科　目　名	学年	番号	学　籍　番　号	氏　　　名
量子力学 I　第 3 回	2			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。　　　　**授業時間外の学習時間：＿＿時間＿＿分**

このプリントでは，穴埋めの答が後の方で平気で書かれていることが多い。例えば，[(b)]には「固有値」が入るのだが，後の方で「固有値」がたくさんでてくる。これを全て[(b) 再出]とすると非常に読みにくいので，そうするのは避けた。

---

[1] 「詳解　量子化学の基礎」の 1 章の 1.6 節〜1.8 節（12 頁〜14 頁）を読みなさい。

[2] 数学　演算子 $\hat{F}$ がある関数 φ に作用したもの $\hat{F}\varphi$ は，元の関数 φ とは全く異なったものになるのが一般的である。しかし，ある特別な関数 ψ_i について，

$$\hat{F}\psi_i \quad = \quad f_i\psi_i \qquad \text{ただし}, i = 1, 2, \cdots \tag{1}$$

を満たすことがある。ここで f_i は定数である。このとき，ψ_i を演算子 $\hat{F}$ の[(a)]といい，f_i を[(b)]という。また，(1) 式の形になっている方程式を[(c)]とよぶ。

[3] ある状態 ψ_i で古典物理量 F を測定すると，演算子 $\hat{F}$ の固有値 f_i が測定値として得られた場合，この状態 ψ_i は演算子 $\hat{F}$ の固有関数になっている。この状態を[(d)]という。

[4] 時間に依存しない Schrödinger の波動方程式：

$$\hat{H}\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \quad \text{ただし}, i = 1, 2, \cdots \tag{2}$$

もハミルトニアン $\hat{H}$ の固有方程式である。ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値 E_i を[(e)]，固有状態 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ を[(f)]とよぶ。

[5] 古典物理量の演算子 $\hat{F}$ は**Hermite 演算子**（エルミートえんざんし）である。古典物理量の演算子に**Hermite 性**（エルミートせい）を要請する理由は，次の 2 点にある。

- Hermite 演算子の固有値は[(g)]である。
- Hermite 演算子の異なった固有値に対応する固有関数は[(h)]する。

関数が[(h) 再出]するとは，2 つの波動関数の積を積分した結果が 0 になることをいう。

[6] 数学　2 つの演算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ が任意の関数 $\psi(\boldsymbol{r}, t)$, $\phi(\boldsymbol{r}, t)$ に対して，

$$\left(\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\hat{A}\phi(\boldsymbol{r}, t)\mathrm{d}^3r\right)^* = \int \phi^*(\boldsymbol{r}, t)\hat{B}\psi(\boldsymbol{r}, t)\mathrm{d}^3r \tag{3}$$

を満たすとき，「$\hat{B}$ は $\hat{A}$ の[(i)]である」と言い，$\hat{B} = \hat{A}^\dagger$ と書く（† は[(j)]と読む)。とくに，$\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ とき，$\hat{A}$ を[(k)]という。

[7] $\boxed{\text{数学}}$ 部分積分の公式について考える。これには，関数 $f(x)$ と $g(x)$ の積 $f(x)g(x)$ の微分をとることから始めるのがよい。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big(f(x)g(x)\Big) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x)\cdot g(x) + \boxed{\quad (\ell) \quad} \tag{4}$$

$f(x)$ の微分を $\dfrac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}$ と書くのは少し面倒だから，慣例に従い $f'(x)$ と書けば，

$$\Big(f(x)g(x)\Big)' = \boxed{\quad (\mathrm{m}) \quad} + f(x)g'(x) \tag{5}$$

と，より平易に書ける。この両辺を $a \le x \le b$ で積分をすると，

$$\Big[f(x)g(x)\Big]_a^b = \int_a^b f'(x)g(x)\mathrm{d}x + \int_a^b f(x)g'(x)\mathrm{d}x \tag{6}$$

を得る。普通はこれを次のように移項して，部分積分の公式とする。

$$\int_a^b f(x)g'(x)\mathrm{d}x = \Big[f(x)g(x)\Big]_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)\mathrm{d}x \qquad \text{部分積分の公式（一般）} \tag{7}$$

物理の計算では，$f(a) = f(b) = 0$ と $g(a) = g(b) = 0$ となることが多い。この場合，上式の $\Big[f(x)g(x)\Big]_a^b$ はゼロとなるから，

$$\int f(x)g'(x)\mathrm{d}x = \boxed{\quad (\mathrm{n}) \quad} \qquad \text{部分積分の公式（物理版）} \tag{8}$$

