2.4　演算子（操作）の行列表示

任意の関数 $f(x)$ は偶関数と奇関数の和として表すことができる。

$$f(x) = af_e(x) + bf_o(x)$$

この関数に対する パリティ P の操作は次のように表すことができる。

$$Pf(x) = af_e(x) - bf_o(x)$$

任意の関数に対するこの操作を以下のように、関数に対し、それを固有関数で展開した係数から成り立つ列ベクトルに対応させることができる。また、演算子の関数に対する操作を係数ベクトルに対する変換ととらえ直すえば、対称操作は行列に対応する。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix}: \quad f(x) \Longleftrightarrow \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad P \Longleftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

このように、関数を列ベクトルに対応させることによって、演算子を行列として表すことを演算子の表示という。行列の次元を、表示の次元、また展開に用いた関数を基底関数という。

量子力学に表れる任意の演算子についても行列表示することができる。例えば波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ をある規格直交関数列を用いて次のように表したとする。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_\mu \phi_\mu(\mathbf{r})$$

係数列 $\{c_\mu\}$ を決めることは関数が決まることを意味すると考えれば、関数 $\psi(\mathbf{r})$ に係数列からなる行ベクトルを対応させることができる。演算子 O を作用させた結果も次のように展開することができる。

$$O\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} d_\mu \phi_\mu(\mathbf{r})$$

これら係数列 $\{c_\mu\}$ と $\{d_\mu\}$ との間の変換行列を 演算子 O に対応させることができる。これを、一般に演算子の行列表示と呼び、その行列要素は次のように与えられる。

$$d_\mu = \sum_{\nu} O_{\mu\nu} c_\nu, \quad O_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \phi_\mu(\mathbf{r})^* O \phi_\mu(\mathbf{r})$$

物理量に対応するエルミット演算子に対応する行列はエルミット行列になる。

2.4.1　bra ベクトルと ket ベクトル

量子力学の状態は、座標の関数として表したり、列ベクトルとして表したりと、その表示の方法には任意性がある。そこで、状態をもう少し抽象的に考え、具体的な表示のしかたに触れずに次のような記号で表すことがある。

$$|\alpha\rangle, \quad \langle\beta|$$

これを Dirac のブラとケットと呼ぶ。最初の記号がケット (ket) ベクトルで、波動関数を表示したときの列ベクトルに対応する。２番目の記号はブラ (bra) ベクトルで、列ベクトルのエルミット共役、つまり列ベクトルの各要素の複素共役をとり、行ベクトルにしたものである。この記号を用いて、波動関数 $\phi_a(x)$ と $\phi_b(x)$ との内積、つまりこれらのそれぞれに対応する列ベクトルと行ベクトルとの間の内積は次のように表される。

$$\langle b|\, a\rangle = \int \mathrm{d}x \phi_b^*(x)\phi_a(x) = \sum_\mu b_\mu^* a_\mu$$

同様に、ある演算子 O の期待値もそれぞれの表示で次のように表される。

$$\langle b|\, O\, |a\rangle = \int \mathrm{d}x \phi_b^*(x)\phi_a(x) = \sum_{\mu\nu} b_\mu^* O_{\mu\nu} a_\nu$$

2.5　ユニタリー演算子とユニタリー行列

量子力学の波動関数に対する対称操作を表す演算子は、波動関数の絶対値の２乗の積分値（ノルムと呼ぶ）を保存する必要がある。これは、波動関数が確率の意味をもつことによる。ある波動関数 $f(x)$ が対称演算子 U の作用によって、関数 $g(x)$ に変換されたとする。つまり、

$$g(x) = Uf(x)$$

が成り立つ。変換の前後で関数の絶対値が保存するということは、次の式が成り立つことを意味する。

$$\int |g(x)|^2 \mathrm{d}x = \int [Uf(x)]^* Uf(x)\mathrm{d}x = \int f(x)^* U^\dagger Uf(x)\mathrm{d}x = \int |f(x)|^2 \mathrm{d}x$$

ここで、$U^\dagger$ は、U のエルミット共役演算子を表す．つまり、U は次の関係を満たす必要がある。

$$U^\dagger U = 1 \tag{15}$$

一般に式 (15) を満たす演算子を**ユニタリー演算子**と呼ぶ。波動関数に作用する対称操作の演算子はユニタリー演算子でなくてはならない。これを適当な関数を用いて、行列表示したものはユニタリー行列と呼ぶ。ユニタリー行列も行列の積の意味において、(15) の関係を満たす。

