r},\, 0) & (1.18)\\
&= e^{\frac{E}{i\hbar}t}\int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\Psi(0)\rangle & (1.19)\\
&= e^{\frac{E}{i\hbar}t}\hat{1}|\Psi(0)\rangle & (1.20)\\
&= e^{\frac{E}{i\hbar}t}|\Psi(0)\rangle & (1.21)
\end{aligned}
$$

だから，この共役は,

$$\langle\Psi(t)| = \langle\Psi(0)|e^{-\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.22}$$

である． 従って任意の (時間を含まない) 演算子 $\hat{O}$ に対して,

$$\langle\Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(0)|e^{-\frac{E}{i\hbar}t}\hat{O}e^{\frac{E}{i\hbar}t}|\Psi(0)\rangle = \langle\Psi(0)|e^{-\frac{E}{i\hbar}t}e^{\frac{E}{i\hbar}t}\hat{O}|\Psi(0)\rangle = \langle\Psi(0)|\hat{O}|\Psi(0)\rangle \tag{1.23}$$

より，$\langle\Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle$ が時間変化しないことが示せた． なお証明の途中で $e^{\frac{E}{i\hbar}t}$ と $\hat{O}$ の順序を入れ替えているのは，$\hat{O}$ が時間を含まないためである． □

$2 \Rightarrow 1$ の証明．示したいのはシュレディンガー表現で,

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = E\Psi(\boldsymbol{r},\, t) \tag{1.24}$$

である．いま $\Psi(\boldsymbol{r},\, t)$ が変数分離可能だから,

$$\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = T(t)\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.25}$$

と表せているものとしよう．すると，これをシュレディンガー表現のシュレディンガー方程式に代入することで,

$$i\hbar\varphi(\boldsymbol{r})\frac{dT(t)}{dt} = \hat{H}T(t)\varphi(\boldsymbol{r}) = T(t)\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.26}$$

が得られる． 但し，ハミルトニアンが時間を含まないので $T(t)$ と $\hat{H}$ が交換することを用いた． この式の両辺を $\Psi(\boldsymbol{r},\, t) = T(t)\varphi(\boldsymbol{r})$ で割ってやると,

$$\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\boldsymbol{r})}\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.27}$$

が得られるが，この式の左辺は t のみの関数であり，右辺は $\boldsymbol{r}$ のみの関数であるから両辺は定数でなければならない． この定数を E と置くと,

$$
\begin{aligned}
\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} &= E, & (1.28)\\
\frac{1}{\varphi(\boldsymbol{r})}\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) &= E & (1.29)
\end{aligned}
$$

より，

$$\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) = E\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.30}$$

であるから，

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{H}T(t)\varphi(\boldsymbol{r}) = T(t)\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) = T(t)E\varphi(\boldsymbol{r}) = ET(t)\varphi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.31}$$

が成り立つことが示せた．なお，式 (1.28) は簡単に解けて，

$$T(t) = Ce^{\frac{E}{i\hbar}t} \tag{1.32}$$

となる．□

$3 \Rightarrow 2$ の証明．$\hat{A} \stackrel{\text{def}}{=} |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|$ と置くと，任意の時間を含まない演算子 $\hat{O}$ に対して，$\langle\Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle$ が時間変化しないのだから，

$$\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t)|(|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t)|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = \langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle^*\langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.33}$$

より $\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)$ が時間変化しないことが示された．次に，$\hat{B} \stackrel{\text{def}}{=} |\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|$ と置くと，

$$\langle\Psi(t)|\hat{B}|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t)|(|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle^*\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle = |\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|^2 \tag{1.34}$$

であるが，いま状態 $|\Psi(t)\rangle$ が規格化されているものとすると，

$$\langle\Psi(0)|\hat{B}|\Psi(0)\rangle = \langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle = |\langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle|^2 = 1 \tag{1.35}$$

が成り立つ．ここで $\hat{B} = |\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|$ は時間を含まない演算子だから，$\langle\Psi(t)|\hat{B}|\Psi(t)\rangle$ は時間変化しないから，$\langle\Psi(0)|\hat{B}|\Psi(0)\rangle$ と等しいはずである．従って，

$$|\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|^2 = |\langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle|^2 = 1 \tag{1.36}$$

が成り立つので，$\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle$ は，大きさが 1 の複素数となるので，これを，

$$\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle = e^{\theta(t)i} \tag{1.37}$$