を得る。これが，部分積分の公式（物理版）である。これは,「微分を反対にしてマイナスをつけるだけ」であるから，憶えやすい。

$f(a) = f(b) = 0$ と $g(a) = g(b) = 0$ としたことについて考える。より具体的には，$a = -\infty$ と $b = \infty$ とし，任意の関数 $f(x)$，$g(x)$ が波動関数である場合を考えると理解しやすいだろう。任意の関数 $f(x)$，$g(x)$ が波動関数である場合，$x = \pm\infty$ で $f(x)$ や $g(x)$ はゼロとなる。というのも，波動関数の絶対値の二乗は粒子の $\boxed{\quad (\mathrm{o}) \quad}$ を表すから，$x = \pm\infty$ で波動関数の二乗はゼロでなければならない。これよりただちに，$x = \pm\infty$ で波動関数そのものもゼロにならなくてはならない。よって，波動関数の積分を考える場合，上式を部分積分の公式として用いてよい。以上のような近似を,「$\boxed{\quad (\mathrm{p}) \quad}$ を無視する」という。物理では，こういう状況を考えて問題を解くことが多い。

[8] Hermite 演算子の定義として，以下の 2 つの表現がある（もちろん，もっとある）。これが等価であることを示せ（両式の右辺が等しいことを示せ）。

(i) $\displaystyle\int \phi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}x = \left(\int \psi^* \hat{A}\phi \mathrm{d}x\right)^*$ 　問題 [6] で示した定義から変数 t を消去し，座標 $\boldsymbol{r}$ を x だけにした

(ii) $\displaystyle\int \phi^* \hat{A}\psi \, \mathrm{d}x = \int \Big(\hat{A}\phi\Big)^* \psi \, \mathrm{d}x$ 　問題 [9] で利用する

[9] $\boxed{\text{数学}}$ Hermite 演算子とは，任意の関数 $\psi(x)$，$\phi(x)$ に対して次の関係が成り立つ演算子である。

$$\int \phi^* \hat{A}\psi \,\mathrm{d}x \quad = \quad \int (\hat{A}\phi)^* \psi \,\mathrm{d}x \tag{9}$$

運動量演算子：$\hat{p} = -i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ が Hermite 演算子であることを証明せよ。ただし，x の積分範囲は $a \leq x \leq b$ とし，$\psi(a) = \psi(b) = 0$，$\phi(a) = \phi(b) = 0$ とする。

$\boxed{\text{解答}}$

$$\begin{aligned}
(9)\ \text{式の左辺} &= \int_a^b \phi^* \left(-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi \,\mathrm{d}x && (9)\ \text{式の左辺に}\ A = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ \text{を代入した} \\
&= \boxed{\quad (\mathrm{q})\ \text{文字式} \quad} \int_a^b \phi^* \left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x && \text{定数項は積分の前に出した} \\
&= i\hbar \int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi^*}{\mathrm{d}x}\right)\psi \,\mathrm{d}x && \text{部分積分した}
\end{aligned}$$

ところで, ϕ の複素共役をとってから微分するのと,

ϕ を微分してから複素共役をとるのは同じ結果となるから,

$$\begin{aligned}
&= i\hbar \int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^{\boxed{(\mathrm{r})\ \text{記号}}} \psi \,\mathrm{d}x \\
&= (-i)^*\hbar \int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^* \psi \,\mathrm{d}x && i\ \text{を無理やり}\ (-i)^*\ \text{と書いた} \\
&= \int_a^b \left(\boxed{\quad (\mathrm{s})\ \text{文字式} \quad}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^* \psi \,\mathrm{d}x && \text{上式の}\ (-i)^*\hbar\ \text{を積分内の}\ (\quad)^*\ \text{の中に入れた}
\end{aligned} \tag{10}$$

最後の式は，Hermite 演算子の定義に合致しているから（(9) 式の右辺に等しいから），$\hat{p} = -i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ は Hermite 演算子である。

[10] 問題 [9] と同じように計算し，演算子：$\hat{A} = -\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ が Hermite 演算子でないことを証明せよ。ただし，x の積分範囲は $a \leq x \leq b$ とし，$\psi(a) = \psi(b) = 0$，$\phi(a) = \phi(b) = 0$ とする。