ユニタリ演算子の固有値問題を考えみよう。

$$U\phi(x) = \lambda\phi(x)$$

この固有はすべて絶対値が 1 であることが示せる。次のように、ユニタリ演算子が関数のノルムを保存することからである。

$$\int [U\phi(x)]^* U\phi(x)\mathrm{d}x = |\lambda|^2 \int |\phi(x)|^2 \mathrm{d}x = \int |\phi(x)|^2 \mathrm{d}x$$

つまり、$|\lambda|^2 = 1$ が成り立つ。したがって、ユニタリ演算子の固有値は次のように位相を用いて表すことができる。

$$U\phi_\alpha(x) = \mathrm{e}^{i\alpha}\phi_\alpha(x)$$

固有関数は、逆行列 $U^\dagger$ の固有関数でもあり、その固有値は元の行列の固有値の複素共役、つまり $\mathrm{e}^{-i\alpha}$ である。ユニタリ演算子を行列表示したものはユニタリ行列になる。

2.6　固有関数の直交性

パリティ操作に関係する積分について、積分変数の変換を利用し、一般に次の関係が成り立つことがわかる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x g(x) P f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x g(x) f(-x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x' g(-x') f(x') = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x (Pg)(x) f(x)$$

これを利用して、よく知られた偶関数と奇関数の積の積分はゼロであることを次のように示すことができる。つまり、次の関係が成り立つためには、積分値はゼロでなくてはならない。

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x f_o(x) f_e(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x f_e(x) P P f_o(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x (P f_o)(x)(P f_e)(x) \\ &= -\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x f_o(x) f_e(x)\end{aligned}$$

つまり、互いに直交する。偶関数、奇関数はパリティ操作の固有関数である。この固有関数の直交性は、パリティの演算子特有の性質ではなく、ユニタリ演算子について一般に成り立つことを以下に示す。

2.6.1　ユニタリ演算子の固有関数

エルミット演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交することが知られている。ユニタリ演算子についても、異なる固有値をもつ固有関数も互いに直交することを以下に示す。ある異なるユニタリ演算子に対して 2 つの異なる固有値 λ_1, λ_2 に対応する固有状態を考えてみよう。

$$U\phi_1(\mathbf{r}) = \lambda_1 \phi_1(\mathbf{r}), \quad U\phi_2(\mathbf{r}) = \lambda_2 \phi_2(\mathbf{r})$$

ここで、これらの固有状態を用いた次のような行列要素を考えると、$\phi_1(\mathbf{r})$ が固有状態であることを利用してこの値は次のように表すことができる。

$$U_{21} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \phi_2^*(\mathbf{r})[U\phi_1(\mathbf{r})] = \lambda_1 \int \mathrm{d}\mathbf{r} \phi_2^*(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r})$$

一方、同じ積分値は共役演算子を用いて次のように値を求めることができる。

$$U_{21} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} [U^\dagger \phi_2(\mathbf{r})]^* \phi_1(\mathbf{r}) = \lambda_2 \int \mathrm{d}\mathbf{r} \phi_2^*(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r})$$

ただし、$U^\dagger \phi_2(\mathbf{r}) = \lambda_2^* \phi_2(\mathbf{r})$ が成り立つことを利用した。得られた 2 つの値が互いに等しいための条件から内積がゼロとなり、固有関数の直交性が導かれる。

2.6.2　固有値問題の簡略化

ハミルトニアンの行列表示を用いれば、シュレディンガー方程式を解いて固有値を求めることと、対応するハミルトニアン行列の固有値問題を解くことは等価である。ここでは、

系の対称性を利用することによって**行列の対角化**の問題がどのように簡単化できるかについて述べる。

パリティの対称性がある場合の固有値問題についてまず考えて見よう。固有関数の直交性についての説明から、偶関数 $\phi_e(x)$ と奇関数 $\phi_o(x)$ が関係する次の積分がゼロになることがわかる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \phi_o^* H \phi_e(x) = 0$$

