演算子と観測量

operator and observable

1　なぜ観測量を演算子で表すのか

この講義の中心的な問いは、測定できる量を、なぜ単なる数ではなく演算子として置くのかである。波動関数は、電子の状態を表す。状態だけを見ても、位置、運動量、エネルギーの値が直接書いてあるわけではない。測定したい量を取り出すには、その量に対応する作用を波動関数へ与える必要がある。この作用が演算子である。たとえば、一粒子の位置は

$$x\ [\mathrm{m};\ L]$$

であり、位置に対応する演算子は関数に x を掛ける作用として読める。

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$$

一方、運動量は波の振動の細かさに関係する。そのため、位置での微分を含む演算子で表す。

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}, \qquad \hat{p}_x\ [\mathrm{kg\,m/s};\ MLT^{-1}]$$

→ 講義 波動関数と確率解釈 lecture chemistry theoretical
https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/波動関数と確率解釈-講義/

2　直感的な説明

演算子は、波動関数から特定の情報を読み出す装置だと考えるとよい。
位置を知りたいときは、場所ごとの重みを掛けて平均する。運動量を知りたいときは、波がどれだけ急に変化しているかを見るため、微分を使う。エネルギーを知りたいときは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを足し合わせたハミルトニアンを使う。
つまり、測定したい量が違えば、波動関数へ作用させる演算子も違う。

3　期待値

expectation value

状態が ψ で、観測量に対応する演算子が $\hat{A}$ のとき、平均的な測定値は次で与える。

$$\langle A\rangle = \frac{\langle\psi \mid \hat{A} \mid \psi\rangle}{\langle\psi \mid \psi\rangle}$$

ψ が規格化されていれば、

$$\langle\psi \mid \psi\rangle = 1$$

なので、

$$\langle A\rangle = \langle\psi \mid \hat{A} \mid \psi\rangle$$

となる。
一粒子の位置の期待値なら、

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x)\, dx, \qquad \langle x\rangle\ [\mathrm{m};\ L]$$

である。この式は、$|\psi(x)|^2$ を確率密度として、位置 x の重み付き平均を取っている。

4 なぜHermitian演算子が必要なのか

測定値は実数として得られる。そのため、観測量に対応する演算子は、期待値が実数になる性質を持つ必要がある。

この性質を有限次元の行列で書けば、Hermitian行列の条件

$$A^\dagger = A$$

である。複素内積では、内積の片側に複素共役が入るため、実数の場合より向きに注意する。

→ 講義 **複素内積とユニタリ行列** lecture math linear-algebra
https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/複素内積とユニタリ行列-講義/

Hermitian演算子なら、規格化された ψ に対して

$$\langle \psi \mid \hat{A} \mid \psi\rangle$$

は実数になる。この事実により、期待値を測定できる量として読める。

5 固有値と測定値

演算子 $\hat{A}$ が

$$\hat{A}\phi = a\phi$$

を満たすとき、ϕ は固有関数、a は固有値である。

量子化学では、この式を「状態 ϕ では、観測量 A が定まった値 a を持つ」と読む。特に、ハミルトニアンについて

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

なら、ψ はエネルギー固有状態であり、E はエネルギー固有値である。

→ 講義 **固有値と固有ベクトル** lecture math linear-algebra
https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/

6 何が変わり、何が保たれるか

観測量を変えると、対応する演算子が変わる。位置を測るなら $\hat{x}$、運動量を測るなら $\hat{p}_x$、エネルギーを測るなら $\hat{H}$ を使う。

一方で、状態を表す波動関数と、内積を使って期待値を取る構造は保たれる。

Hermitian演算子という条件は、測定値が実数であることを保つための条件である。また、異なる固有値に属する固有関数は、適切な条件の下で直交する。この直交性が、波動関数を基底で展開する考えにつながる。

7 見分け方

演算子が出たら、まず何を測る量かを確認する。

$$\hat{x} \quad \text{なら位置,} \qquad \hat{p}_x \quad \text{なら運動量,} \qquad \hat{H} \quad \text{ならエネルギー}$$

平均を求めるなら期待値を使う。

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi \mid \hat{A} | \, \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle}$$

定まった測定値を持つ状態を探すなら、固有値問題を解く。

$$\hat{A}\phi = a\phi$$

8 一言でいうと

観測量は、波動関数から測定可能な量を取り出すために演算子として表す。Hermitian演算子は期待値と固有値を実数にし、固有値問題は定まった測定値を持つ状態を選ぶ。

9 演習リンク

→ 問題演習 量子化学標準演習 exercise chemistry theoretical
https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学標準演習-問題演習/

10 関連リンク

→ 講義 量子化学ポータル lecture chemistry theoretical
https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学ポータル-講義/

→ 講義 量子化学の入口 lecture chemistry theoretical
https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学の入口-講義/

→ 講義 波動関数と確率解釈 lecture chemistry theoretical
https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/波動関数と確率解釈-講義/

→ 講義 シュレーディンガー方程式の基本 lecture chemistry theoretical
https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/シュレーディンガー方程式の基本-講義/

→ 講義 複素内積とユニタリ行列 lecture math linear-algebra
https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/複素内積とユニタリ行列-講義/

→ 講義 固有値と固有ベクトル lecture math linear-algebra
https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/