[11] Hamiltonian：$\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + U(x)$ が Hermite 演算子であることを証明せよ。ただし，x の積分範囲は $a \leq x \leq b$ とし，$\psi(a) = \psi(b) = 0$，$\phi(a) = \phi(b) = 0$ とする。

解答

[1]　なし

[2]　(a)：固有関数　(b)：固有値　(c)：固有方程式

[3]　(d)：固有状態

[4]　(e)：エネルギー固有値　(f)：エネルギー固有状態

[5]　(g)：実数　(h)：直交

[6]　(i)：Hermite（エルミート）共役　(j)：ダガー　(k)：Hermite（エルミート）演算子

[7]　(ℓ)：$f(x)\cdot\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}g(x)$　(m)：$f'(x)g(x)$　(n)：$-\int f'(x)g(x)\mathrm{d}x$　(o)：存在確率　(p)：表面項

[8]　簡単すぎるが，....

$$\underbrace{\left(\int\psi^*\hat{A}\phi\mathrm{d}x\right)^*}_{\text{(i) 式の右辺}}=\int\left(\psi^*\hat{A}\phi\right)^*\mathrm{d}x \qquad \text{複素共役を積分記号の中に入れた}$$

$$=\int(\psi^*)^*\left(\hat{A}\phi\right)^*\mathrm{d}x \qquad \text{複素共役を分けた：}(a\times b)^*=a^*\times b^*$$

$$=\int\psi\left(\hat{A}\phi\right)^*\mathrm{d}x \qquad \text{複素共役の複素共役はもとにもどえる：}(a^*)^*=a$$

$$=\underbrace{\int\left(\hat{A}\phi\right)^*\psi\mathrm{d}x}_{\text{(ii) 式の右辺}} \qquad \text{被積分関数の積の順序を入れ替えた}$$

[9]　(q)：$-i\hbar$　(r)：$*$　(s)：$-i\hbar$

[10]

$$\text{(9) 式の左辺}=\int_a^b\phi^*\left(-\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi\,\mathrm{d}x \qquad \text{(9) 式の左辺に }A=-\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\text{ を代入した}$$

$$=-\hbar\int_a^b\phi^*\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x \qquad \text{定数項は積分の前に出した}$$

$$=\hbar\int_a^b\left(\frac{\mathrm{d}\phi^*}{\mathrm{d}x}\right)\psi\,\mathrm{d}x \qquad \text{部分積分した}$$

ϕの複素共役をとってから微分するのと，ϕを微分してから複素共役をとるのは同じ結果となるから，

$$=\hbar\int_a^b\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^*\psi\,\mathrm{d}x$$

$$=\int_a^b\left(\hbar\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^*\psi\,\mathrm{d}x \qquad \text{上式の}\hbar\text{を積分内の}(\quad)^*\text{の中に入れた}$$

最後の式は，Hermite 演算子の定義に合致していないから $\hat{A}=-\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ は Hermite 演算子ではない。なお，この例のように $\hat{A}^\dagger=-\hat{A}$ の関係にある場合は**反**(はん)**エルミート**とよぶ。

[11]　ポテンシャルエネルギー項 $U(x)$ が Hermite 演算子であることは自明であるから省略する。$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ が Hermite 演算子であることは，部分積分を 2 回行えば証明できる。

$$
\begin{aligned}
\int_a^b \phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\psi\,\mathrm{d}x &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \phi^*\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x && \text{定数項を前に出し, 2 階微分をくだいた} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \phi^*\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\cdot\right)\mathrm{d}x && \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} =: \varphi \text{ とおいた} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi^*}{\mathrm{d}x}\right)\varphi\,\mathrm{d}x && \text{部分積分をした} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^*\varphi\,\mathrm{d}x && {*}\text{ を括弧の外に出した（運動量演算子の問題を参照）} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^*\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x && \varphi \text{ をもどした} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \varphi\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x && \text{あらためて } \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^* = \varphi \text{ とおいた} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right)\psi\,\mathrm{d}x && \text{部分積分した} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)^*\right)\psi\ \mathrm{d}x && \varphi \text{ をもどした} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}\right)^*\psi\ \mathrm{d}x && \text{整理した} \\
&= \int_a^b \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}\right)^*\psi\ \mathrm{d}x && \text{定数項も括弧に入れた}
\end{aligned} \tag{11}
$$

最後の式は，Hermite 演算子の定義に合致しているから Hamiltonian は Hermite 演算子である。

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ **記述欄**