次の関係が成り立つことからわかるように、ハミルトニアンを作用させた $H\phi_e(x)$ も偶関数のままである。上の結果は、偶関数と奇関数が互いに直交することから導かれる。

$$P[H\phi_e(x)] = PHP^{-1}[P\phi_e(x)] = +[H\phi_e(x)]$$

つまり、異なる対称性をもつ波動関数の間の行列要素はゼロであることがわかる。これは、一般に成り立つことである。基底関数を、偶関数、奇関数毎に並べ替えることによって、ハミルトニアンの行列が次のように部分的に対角化できることを、この結果は意味する。

$$\begin{pmatrix} H_{ee} & 0 \\ 0 & H_{oo} \end{pmatrix} \tag{16}$$

つまり、偶関数と奇関数の両方が関係する行列の非対角要素は自動的にゼロとなり、固有値問題が少し簡略化される。

より一般的にこの問題を考えるために、2つの互いに交換する演算子 H と U の固有値と固有状態について考えてみよう。具体的な問題にするために、一方はハミルトニアン (H) を表し、他方は対称操作に関係するユニタリ演算子 (U) を表すものと考えよう。H と U は互いに交換し、$[U, H] = 0$ が成り立つものとする。

まず、U に関する固有値 α に対応する固有状態は次の式を満たす。

$$U|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

この状態 $|\alpha\rangle$ にハミルトニアン H を作用させて得られる状態 $H|\alpha\rangle$ も、U に関して同じ固有値をもつ固有状態となることがわかる。交換関係が成り立つことを利用すれば、実際に U を作用させると同じ固有値 α をもつ次の固有値方程式が成り立つことがわかる。

$$U[H|\alpha\rangle] = HU|\alpha\rangle = \alpha[H|\alpha\rangle]$$

したがって、固有状態の直交性から、行列要素に関する次の結果が得られる。

$$\langle\beta| H |\alpha\rangle = 0, \quad \alpha \neq \beta$$

U に関する異なる固有値 α_1, α_2 をもつの状態について、ハミルトニアン H の行列要素について次の関係が成り立つことからも、同じ結果を導くことができる。

$$\langle\alpha_1\gamma| [U, H] |\alpha_2\delta\rangle = (\alpha_1 - \alpha_2) \langle\alpha_1\gamma| H |\alpha_2\delta\rangle = 0$$

したがって、パリティの場合と同様にあらかじめ状態を、対称操作 U の固有状態として分類しておけば、その固有値の違いによってハミルトニアン行列を、(16) のように部分的

に対角化することができる。各小行列毎に個別に問題解けばよいことになるので、最初の問題を簡略化できる。

一般に、演算子 A と B が互いに交換する場合、A の固有状態に B を作用させてもその固有値を変化させることはない。同様に、B に関する固有状態に A を作用させてもその固有値を変化させることはない。したがって、互いに交換する演算子については、それらについて同時に固有関数となるような状態を定義することが可能である。つまり次の関係、

$$A\,|\alpha\beta\rangle = \alpha\,|\alpha\beta\rangle\,, \quad B\,|\alpha\beta\rangle = \beta\,|\alpha\beta\rangle$$

を満たすような状態が定義できる。

いま述べてきたことからわかるように、固有値問題を簡略化するには、ハミルトニアンと交換するできるだけ多くの対称性を利用し、状態をあらかじめ分類することである。ただし、対称性は互いに交換するものでなくてはならない。

2.7 対称性と保存則

波動関数の時間発展は次の方程式によって記述される。

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

したがって、ある微小時間 δt 経過後の状態の変化は次のように与えれる。

$$\psi(x,t+\delta t) \simeq \psi(x,t) - i\frac{\delta t}{\hbar}H\psi(x,t)$$

ここで、波動関数 $\psi(x,t)$ がある対称操作 U に関して固有値 α をもつ固有関数であったと考えてみよう。つまり、$U\psi(x,t) = \alpha\psi(x,t)$ が成り立つものとする。すでに説明したように、ハミルトニアンを作用させても固有状態が変化することはないので、以下に示すように、状態は δt 時間後も同じ固有値の固有関数であり続ける。

$$\begin{aligned} U\psi(x,t+\delta t) &\simeq U\psi(x,t) - i\frac{\delta t}{\hbar}UH\psi(x,t) = \alpha\psi(x,t) - i\frac{\delta t}{\hbar}HU\psi(x,t) \\ &= \alpha\psi(x,t+\delta t) \end{aligned}$$

つまり、この固有値 α の値は時間について保存される。状態が、いろいろな固有値をもつ固有状態の重ね合わせでできている場合、つまり、次のように与えられる場合も、

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n\psi_n(x,t), \quad U\psi_n(x,t) = \alpha_n\psi_n(x,t)$$

その平均値は時間に依存性せず一定の値に保たれることがわかる。

$$\langle A\rangle(t) = \sum_n |c_n|^2 \int \mathrm{d}x\psi_n^*(x,t)A\psi_n(x,t) = \sum_n |c_n|^2\alpha_n$$