と置くことができる．すると，

$$\begin{aligned}
&\Big\| |\Psi(t)\rangle - \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|\Psi(0)\rangle \Big\|^2 && (1.38)\\
&= \Big\langle \langle\Psi(t)| - \langle\Psi(0)|\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle \;\Big|\; |\Psi(t)\rangle - \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|\Psi(0)\rangle \Big\rangle && (1.39)\\
&= \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle - \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle - \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle + \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|\Psi(0)\rangle && (1.40)\\
&= \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle - \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle^*\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle - \cancel{\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle} + \cancel{\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle} && (1.41)\\
&= 1 - e^{-\theta(t)i}e^{\theta(t)i} = 0 && (1.42)
\end{aligned}$$

となるので，解は

$$|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|\Psi(0)\rangle = e^{\theta(t)i}|\Psi(0)\rangle \tag{1.43}$$

となることが示せた．　これは明らかに変数分離解である．□

1.2　変数分離されないときに実験的に状態の時間変化を確かめる方法

位置 $\boldsymbol{r}$ と時刻 t が変数分離されない波動関数の例として,

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.44}$$

を考える．指数部の肩に乗っている関数 θ が時刻 t だけの関数でなく，$\boldsymbol{r}$ の関数にもなっているのでこの関数は全体として変数分離されていない．しかし，その確率 (密度) を求めてみると,

$$\psi(\boldsymbol{r}, t)^*\psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{-\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})e^{\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi(\boldsymbol{r}) = \varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.45}$$

より各点での確率は時間変化しないことがわかる．今から示したいのは，このように各点での確率が時間変化しないにもかかわらず，この波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ に対応する状態 $|\Psi(t)\rangle$ がある適当な物理量を測定した場合に，時間変化することである．

まずあらかじめ $|\Psi(t)\rangle$ をこの波動関数を用いて表しておこう．

$$\langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = \psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{1.46}$$

だから，この両辺に $|\boldsymbol{r}\rangle$ を掛けて和をとると,

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{1}|\Psi(t)\rangle = \int d^3x|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\Psi(t)\rangle = \int d^3x\psi(\boldsymbol{r}, t)|\boldsymbol{r}\rangle = \int d^3xe^{\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r}\rangle \tag{1.47}$$

が得られるから，特に $\langle\Psi(0)|$ は,

$$\langle\Psi(0)| = (|\Psi(0)\rangle)^\dagger = \int d^3x\langle\boldsymbol{r}|\varphi^*(\boldsymbol{r})e^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i} \tag{1.48}$$

となる．従って，これらの内積をとると,

$$\begin{aligned}
\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle &= \int d^3x\langle\boldsymbol{r}|\varphi^*(\boldsymbol{r})e^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i}\int d^3xe^{\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r}\rangle & (1.49)\\
&= \int d^3x\int d^3x'\varphi^*(\boldsymbol{r})e^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i}e^{\theta(\boldsymbol{r}', t)i}\varphi(\boldsymbol{r}')\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle & (1.50)\\
&= \int d^3x\int d^3x'e^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i+\theta(\boldsymbol{r}', t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') & (1.51)\\
&= \int d^3xe^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i+\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) & (1.52)
\end{aligned}$$

ここで最初の状態と変わったかどうかを測定する演算子として $\hat{A} \overset{\text{def}}{=} |\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|$ を導入しよう．この演算子の期待値を求めると,

$$\begin{aligned}
\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle &= \langle\Psi(t)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle & (1.53)\\
&= \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle^*\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle & (1.54)\\
&= \left(\int d^3xe^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i+\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right)^*\left(\int d^3xe^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i+\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right) & (1.55)\\
&= \left(\int d^3xe^{\theta(\boldsymbol{r}, 0)i-\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right)\left(\int d^3xe^{-\theta(\boldsymbol{r}, 0)i+\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right) & (1.56)\\
&= \int d^3x\int d^3x'e^{\theta(\boldsymbol{r}, 0)i-\theta(\boldsymbol{r}, t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})e^{-\theta(\boldsymbol{r}', 0)i+\theta(\boldsymbol{r}', t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}') & (1.57)\\
&= \int d^3x\int d^3x'e^{\theta(\boldsymbol{r}, 0)i-\theta(\boldsymbol{r}', 0)i-\theta(\boldsymbol{r}, t)i+\theta(\boldsymbol{r}', t)i}\varphi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\varphi^*(\boldsymbol{r}')\varphi(\boldsymbol{r}') & (1.58)
\end{aligned}$$

式がごちゃごちゃして見づらいが，最後の式は指数部が残り，一般には時間変化してしまう．従って，何度も同じ状態 $|\Psi(t)\rangle$ を用意して，異なる時間間隔をあけて物理量 $|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|$ を測定すれば，その期待値は経過時間によって変化することが確かめられる．つまりこれは定常と呼ぶにはふさわしくない状態であることが分かった．